



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
FACULTE DES SCIENCES
FORMATION DOCTORALE EN PHYSIQUE



DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
Laboratoire de Physique Nucléaire et de Physique de l'Environnement

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT DE PHYSIQUE

Option : Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée

MISE EN EVIDENCE DES ELEMENTS POLLUANTS DE L'AIR
ATMOSPHERIQUE ET DES EAUX USEES INDUSTRIELLES A
ANTANANARIVO ET ANALYSE D'UNE PLANTE FORESTIERE DE LA
CÔTE EST DE MADAGASCAR.

présentée par

RASOAZANANY Elise Octavie

devant la commission d'examen composée de

<i>Président :</i>	M. RAKOTOMAHANINA RALAISSOA Emile	Professeur titulaire
<i>Rapporteurs :</i>	M. RATIARISON Adolphe	Professeur
	M. RAFATRO Herintsoa	Professeur
<i>Examineur :</i>	M. RASOLOMANANA Eddy Harilala	Professeur
<i>Directeurs de thèse :</i>	M. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA	Professeur titulaire de classe exceptionnelle
	M. RABOANARY Roland	Professeur

le 26 Avril 2008





UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
FACULTE DES SCIENCES
FORMATION DOCTORALE EN PHYSIQUE



DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
Laboratoire de Physique Nucléaire et de Physique de l'Environnement

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT DE PHYSIQUE

Option : Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée

MISE EN EVIDENCE DES ELEMENTS POLLUANTS DE L'AIR
ATMOSPHERIQUE ET DES EAUX USEES INDUSTRIELLES A
ANTANANARIVO ET ANALYSE D'UNE PLANTE FORESTIERE DE LA
CÔTE EST DE MADAGASCAR.

présentée par



RASOAZANANY Elise Octavie

devant la commission d'examen composée de

<i>Président :</i>	M. RAKOTOMAHANINA RALAISSOA Emile	Professeur titulaire
<i>Rapporteurs :</i>	M. RATIARISON Adolphe	Professeur
	M. RAFATRO Herintsoa	Professeur
<i>Examineur :</i>	M. RASOLOMANANA Eddy Harilala	Professeur
<i>Directeurs de thèse :</i>	M. RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA	Professeur titulaire de classe exceptionnelle
	M. RABOANARY Roland	Professeur

le 26 Avril 2008



REMERCIEMENTS

- En premier lieu, je remercie DIEU car c'est « Par la grâce de Dieu que je suis ce que je suis »(I Corinthiens 15 : 10a).

- A Monsieur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, Professeur Titulaire de Classe Exceptionnelle à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, Fondateur et Directeur Général de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar-INSTN),

qui m'a proposé ce sujet de thèse et qui a accepté d'être comme mon co- Directeur de thèse ;

qui malgré ses lourdes responsabilités et ses multiples travaux, n'a pas ménagé son temps pour me prodiguer des conseils judicieux;

qui m'a accepté comme chercheur au sein du département de Technique de la Fluorescence X et Environnement à Madagascar-INSTN ;

Je lui exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements.

- A Monsieur RABOANARY Roland, Professeur et Responsable de l'Option Physique Nucléaire, Physique Théorique et Physique Appliquée à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, qui a accepté d'être mon co-Directeur de Thèse. Ses commentaires constructifs m'ont efficacement aidés à la bonne réalisation de cette thèse. Veuillez Monsieur le Professeur trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

- A Madame RANDRIAMANIVO Lucienne Voahangilalao, Docteur de Troisième Cycle et Chef du département de Technique de la Fluorescence X et Environnement à Madagascar-INSTN, qui m'a permis de continuer mes travaux de recherche dans son département. Ses multiples conseils et suggestions m'ont donné beaucoup de courage à l'élaboration de ce présent travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et reçoive ma profonde sympathie.

- A Monsieur RAKOTOMAHANINA RALAISSOA Emile, Professeur Titulaire à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, qui malgré ses multiples obligations, a bien voulu accepter de siéger comme Président de ce Jury de thèse. Veuillez Monsieur le Professeur trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance.

- A Monsieur RATIARISON Adolphe, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo qui m'a fourni des précieux conseils pour la réalisation de ce travail. Vous avez bien voulu accepter d'être mon Rapporteur. Je vous adresse mes remerciements respectueux,

- A Monsieur RAFATRO Herintsoa, Professeur à la Faculté de Médecine de l'Université d'Antananarivo, qui a accepté d'être mon Rapporteur. Les échanges scientifiques et d'ordre général, les discussions et les suggestions constructives m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

- A Monsieur RASOLOMANANA Eddy Harilala, Professeur à l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo de l'Université d'Antananarivo, qui malgré ses multiples obligations, a bien voulu accepter d'examiner ce travail. Veuillez Monsieur le Professeur trouver ici l'expression de mes remerciements pour l'honneur que vous me faites en acceptant de siéger parmi les membres de Jury.

- A l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires qui a financé le mini-projet sur la pollution atmosphérique en 1996 qu'il en soit vivement remercié.

- A l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) qui a doté Madagascar-INSTN d'une chaîne d'analyse par spectrométrie X, d'un échantillonneur GENT et qui m'a octroyé des bourses de formation. Ses soutiens matériel et financier à travers le projet MAG/7/002 intitulé « Effets des pollutions de l'air et de l'eau sur la santé publique » m'a permis de mener à bien cette présente étude. J'exprime mes sincères remerciements.

- Au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique qui a donné à Madagascar-INSTN les fonds pour la réalisation de ce présent travail par le biais du sous projet du Fonds d'Appui pour le Développement de l'Enseignement Supérieur (F@DES) SP99v16_21 intitulé « Contribution à l'évaluation de la pollution environnementale par des études pluridisciplinaires ». Veuillez trouver ici l'expression de mes respectueuses reconnaissances.

- A Monsieur RAMONJY RABEDAORO Gilbert, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, qui a accepté l'installation de l'échantillonneur d'air dans l'enceinte de l'hôtel G&V INN durant les prélèvements. Je vous remercie vivement du grand honneur que vous m'avez fait en fournissant des échantillons d'aérosols.

- Aux autorités gouvernementales et aux compagnies pétrolières, qui ont écouté les cris d'alarme que nous n'avons cessé de pousser depuis 1997. Qu'ils veuillent bien accepter nos plus vifs remerciements.

- A tous les Responsables des usines qui m'ont fourni les échantillons d'eaux usées industrielles. Je vous adresse mes vifs remerciements pour votre aimable collaboration.

- A Messieurs RAKOTONDRAMANANA Hery Tiana et RASOLOFONIRINA Mamiseheno, Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, qui m'ont aidé et prodigué des conseils précieux pour la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères reconnaissances.

- A Messieurs RARIVOSON Mamy Jasper et ANDRIAMAHENINA Njaka Namelantsoa, chercheurs à Madagascar-INSTN, qui ont consacré leur temps à la réalisation finale de ce présent travail. Je vous présente ma vive reconnaissance.

- A Monsieur RAZAFY ANDRIANARIVO Robert, chercheur à Madagascar-INSTN, qui m'a aidé aux prélèvements des échantillons d'eaux usées industrielles. Les discussions et suggestions que nous avons tenues ensemble ont facilité la réalisation de ce travail. Veuillez agréer mes vifs remerciements.

- A toute l'équipe de l'Institut Malgache de Recherches Appliquées, en particulier, Madame ROBIJAONA Rahelivololoniaina Baholy, qui m'a aidé largement pour réaliser facilement ce travail. Qu'elle trouve ici mes sincères remerciements.

- A tout le personnel de Madagascar-INSTN, de l'Administration, du département de Maintenance et Réparation (qui a assuré le bon fonctionnement de la chaîne spectroscopie X), du département de Technique de la Fluorescence X et Environnement, du département d'Analyses et Techniques Nucléaires, du département Informatique, du département de Radioprotection pour leurs vive collaboration, encouragement et aide. Je vous prie de trouver mes vifs remerciements et de recevoir ma profonde sympathie.

- A tout le personnel de la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, j'exprime ma profonde reconnaissance pour votre collaboration au bon déroulement de cette thèse.

- A ma mère, à mes frères et belles-sœurs, à mes sœurs et beaux-frères, à mes neveux et nièces dont la compréhension, les soutiens spirituel, moral et financier m'ont largement aidé dans les moments difficiles durant la réalisation de ce travail. Je vous présente ma vive reconnaissance et mes remerciements les plus sincères.

- A toute la famille de m'avoir toujours encouragé pour la réalisation de ma thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

- A tous ceux qui ont pu contribuer de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, je vous présente l'expression de mon profond dévouement.

Merci à tous.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	i
NOMENCLATURE	iv
LISTE DES ABREVIATIONS.....	ix
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Principes de la fluorescence X.....	5
1.1. Généralités sur la fluorescence X à énergie dispersive.....	6
1.1.1. Principe de l'émission de fluorescence.....	6
1.1.2. Mode de détection avec le spectromètre à énergie dispersive.....	7
1.1.3. Source d'excitation de la fluorescence X à énergie dispersive.....	7
1.1.4. Analyse par fluorescence X à énergie dispersive	7
1.1.4.1. Expression générale de l'intensité des raies-X caractéristiques	8
1.1.4.2. Bruit de fond.....	10
1.1.4.3. Mesure de l'intensité de l'aire nette du pic et estimation du bruit de fond	10
1.2. Théorie générale de la fluorescence X à réflexion totale (TXRF).....	14
1.2.1. Introduction	14
1.2.2. Principe de la réflexion totale.....	14
1.2.2.1. Description du spectromètre à réflexion totale.....	14
1.2.2.2. Principe fondamental de la TXRF.....	16
1.2.3. Expression de l'intensité fluorescente en fonction de la sensibilité par la méthode à réflexion totale.....	21
1.2.4. Limite de détection	23
1.2.5. Avantages de la méthode de TXRF	26
1.2.6. Evaluation des erreurs.....	26
1.2.6.1. Erreur systématique	27
1.2.6.2. Erreur aléatoire	28
Chapitre 2 : Analyse des échantillons d'aérosols.....	30
2.1. Introduction	31
2.1.1. Différents polluants de l'air.....	31
2.1.1.1. Classification des polluants	31
2.1.1.2. Catégories de polluants	32
2.1.1.3. Six polluants « classiques » de l'air.....	33
2.1.2. Unités utilisées pour décrire les concentrations des polluants de l'air.....	35
2.1.3. Sources des polluants de l'air	35
2.1.3.1. Sources naturelles	36
2.1.3.2. Sources anthropiques	36
2.1.4. Facteurs intervenant dans le transport et la diffusion de polluants	38
2.1.4.1. Généralités	38
2.1.4.2. Facteurs météorologiques.....	38
2.1.4.3. Facteurs physiques.....	39
2.1.5. Normes	39

2.2. Matériels et Méthodes	41
2.2.1. Concepts de base sur les prélèvements d'aérosols.....	41
2.2.1.1. Objectifs.....	41
2.2.1.2. Choix du site.....	41
2.2.1.3. Caractéristiques de l'échantillonneur d'air utilisé.....	41
2.2.1.4. Protocole d'échantillonnage d'aérosols.....	45
2.2.2. Méthode d'analyse utilisée.....	48
2.2.2.1. Conditions à respecter pour la méthode TXRF utilisée.....	48
2.2.2.2. Méthode analytique.....	50
2.2.3. Etude quantitative des échantillons d'aérosols.....	55
2.2.3.1. Simple étude des matières particulaires PM _{2,5} et PM ₁₀	55
2.2.3.2. Analyse élémentaire des échantillons d'aérosols.....	56
2.2.3.3. Détermination de l'origine des éléments dans les aérosols.....	58
2.2.3.4. Calcul de la zone environnementale de la qualité de l'air.....	60
2.3. Résultats et Discussion	61
2.3.1. Composition élémentaire et Matières particulaires PM ₁₀	61
2.3.1.1. Distribution granulométrique des éléments dans les matières particulaires PM _{2,5} et PM ₁₀	71
2.3.1.2. Mesure du plomb.....	74
2.3.1.3. Distribution granulométrique des matières particulaires de dimension aérodynamique inférieure à 10 µm ou PM ₁₀	75
2.3.2. Facteurs d'enrichissement.....	79
2.3.3. Détermination des principales sources de pollution.....	80
Chapitre 3 : Analyse des échantillons d'eaux usées industrielles	84
3.1. Introduction	85
3.1.1. Généralités sur la pollution par des eaux usées.....	85
3.1.1.1. Contexte spécifique.....	85
3.1.1.2. Origines de la pollution industrielle des eaux usées.....	85
3.1.1.3. Mesure de la pollution.....	86
3.1.1.4. Effets de déversement des eaux usées sur la qualité de l'eau.....	91
3.1.2. Objectifs spécifiques.....	91
3.2. Matériels et Méthodes	91
3.2.1. Normes.....	91
3.2.2. Sites d'étude.....	92
3.2.3. Protocole de prélèvement d'eaux usées.....	93
3.2.3.1. Description des sites de prélèvement.....	93
3.2.3.2. Mode de prélèvement.....	93
3.2.4. Analyses qualitatives et quantitatives.....	97
3.2.4.1. Protocole d'analyse d'eau.....	97
3.2.4.2. Analyse élémentaire des échantillons d'eaux usées.....	102
3.3. Résultats et Discussion	103
3.3.1. Usine de Tannerie.....	103
3.3.1.1. Etude des paramètres physico-chimiques de la pollution par des eaux usées déversées par les bouches de sortie de l'usine de tannerie.....	103

3.3.1.2. Caractérisation de la pollution des eaux usées déversées par la tannerie dans le cours d'eau	105
3.3.2. Usines Textiles	110
3.3.2.1. Etude des paramètres physico-chimiques de la pollution par des eaux usées déversées par les bouches de sortie/bassins de décantation des usines textiles....	110
3.3.2.2. Effets de déversement des eaux usées en amont et en aval des rejets des usines textiles	118
Chapitre 4 : Analyse élémentale des échantillons de feuilles de <i>Noronhia</i>.....	139
4.1. Introduction	140
4.1.1. Etudes de <i>Noronhia</i>	140
4.1.1.1. Enquête ethnobotanique.....	140
4.1.1.2. Présentation du matériel végétal.....	140
4.1.1.3. Choix du site.....	140
4.1.1.4. Choix des espèces à étudier.....	141
4.1.1.5. Description des espèces à étudier	141
4.1.2. Objectif de l'étude	143
4.2. Matériels et Méthodes.....	143
4.2.1. Protocole d'échantillonnage de feuilles de <i>Noronhia</i>	143
4.2.2. Préparation des échantillons de feuilles	144
4.2.3. Protocole d'analyse.....	144
4.3. Résultats et Discussion	146
4.3.1. Sites d'Andevoranto et de Tampolo	146
4.3.1.1. Echantillons de feuilles de <i>Noronhia</i> d'une parcelle à Andevoranto.....	146
4.3.1.2. Echantillons de feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> d'une parcelle à Andevoranto..	147
4.3.1.3. Echantillons de feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> dans le site de Tampolo	147
4.3.1.4. Echantillons de feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> dans le site de Tampolo	149
4.3.2. Concentrations en éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> et de <i>Noronhia divaricata</i>	150
4.3.2.1. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> suivant leur âge.....	150
4.3.2.2. Concentrations moyennes des éléments constituant de feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> suivant leur âge.....	151
Conclusion.....	152
Références bibliographiques	
Annexes	

NOMENCLATURE**Lettres latines**

A	: Masse atomique [g]
a_i	: Coefficient d'absorption massique [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
A_i	: Facteur d'absorption ou de transmission
(aq)	: Phase aqueuse
As	: Arsenic
B	: Aire du bruit de fond (ou N_B)
Br	: Brome
Ca	: Calcium
CH_4	: Méthane
CHCl_3	: Chloroforme
C_{EI}	: Concentration de l'étalon interne [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]
C_i	: Concentration de l'élément i [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]
C_{LD}	: Concentration minimale détectable [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]
Co	: Cobalt
CO	: Monoxyde de carbone
CO_2	: Dioxyde de carbone
Cr	: Chrome
C_R	: Concentration de l'élément de référence R dans l'aérosol [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]
Cu	: Cuivre
C_X	: Concentration de l'élément X dans un échantillon d'aérosol [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]
csc	: Cos sécant
d	: Différentielle totale, Epaisseur [cm]
dph	: Diamètre à hauteur de poitrine
E	: Energie des photons X incidents [keV]
\vec{E}	: Champ électrique
E_{coupure}	: Energie de coupure (<i>cut off</i>)
FEc	: Facteur d'enrichissement dans la croûte
Fe	: Fer
f_j	: Fraction de fluorescence pour la couche j
(g)	: Phase gazeuse
G	: Conductance [S]
Ge	: Germanium
G_0	: Facteur de géométrie du système [s^{-1}]
h	: Constante de Planck [J.s]

H^+	: Ion hydrogène
H_2O	: Eau
H_2O_2	: Peroxyde d'Oxygène
HNO_3	: Acide nitrique
H_2SO_4	: Acide sulfurique
I	: Intensité du courant [A]
I_B	: Intensité du bruit de fond [cps]
I_{Co}	: Intensité du cobalt [cps]
I_{EI}	: Intensité de l'étalon interne [cps]
I_i	: Intensité émise par l'élément i [cps]
I_0	: Intensité du flux incident [cps]
I_{LD}	: Intensité de la limite de détection [cps]
$[ion_i]$: Concentration [$mol.m^{-3}$]
j	: Moment cinétique total
J_j	: Saut d'absorption
K	: Constante de cellule [m^{-1}] ou Potassium
K_i	: Efficacité d'excitation-détection relative pour l'élément i [$cm^2.g^{-1}$]
ℓ	: Nombre quantique azimutal
(L)	: Phase liquide
L	: Longueur [m]
LD	: Limite de détection
Li	: Lithium
m	: Masse [g]
Mn	: Manganèse
Mo	: Molybdène
n	: Indice de réfraction, Nombre quantique principal
N_A	: Nombre d'Avogadro
N_{B1}	: Nombre de coups total dans $\eta_B / 2$ canaux dans la région du bruit de fond de basse énergie
N_{B2}	: Nombre de coups total dans $\eta_B / 2$ canaux dans la région du bruit de fond de haute énergie
Ni	: Nickel
NO	: Monoxyde d'azote
NO_2	: Dioxyde d'azote
NO_x	: Oxydes d'azote
N_t	: Intégrale du pic
O_3	: Ozone
P	: Aire nette du pic (ou N_{net})

pH	: Potentiel d'Hydrogène
PM _{2,5}	: Particule fine de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 2,5 µm
PM ₁₀	: Particule grossière ou grosse particule de diamètre aérodynamique compris entre 2,5 µm et 10 µm
PM10	: Matière particulaire de dimension inférieure à 10 µm
Pb	: Plomb
R	: Réflectivité, Résistance [Ω]
Rb	: Rubidium
Rp	: Réflecteur porte échantillon
Rs	: Réflecteur de séparation
S	: Sensibilité relative [cps.ng ⁻¹], Surface [m ²], Soufre
Se	: Sélénium
S _{EI}	: Sensibilité de l'étalon interne [cps.ng ⁻¹]
S _i	: Sensibilité de l'élément i [cps.ng ⁻¹]
Si	: Silicium
SO _x	: Oxyde de soufre
SO ₂	: Dioxyde de soufre
Sr	: Strontium
Ti	: Titane
t _r	: Temps réel de comptage [s]
U	: Tension entre les plaquettes de platines [V]
U _z	: Vitesse du vent à l'altitude z [m.s ⁻¹]
V	: Vanadium
x	: Position de l'élément i dans l'échantillon [m]
X	: Rayons X
\bar{x}	: Valeur moyenne
z	: Charge de l'ion
Z	: Numéro atomique
Zn	: Zinc
z _p	: Distance normale mesurée à l'interface dans lequel l'intensité du faisceau réfracté, Profondeur de pénétration
w _j	: Rendement de fluorescence pour la couche j

Lettres grecques

$\sigma_{(I_B)}$: Ecart-type de l'intensité du bruit de fond
$\sigma_{N_{net}}$: Ecart-type de l'aire nette
β	: Atténuation des raies-X
χ^2	: Test de <i>Khi 2</i>
χ_c^2	: Valeur calculée de χ^2
δ	: Nombre réel positif très petit
ϵ_i	: Efficacité relative du détecteur pour la radiation fluorescente de l'élément i
ϕ	: Angle d'incidence [mrd]
ϕ_{crit}	: Angle critique de la réflexion totale [rd]
$\phi_{coupure}$: Angle de coupure [rd]
η_B	: nombre de canaux pour estimer le bruit de fond
η_p	: nombre de canaux choisis pour calculer l'intégrale du pic
λ	: Longueur d'onde des radiations incidentes [cm], Conductivité molaire [$S.m^2.mol^{-1}$]
λ_i^o	: Conductivité molaire limite
μ^*	: Coefficient d'absorption linéaire
$\mu_s(E_i)$: Coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence d'énergie E_i [$cm^2.g^{-1}$]
$\mu_s(E_0)$: Coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement primaire d'énergie E_0 [$cm^2.g^{-1}$]
Π	: Pi (ou 3,14)
Π	: Largeur à mi-hauteur du pic
ρ	: Masse volumique de l'échantillon « s » [$g.cm^{-3}$], Résistivité de la solution [$\Omega.m$]
ρ_i	: Densité volumique partielle de l'élément i dans l'échantillon [$g.cm^{-3}$]
σ	: Conductivité [$S.m^{-1}$]
$\sigma_i^{photo}(E_0)$: Coefficient d'absorption massique photoélectrique de l'élément i pour le rayonnement primaire d'énergie E_0 [$cm^2.g^{-1}$]
σ_p	: Erreur aléatoire dans P
ν	: Fréquence des photons incidents [Hz]
$\nu = n - 1$: Degré de liberté
σ_ω	: Ecart-type à l'intérieur de laboratoire sous les conditions de répétitivité
σ_{ω_0}	: Valeur nécessaire de l'écart-type à l'intérieur de laboratoire

Ω_i : Angle solide [stéradian]

ψ_1 : Angle d'incidence du rayonnement mesuré par rapport à la surface de l'échantillon [rd]

ψ_2 : Angle d'émergence du rayonnement de fluorescence mesuré par rapport à la surface de l'échantillon [rd]

∂ : Différentielle partielle

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole des unités de mesure

Unité	Symbole	Observation
Ampère	A	Intensité électrique
Coup par seconde	cps	Intensité fluorescente
Degré Celsius	°C	Température
Electronvolt	Ev	Energie
Gramme	g	Masse
Joule	J	Energie = N.m = m ² .kg.s ⁻²
Jour	j	Temps
Hertz	Hz	Fréquence = s ⁻¹
Heure	h	Temps
Kelvin	K	Temperature thermodynamique
Litre	l (ou L)	Volume = 10 ⁻³ m ³ ; L si confusion entre l et 1
Litre par minute	Lpm	Débit
Mil	mil	Longueur (1 mil = 25,4.10 ⁻⁶ m ou 25,4 μm)
Mètre	m	Longueur
Minute	mn	Temps
Mole	mol	Quantité de matière
Ohm	Ω	Résistance électrique = V.A ⁻¹ = m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻²
Part par billion	ppb	Quantité de matière ; 10 ⁻⁹ g.g ⁻¹
Part par million	ppm	Quantité de matière ; 10 ⁻⁶ g.g ⁻¹
Seconde	s	Temps
Seconde d'angle	"	
Radian	rd	Angle plan
Siemens	S	Conductance électrique = A.V ⁻¹ = m ⁻² .kg ⁻¹ .s ⁻³ .AQ ² = 1Ω ⁻¹
Volt	V	Tension électrique = m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻¹ = W.A ⁻¹
Watt	W	Puissance = m ² .kg.s ⁻³ = J.s ⁻¹ = 10 ⁷ .erg.s ⁻¹

Multiples et sous-multiples décimaux des unités de mesure

Préfixe	Symbole	Facteur	Origine
Kilo-	k	10 ³	Du grec <i>khilioi</i> : mille
Centi-	c	10 ⁻²	Du latin <i>centum</i> : cent
Milli-	m	10 ⁻³	Du latin <i>mille</i> : mille
Micro-	μ	10 ⁻⁶	Du grec <i>micron</i> : petit
Nano-	n	10 ⁻⁹	Du grec <i>nanos</i> : nain (ou du latin <i>nonies</i> – neuf fois)

Acronymes

AIEA	:	Agence International de l'Energie Atomique
AXIL	:	<i>Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-square fitting</i>
CAN	:	Convertisseur Analogique Numérique
CFC	:	ChloroFluoroCarbones
CMR	:	Colloque Malgache de la Route
COV	:	Composés Organiques Volatils
EDXRF	:	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
DAE	:	Diamètre Aérodynamique Equivalent
DCO	:	Demande Chimique en Oxygène
DBO5	:	Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours
F@DES	:	Fonds d'Appui pour le Développement de l'Enseignement Supérieur
IAEA	:	<i>International Atomic Energy Agency</i>
IMRA	:	Institut Malgache de Recherches Appliquées
INSTN	:	Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires
MES	:	Matière En Suspension
MVS	:	Matière Volatile en Suspension
MPS	:	Matière Particulaire en Suspension
NILU	:	<i>Norwegian Institute for Air Research</i>
OMS	:	Organisation Mondiale de la Santé
PRC	:	Programme de Recherche Coordonné
QAES	:	<i>Quantitative Analysis for Environmental Samples</i>
SFU	:	<i>Stacked Filter Unit</i>
TXRF	:	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>
US EPA	:	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agence pour la Protection de l'Environnement aux Etats-Unis)
VNF	:	Valeur Non Fixée
XRF	:	<i>X-Ray Fluorescence</i>
WHO	:	<i>World Health Organisation</i>

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Incidence sociale de la pollution atmosphérique

Annexe B : Que sont les eaux usées ?

Annexe C : Effets nocifs et bénéfiques des métaux lourds et certains éléments sur la santé humaine.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Effet photoélectrique : (a) ionisation de l'atome ; (b) éjection d'un négaton ;
(c) réarrangement du trou par l'émission des rayons X ; (d) effet AUGER.....6

Figure 1.2. Mesures de l'aire nette du pic et du bruit de fond pour le spectromètre à énergie
dispersive.....11

Figure 1.3. Schéma d'un spectromètre de fluorescence X à réflexion totale (TXRF).....15

Figure 1.4. Schéma du principe de la TXRF.....16

Figure 1.5. Schéma illustrant le principe de coupure des radiations de haute énergie au niveau
du réflecteur de coupure R_s19

Figure 2.1. Diagramme schématique de la ligne d'échantillonnage de SFU.....43

Figure 2.2. Schéma simplifié de l'échantillonneur d'air GENT.....44

Figure 2.3. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du
numéro atomique pour les raies-K.....52

Figure 2.4. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du
numéro atomique pour les raies-L.....52

Figure 2.5. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour
les raies-K par la méthode à réflexion totale.....54

Figure 2.6. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour
les raies-L par la méthode à réflexion totale.....55

Figure 2.7.1. Variation de la concentration moyenne en soufre dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....66

Figure 2.7.2. Variation de la concentration moyenne en soufre dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....66

Figure 2.7.3. Variation de la concentration moyenne en potassium dans les particules fines
pendant le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.4. Variation de la concentration moyenne en potassium dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.5. Variation de la concentration moyenne en calcium dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.6. Variation de la concentration moyenne en calcium dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.7. Variation de la concentration moyenne en titane dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.8. Variation de la concentration moyenne en titane dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....67

Figure 2.7.9. Variation de la concentration moyenne en chrome dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.10. Variation de la concentration moyenne en chrome dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.11. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans les particules fines
pendant le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.12. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.13. Variation de la concentration moyenne en fer dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.14. Variation de la concentration moyenne en fer dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....68

Figure 2.7.15. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....69

Figure 2.7.16. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans les particules grossières
pendant le jour et la nuit.....69

Figure 2.7.17. Variation de la concentration moyenne en zinc dans les particules fines pendant
le jour et la nuit.....69

Figure 2.7.18. Variation de la concentration moyenne en zinc dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.....	69
Figure 2.7.19. Variation de la concentration moyenne en brome dans les particules fines pendant le jour et la nuit.....	69
Figure 2.7.20. Variation de la concentration moyenne en brome dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.....	69
Figure 2.7.21. Variation de la concentration moyenne en rubidium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.7.22. Variation de la concentration moyenne en rubidium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.7.23. Variation de la concentration moyenne en strontium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.7.24. Variation de la concentration moyenne en strontium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.7.25. Variation de la concentration moyenne en plomb dans les particules fines pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.7.26. Variation de la concentration moyenne en plomb dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.....	70
Figure 2.8.1. Variation de la concentration moyenne en PM _{2,5} pendant le jour et la nuit.....	71
Figure 2.8.2. Variation de la concentration moyenne en PM ₁₀ pendant le jour et la nuit.....	71
Figure 2.9.1. Variation de la distribution granulométrique des éléments pendant le jour selon la taille des particules.....	71
Figure 2.9.2. Variation de la distribution granulométrique des éléments pendant la nuit selon la taille des particules.....	72
Figure 2.10.1. Concentrations moyennes des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant le jour.....	75
Figure 2.10.2. Concentrations moyennes des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant la nuit.....	75
Figure 2.10.3. Distribution granulométrique des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant le jour.....	75
Figure 2.10.4. Distribution granulométrique des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant la nuit.....	75
Figure 3.1. Cartographie des coordonnées des bouches de sortie/bassins de décantation de l'usine de tannerie et quelques usines textiles à Antananarivo.....	97
Figure 3.2. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-K.....	99
Figure 3.3. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-L.....	100
Figure 3.4. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.....	101
Figure 3.5.1. Variation de la concentration en chrome dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	104
Figure 3.5.2. Variation de la concentration en sélénium dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	104
Figure 3.5.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	105
Figure 3.5.4. Variation de la concentration en plomb dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	105
Figure 3.6.1. Variation de la concentration en chrome dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.....	106
Figure 3.6.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.....	106
Figure 3.6.3. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.....	107

Figure 3.6.4. Variation de la concentration en plomb dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.....	107
Figure 3.7. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	107
Figure 3.8.1. Variation de la concentration en sélénium dans les eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation de UTX pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	116
Figure 3.8.2. Variation de la concentration en plomb dans les eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation de UTX pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	116
Figure 3.9.1. Pourcentage en pH des eaux usées des usines textiles pendant la première étape de la deuxième campagne.....	117
Figure 3.9.2. Pourcentage en pH des eaux usées des usines textiles pendant la deuxième étape de la deuxième campagne.....	117
Figure 3.9.3. Pourcentage en conductivité des eaux usées des usines textiles pendant la première étape de la deuxième campagne.....	117
Figure 3.9.4. Pourcentage en conductivité des eaux usées des usines textiles pendant la deuxième étape de la deuxième campagne.....	117
Figure 3.10.1. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en aval de TX1BD2 et TX1BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	119
Figure 3.10.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en aval de TX1BD2 et TX1BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	119
Figure 3.11.1. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	121
Figure 3.11.2. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	121
Figure 3.11.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	121
Figure 3.11.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	121
Figure 3.12.1. Variation de la concentration en cuivre dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	123
Figure 3.12.2. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	123
Figure 3.12.3. Variation de la concentration en brome dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	123
Figure 3.12.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	123
Figure 3.13.1. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	125
Figure 3.13.2. Variation du pH des eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	125
Figure 3.13.3. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	125
Figure 3.13.4. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	125
Figure 3.14.1. Variation de la conductivité des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	126
Figure 3.14.2. Variation du pH des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	126

Figure 3.14.3. Variation de la concentration en titane des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	127
Figure 3.14.4. Variation de la concentration en zinc des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	127
Figure 3.15.1. Variation de la concentration en brome dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	127
Figure 3.15.2. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	127
Figure 3.15.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	128
Figure 3.15.4. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	128
Figure 3.16.1. Variation de la concentration en brome dans les eaux en aval de TX7BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	131
Figure 3.16.2. Variation de la concentration en plomb des eaux en aval de TX7BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	131
Figure 3.16.3. Variation de la conductivité des eaux en aval de TX7BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	131
Figure 3.16.4. Variation du pH des eaux en aval de TX7BS pendant la première étape de la deuxième campagne.....	131
Figure 3.17.1. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	132
Figure 3.17.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	132
Figure 3.17.3. Variation de la concentration en brome dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	132
Figure 3.17.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.....	132
Figure 3.18.1. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX9BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	134
Figure 3.18.2. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX9BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	134
Figure 4.1. <i>Noronhia divaricata</i>	142
Figure 4.2. <i>Noronhia ovalifolia</i>	143
Figure 4.3. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode à réflexion totale.....	145
Figure 4.4. Variation des concentrations moyennes du potassium et du calcium dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> suivant leur âge.....	151
Figure 4.5. Variation des concentrations moyennes du potassium et du calcium dans les feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> suivant leur âge.....	151

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Normes pour les polluants classiques adoptées par l’OMS à Genève en 1999 sur la qualité de l’air ambiant.	40
Tableau 2.2. Normes adoptées par l’US EPA sur la qualité de l’air ambiant.	40
Tableau 2.3. Normes adoptées par l’OMS à Dakar en 1999 sur la qualité de l’air.	41
Tableau 2.4. Valeurs de la limite de détection pour les raies K par la méthode à réflexion totale.	53
Tableau 2.5. Valeurs de la limite de détection pour les raies-L par la méthode à réflexion totale.	54
Tableau 2.6. Valeurs de la limite de détection calculées pour l’analyse des échantillons d’aérosols pour les raies-K et les raies-L.	57
Tableau 2.7. Contrôle de qualité de mesure.	58
Tableau 2.8. Concentrations en éléments de référence dans la croûte terrestre.	60
Tableau 2.9.1. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les lundis selon la taille des particules.....	61
Tableau 2.9.2. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les mardis selon la tailles des particules.....	62
Tableau 2.9.3. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les mercredis selon la tailles des particule.....	62
Tableau 2.9.4. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les jeudis selon la tailles des particules.....	63
Tableau 2.9.5. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les vendredis selon la tailles des particules.....	63
Tableau 2.9.6. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les samedis selon la tailles des particules.....	64
Tableau 2.10. Total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés à Andrefan’ Ambohijanahary.....	64
Tableau 2.11.1. Distribution des densités massiques de PM _{2,5} , de PM ₁₀ et de PM10 réparties dans les six jours de la semaine pendant le jour.	65
Tableau 2.11.2. Distribution des densités massiques de PM _{2,5} , de PM ₁₀ et de PM10 réparties dans les six jours de la semaine durant la nuit.....	65
Tableau 2.12.1. Concentrations moyennes diurnes PM10 (J) et nocturnes PM10 (N) en plomb suivant les jours de la semaine.	74
Tableau 2.12.2. Total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes en plomb dans les aérosols prélevés à Andrefan’ Ambohijanahary.....	74
Tableau 2.13. Distribution des densités massiques de PM _{2,5} , de PM ₁₀ et de PM10 pendant le jour et la nuit de la période de prélèvement.	78
Tableau 2.14. Facteurs d’enrichissement des éléments répartis dans les différents types de particules pendant le jour et la nuit.....	79
Tableau 2.15. Concentrations moyennes des éléments dans l’air d’Andrefan’ Ambohijanahary pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.	81
Tableau 2.16. Concentrations moyennes en plomb dans l’air à Andrefan’ Ambohijanahary pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.	82
Tableau 2.17. Distribution des densités massiques de PM _{2,5} , de PM ₁₀ et de PM10 pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.	83
Tableau 3.1. Normes nationales pour les rejets d’effluents liquide selon le Décret d’application n° 2003/464 du 15 avril 2003.....	92

Tableau 3.2. Localisation des bouches de sortie/des bassins de décantation des usines de tannerie et textiles à Antananarivo.....	96
Tableau 3.3. Valeurs de la limite de détection des éléments pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.....	101
Tableau 3.4. Valeur de la limite de détection du plomb pour les raies-L par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale	102
Tableau 3.5. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées sortant des bouches de sortie de l'usine UTN pendant les deux étapes de la deuxième campagne.	103
Tableau 3.6. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de l'usine pendant la première campagne.	106
Tableau 3.7. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux échantillonnées en amont et en aval du rejet de UTN.	109
Tableau 3.8. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie et des bassins de décantation de UXT pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.	113
Tableau 3.9. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie de UXT	114
Tableau 3.10. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie de UXT	115
Tableau 3.11. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de UTX1 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.	118
Tableau 3.12. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.	120
Tableau 3.13. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX3 pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.....	122
Tableau 3.14. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX4 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.	124
Tableau 3.15. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX5 et UTX6.	129
Tableau 3.16. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de UTX7 pendant la première et la deuxième campagnes.	130
Tableau 3.17. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de l'usine UTX8 pendant la première et la deuxième campagnes	133
Tableau 3.18. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet des usines UTX9 pendant les deux étapes de la deuxième campagne	135
Tableau 3.19. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX10 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.....	137
Tableau 4.1. Valeurs de la limite de détection des éléments pour les raies K par la méthode à réflexion totale.....	145
Tableau 4.2. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> d'une parcelle à Andevoranto.....	146
Tableau 4.3. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> d'une parcelle à Andevoranto.....	147
Tableau 4.4. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> de J5.....	148
Tableau 4.5. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> de A3.....	148
Tableau 4.6. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> de F3.....	149
Tableau 4.7. Concentrations des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> de G4.....	149
Tableau 4.8. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia ovalifolia</i> suivant leur âge.....	150
Tableau 4.9. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de <i>Noronhia divaricata</i> suivant leur âge.....	151

Introduction

Dans ce travail, nous abordons trois grands problèmes liés à l'environnement : l'étude de la pollution de l'air et des eaux usées industrielles à Antananarivo et celle d'une plante médicinale, le *Noronhia*, qui se trouve sur la côte Est de Madagascar.

Le problème de la pollution atmosphérique ne concerne pas seulement les pays industrialisés mais il touche aussi les pays en voie de développement comme Madagascar, en particulier, la ville d'Antananarivo. Depuis 1996, Madagascar-INSTN a déjà commencé l'étude de la pollution de l'air en matière de métaux lourds dans certains points de la ville d'Antananarivo dans le cadre d'un mini-projet financé par l'institut lui-même. En 1998, cette étude a été poursuivie dans le cadre d'un Programme de Recherche Coordonnée (PRC) financé par l'AIEA intitulé « Etude de la pollution atmosphérique dans la ville d'Antananarivo en utilisant les techniques apparentées ». Ce programme a permis d'améliorer les données scientifiques par l'acquisition de nouveaux matériels ayant permis l'évaluation préliminaire de la distribution granulométrique de poussière véhiculée par l'air. Plusieurs sources de pollutions engendrent des particules polluantes de l'atmosphère. Le transport terrestre participe de façon négligeable à l'accroissement de la dégradation de l'environnement par leurs rejets et émissions de gaz toxiques dans l'atmosphère. L'air est pollué lorsqu'il y a une quantité considérable de polluants atmosphériques. Ce sont les oxydes de carbone, les oxydes d'azote, le soufre, les métaux lourds (chrome, manganèse, fer, nickel, cuivre, zinc, plomb,...) qui causent une détérioration de l'air. La qualité de l'air dépend essentiellement du milieu environnant. C'est pourquoi, il s'avère nécessaire de connaître l'évolution de la qualité de l'air dans l'espace et dans le temps. Ainsi, la présente étude consiste à déterminer les concentrations des éléments présents dans les aérosols prélevés pendant le jour et la nuit dans le site sis à Andrefan'Ambohijanahary. De plus, elle consiste également à étudier la distribution granulométrique de ces éléments dans les particules fines et grossières pendant le jour et la nuit ainsi que leurs origines respectives et à traiter les polluants classiques de l'air, en particulier, le plomb et les matières particulaires de diamètre inférieur à 10 µm noté PM10.

Parallèlement à cette pollution, la dégradation de l'eau par différents déversements pose également un grave problème. De ce fait, depuis 1995, Madagascar-INSTN a également commencé la recherche sur la pollution par des eaux usées à Antananarivo dans le cadre du mini-projet japonais intitulé « *Contribution à l'établissement d'une banque de données pour la surveillance de la pollution des eaux de surface d'Antananarivo* ». En 1999, cette étude a été poursuivie dans le cadre d'un sous projet F@DES SP99v1b_21 « *Contribution à l'évaluation de la pollution environnementale par des études*

pluridisciplinaires » et d'un projet AIEA « *Effets des pollutions de l'air et de l'eau sur la santé publique* » en 2000. Ces deux projets permettent de continuer la quantification des éléments présents dans les eaux usées et de réévaluer les effets néfastes dus au déversement des eaux usées dans le milieu récepteur d'utilité publique (cours d'eau, rizières,...). La pollution par des eaux usées est toujours un problème majeur dans le monde. La souillure de l'eau utilisée pour la consommation, l'agriculture, etc... se trouve dans les différentes régions. La pollution par des eaux usées dans la ville d'Antananarivo (laquelle est une zone industrielle) affecte l'environnement et l'agriculture. La crise de la pollution de l'eau a soulevé les méthodes efficaces de traitement des eaux usées pour soulager leurs problèmes. L'objectif de cette étude est de déterminer les concentrations des contaminants élémentaires dans les eaux usées industrielles et les risques liés à la pollution par ces eaux usées industrielles.

D'autre part, dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Malgache de Recherches Appliquées (IMRA) et Madagascar-INSTN, le milieu écologique de *Noronhia* a été étudié afin de mettre en évidence la santé de l'environnement rural et de pouvoir envisager son développement pour la promotion d'un phyto-médicament. En effet, financé par l'OMS, l'IMRA a fait des prospections sur la côte Est de l'Ile pour cibler des plantes antipaludiques utilisées en médecine traditionnelle malgache, en particulier, le *Noronhia*. L'exploitation abusive de nos forêts, qui est un fléau que connaît le monde fait passer le *Noronhia* parmi tant d'autres sous la hâche et le feu. Ceci a duré pendant des dizaines d'années que l'environnement écologique de *Noronhia* a été complètement perturbé et aussi pollué qu'en certaines régions de la côte de Madagascar. *Noronhia* est réellement menacé de disparition. Ce travail permet de déterminer les éléments constitutifs des feuilles de l'espèce *Ovalifolia* et l'espèce *Divaricata* du genre *Noronhia* de la Famille *OLEACEAE*.

Dans les trois cas, la technique de fluorescence X est utilisée pour une détermination qualitative et quantitative des différents éléments. La fluorescence X que Madagascar-INSTN utilise, est extrêmement sensible aux éléments en traces. La gamme de concentration détectable peut varier de 100% à 10 mg.L⁻¹. En affinant la technique, la limite de détection peut descendre jusqu'à 10 ng.g⁻¹ soit de l'ordre de 10 µg.L⁻¹. Cette technique est non destructive et comme aucun traitement chimique préalable n'est requis dans la plupart des cas, le risque de contamination par des réactifs est limité. Elle est multiélémentaire c'est-à-dire qu'elle est capable de détecter en un seul temps des éléments

allant du soufre ($Z = 16$) jusqu'à l'uranium ($Z = 92$). Par ailleurs, les échantillons peuvent se présenter sous n'importe quel état physique : solide, liquide ou en poudre.

La présente étude comporte quatre grands chapitres.

Le chapitre 1 est un aperçu des généralités sur la fluorescence X à énergie dispersive et la théorie générale de la fluorescence X à réflexion totale utilisée pour l'analyse des différents échantillons .

Le chapitre 2 est consacré aux résultats d'analyses des échantillons d'aérosols afin d'identifier les éléments polluants de l'air.

Le chapitre 3 est axé sur l'analyse des échantillons d'eaux usées pour pouvoir étudier la pollution par des eaux usées industrielles.

L'analyse élémentaire des échantillons de feuilles de *Noronhia* constitue le chapitre 4.

Ce travail se termine par la conclusion.

Chapitre 1

Principes de la fluorescence X

1.1. Généralités sur la fluorescence X à énergie dispersive

1.1.1. Principe de l'émission de fluorescence

L'émission de radiation X caractéristique d'un élément par fluorescence suppose une excitation par des photons $X(\lambda, E)$ d'énergie suffisante [1]. Cette émission des raies de fluorescence résulte des transitions négatoniques concernant les négatons des couches internes de l'atome.

En effet, le bombardement d'un atome par des particules chargées ou par des photons d'énergie conduit à l'éjection des négatons de la couche interne de cet atome. L'atome ainsi ionisé se trouve dans son état excité. L'atome revient à son état stable avec une période de 10^{-8} s [2]. Lors de la désexcitation, les négatons des couches externes vont combler les trous produits dans les couches négatoniques internes et la différence d'énergie entre les états initial et final du négaton transféré est émise comme un photon de rayons X ou comme un négaton AUGER. Ce dernier phénomène s'appelle « effet AUGER » tel que l'énergie libérée produit l'expulsion de négatons des couches externes. Ces différents processus sont illustrés dans la figure 1.1 suivante.

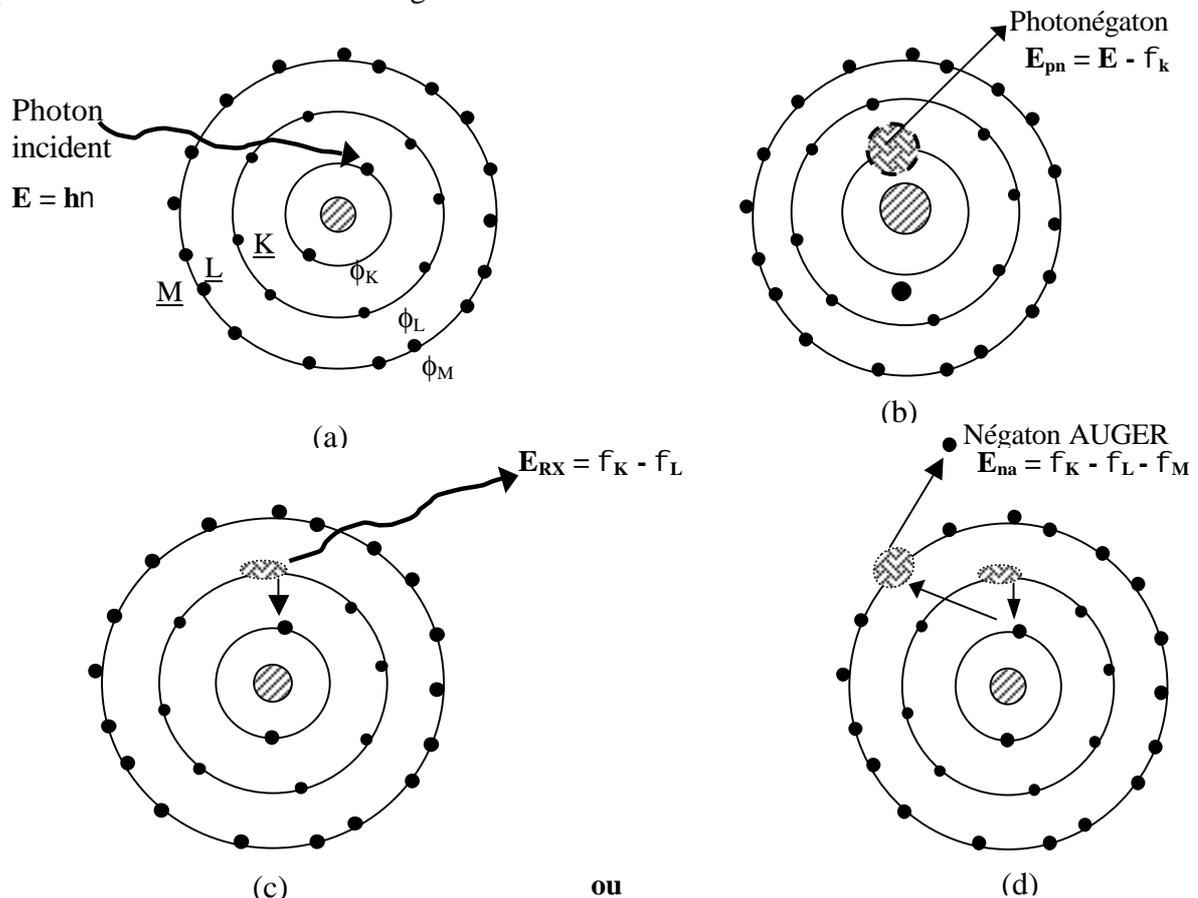


Figure 1.1. Effet photoélectrique : (a) ionisation de l'atome ; (b) éjection d'un négaton ; (c) réarrangement du trou par l'émission des rayons X ; (d) effet AUGER.

Les transitions négatoniques obéissent aux règles de sélection suivantes.

- $\Delta n \neq 0$
- $\Delta \ell = \pm 1$
- $\Delta j = 0$ ou ± 1

où n présente le nombre quantique principal avec n entier positif ;

ℓ est le nombre quantique azimutal tel que ℓ entier et $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$;

j indique le moment cinétique total.

1.1.2. Mode de détection avec le spectromètre à énergie dispersive

Le système de détection utilisé pour la fluorescence X à énergie dispersive est basé sur la spectroscopie à énergie dispersive. Dans ce mode de détection, les raies-X caractéristiques provenant de l'échantillon sont détectées à l'aide d'un détecteur. Ce détecteur produit des amplitudes proportionnelles à l'énergie incidente des rayons X et est relié à un analyseur multicanal. Ce dernier va classer les signaux selon leur énergie dans les différents canaux par l'intermédiaire de son convertisseur analogique numérique (CAN).

1.1.3. Source d'excitation de la fluorescence X à énergie dispersive

La source d'excitation de la fluorescence X à énergie dispersive utilisant le tube à rayons X est la radiation obtenue de l'anode du tube à rayons X. La grande différence de potentiel (haute tension du tube) appliquée entre le filament en tungstène et l'anticathode fait accélérer les négatons le long du tube. Ce processus produit donc deux types de rayons :

- des rayons X caractéristiques qui présentent un spectre de raies ;
- des rayonnements de freinage (*bremsstrahlung*) qui sont dus à la décélération des négatons lorsqu'ils se trouvent dans le champ électrique du noyau. De ce fait, ils présentent un spectre continu.

1.1.4. Analyse par fluorescence X à énergie dispersive

La fluorescence X permet de déterminer avec précision les teneurs des éléments contenus dans les échantillons.

L'analyse qualitative consiste à identifier les éléments constitutifs de l'échantillon à analyser par les énergies caractéristiques des rayonnements émis par ces éléments.

L'analyse quantitative permet de mesurer l'intensité de ces rayonnements pour la détermination des concentrations de ces éléments.

1.1.4.1. Expression générale de l'intensité des raies-X caractéristiques

L'analyse quantitative tient compte de la relation qui existe entre la concentration d'un élément et l'intensité de fluorescence observée à l'aide d'un spectromètre X. Pour établir cette intensité, il faut que la source excitatrice soit monoénergétique et l'échantillon doit être homogène et d'épaisseur uniforme.

Un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie E_0 [keV] et d'intensité I_0 [coups par seconde] tombe sur un échantillon homogène d'épaisseur d [cm] et de masse volumique ρ [g.cm⁻³].

L'intensité différentielle dI_i émise par l'élément i et absorbée par le détecteur est donnée par

$$dI_i = dI_0 \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{(4\pi)^2} \left[\sigma_i^{\text{photo}}(E_0) \left(1 - \frac{1}{J_j} \right) \omega_j f_j^q \varepsilon_i \right] \rho_i \left\{ \exp[-(\mu_s(E_0) \csc \Psi_1 + \mu_s(E_i) \csc \Psi_2)] \rho x \right\} dx \quad (1.1)$$

avec

dI_0 est l'intensité différentielle du flux incident ;

$d\Omega_1$ est l'angle solide élémentaire sous lequel l'échantillon est vu de la source, en [stéradian] ;

$d\Omega_2$ est l'angle solide élémentaire sous lequel le rayonnement incident est vu du détecteur, en [stéradian] ;

$\sigma_i^{\text{photo}}(E_0)$ est le coefficient d'absorption massique photoélectrique de l'élément i pour le rayonnement primaire d'énergie E_0 , en [cm².g⁻¹] ;

$1 - \frac{1}{J_j}$ représente la probabilité pour que l'effet photoélectrique se passe dans la

couche j de l'atome i , J_j étant le saut d'absorption ;

ω_j est le rendement de fluorescence pour la couche j ;

f_j est la fraction de la raie mesurée par rapport aux raies totales émises ;

$\omega_j f_j^q$ indique la probabilité pour que la désexcitation se fasse par émission des raies relatives à la couche j ;

ϵ_i représente l'efficacité relative du détecteur pour la radiation fluorescente de l'élément i ;

ρ_i est la densité volumique partielle de l'élément i dans l'échantillon, en $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$;

$\mu_s(E_0)$ et $\mu_s(E_i)$ sont respectivement les coefficients d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement primaire d'énergie E_0 et le rayonnement de fluorescence d'énergie E_i , en $[\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}]$;

Ψ_1 et Ψ_2 sont respectivement l'angle d'incidence du rayonnement primaire et l'angle d'émergence du rayonnement de fluorescence, mesurés par rapport à la surface de l'échantillon, en [rd] ;

ρ représente la masse volumique de l'échantillon « s », en $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$;

x est la position de l'élément i dans l'échantillon, en [m].

En intégrant (1.1) sur l'épaisseur d de l'échantillon, on a l'intensité de fluorescence de l'élément i

$$I_i = I_0 \frac{\Omega_1 \Omega_2}{(4\pi)^2} \csc \Psi_1 \left[\sigma_i^{\text{photo}}(E_0) \left(1 - \frac{1}{J_j} \right) \omega_j f_j^q \epsilon_i \right] \rho_i \left\{ \frac{1 - \exp[-(\mu_s(E_0) \csc \Psi_1 + \mu_s(E_i) \csc \Psi_2)] \rho d]}{[\mu_s(E_0) \csc \Psi_1 + \mu_s(E_i) \csc \Psi_2] \rho} \right\} \quad (1.2)$$

Pour simplifier l'écriture de (1.2), nous multiplions le numérateur et le dénominateur par d et nous posons :

$$G_0 = I_0 \frac{\Omega_1 \Omega_2}{(4\pi)^2} \csc \Psi_1$$

$$K_i = \sigma_i^{\text{photo}}(E_0) \left(1 - \frac{1}{J_j} \right) \omega_j f_j^q \epsilon_i$$

$$a_i = \mu_s(E_0) \csc \Psi_1 + \mu_s(E_i) \csc \Psi_2$$

$$A_i = \frac{1 - \exp(-a_i \rho d)}{a_i \rho d}$$

Finalement, nous obtenons l'équation (1.3) suivante

$$I_i = G_0 K_i (\rho_i d) A_i \quad (1.3)$$

où

G_0 est le facteur de géométrie du système, en $[\text{s}^{-1}]$;

K_i représente l'efficacité d'excitation-détection relative pour l'élément i , en $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$;

$(\rho_i d)$ indique la masse surfacique de l'élément i , en $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}]$;

$A_i = \frac{1 - \exp(-a_i \rho d)}{a_i \rho d}$ est le facteur d'absorption ou encore le facteur de transmission ;

a_i est le coefficient d'absorption massique, $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$.

L'intensité de la raie caractéristique I_i dépend de

- l'énergie de la source excitatrice ;
- la géométrie du système ;
- l'efficacité du détecteur ;
- la matrice de l'échantillon.

1.1.4.2. Bruit de fond

En analyse par fluorescence X, le bruit de fond est dû aux diffusions cohérente et incohérente de la radiation excitatrice par l'échantillon. Ainsi, une partie des photons excitateurs provoquant de la radiation caractéristique est diffusée par l'échantillon vers le détecteur avec une faible perte d'énergie.

Il faut noter également que la radiation de freinage ou « *bremsstrahlung* » émis par le tube à rayons X peut produire des bruits de fond élevés sur toutes les gammes d'énergie.

Ainsi, le bruit de fond est un facteur limitant l'exactitude des résultats, surtout ceux de l'analyse en traces. Il agit surtout pour accroître la limite de détection entraînant une difficulté sur l'analyse.

1.1.4.3. Mesure de l'intensité de l'aire nette du pic et estimation du bruit de fond

En spectromètre à énergie dispersive, le pic de fluorescence et le bruit de fond se manifestent simultanément dans le spectre. Par conséquent, la question sur la division de temps entre les comptages du pic et du bruit de fond ne se pose pas. Par contre, le problème rencontré est que « combien de spectres disponibles seront utilisés pour mesurer l'intensité de l'aire nette du pic ? ».

La figure 1.2 nous permet d'estimer l'aire nette du pic [3].

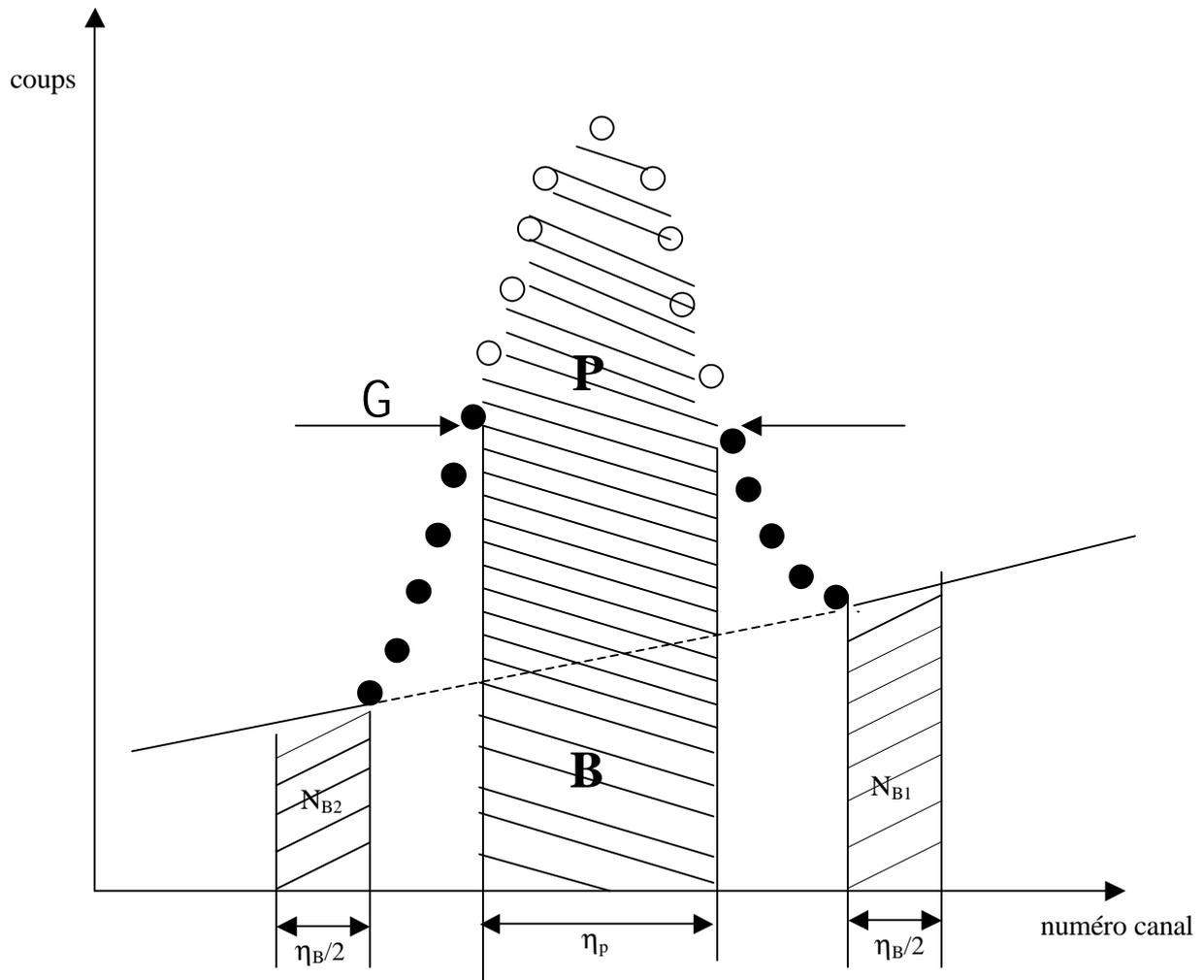


Figure 1.2. Mesures de l'aire nette du pic et du bruit de fond pour le spectromètre à énergie dispersive.

L'intégrale de coups sous le pic est donnée par

$$N_t = P + B \quad (1.4)$$

avec

N_t est l'intégrale du pic

P est l'aire nette du pic

B est l'aire du bruit de fond

Ainsi, l'aire nette P du pic s'écrit

$$P = N_t - B \quad (1.5)$$

Les régions du bruit de fond sont localisées symétriquement par rapport au centre du pic, et chaque région contient $\eta_B / 2$ canaux.

Par suite, le bruit de fond à l'intérieur de η_p canaux est estimé comme

$$B = \frac{\eta_p}{\eta_B} (N_{B1} + N_{B2}) \quad (1.6)$$

où

N_{B1} indique le nombre de coups total dans $\eta_B / 2$ canaux dans la région du bruit de fond de basse énergie ;

N_{B2} représente le nombre de coups total dans $\eta_B / 2$ canaux dans la région du bruit de fond de haute énergie ;

η_p est le nombre de canaux choisi pour calculer l'intégrale du pic.

Par conséquent, les coups de l'aire nette du pic sont estimés par

$$P = N_t - \frac{\eta_p}{\eta_B} (N_{B1} + N_{B2}) \quad (1.7)$$

L'erreur aléatoire dans P, due aux statistiques de calcul s'écrit

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_{N_t}^2 + \sigma_B^2}$$

En appliquant la relation $\sigma_N = \sqrt{N}$ [3], la dernière relation devient

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \sqrt{N_t + \left(\frac{\eta_p}{\eta_B}\right)^2 (N_{B1} + N_{B2})} \\ \sigma_p &= \sqrt{P + B + \left(\frac{\eta_p}{\eta_B}\right) B} \\ \sigma_p &= \sqrt{P + B \left(1 + \frac{\eta_p}{\eta_B}\right)} \end{aligned} \quad (1.8)$$

A partir de l'équation (1.8), il est évident que l'erreur aléatoire dans P peut être minimale en utilisant un grand nombre de canaux η_B pour estimer le bruit de fond.

L'intensité de l'aire nette du pic est donnée par

$$I_{p-B} = \frac{P}{t_r} \quad (1.9)$$

avec

$$I_{p-B} = I_p - I_B \quad (1.10)$$

t_r est le temps réel de comptage

Par conséquent, l'erreur relative aléatoire dans l'intensité de l'aire nette du pic est égale à l'erreur relative aléatoire dans les coups de l'aire nette du pic

$$\frac{\sigma_{I_{p-B}}}{I_{p-B}} = \frac{\sigma_P}{P} = \frac{\sqrt{N_t + \sigma_B^2}}{P} \quad (1.11)$$

Or, le nombre de coups N_B intégrés dans les η_B canaux sera relié au bruit de fond estimé sous le pic par [3]

$$N_B = \frac{B}{\eta_p} \eta_B \quad (1.12)$$

Alors,

$$\sigma_{N_B} = \frac{\partial B}{\partial N_B} \sigma_{N_B} = \frac{\eta_p}{\eta_B} \sqrt{N_B} \quad (1.13)$$

Deux cas peuvent se présenter

1^{er} cas : si $\eta_B \gg \eta_p$ alors $\frac{\eta_p}{\eta_B} \ll 1$

Ainsi, σ_B^2 dans l'équation (1.11) peut être insignifiant comparé à N_t

$$\frac{\sigma_P}{P} = \frac{\sqrt{N_t}}{P} = \frac{\sqrt{P + B}}{P} \quad (1.14)$$

2^{ème} cas : si $\eta_B = \eta_p$ alors $\frac{\eta_p}{\eta_B} = 1$ et $\sigma_B = \sqrt{N_B}$

D'où les relations (1.8) et (1.11) nous donnent

$$\frac{\sigma_P}{P} = \frac{\sqrt{P + 2B}}{P} \quad (1.15)$$

Nous avons constaté que dans les deux cas, lorsque l'aire nette du pic est grande par rapport à celle du bruit de fond, cette dernière n'a pas d'influence sur l'intensité de l'aire nette du pic.

1.2. Théorie générale de la fluorescence X à réflexion totale (TXRF)

1.2.1. Introduction

Un des problèmes majeurs qui empêche l'obtention de bonnes limites de détection des éléments présents dans un échantillon est le bruit de fond élevé dû à la diffusion provenant du matériel de support de cet échantillon [3]. En outre, lorsque les éléments d'intérêt dans un échantillon se présentent dans des concentrations relativement faibles, il est préférable d'appliquer les techniques d'analyse en traces.

Dans la pratique, la réflexion totale des rayons X est la première découverte par Compton en 1923, quand la réflexion des rayons X dans des angles de quelques milliradians sur un argent poli ou un miroir en verre a été démontrée. Cinquante ans plus tard, la fluorescence X à réflexion totale a initialement été suggérée comme une méthode analytique par Yoneda et Horiuchi en 1971, lorsqu'ils ont impliqué un modèle pour la réduction du bruit de fond en déposant des échantillons sur une surface optiquement plate [4]. Cette méthode a été ensuite poursuivie par Aiginger et Wobrauschek depuis 1974.

Ainsi, l'analyse par fluorescence X à réflexion totale (TXRF) est une variante de la fluorescence X à énergie dispersive (EDXRF) qui diffère de la fluorescence X conventionnelle en deux caractéristiques essentielles [5] :

- le rayon primaire tombe sur l'échantillon sous un angle d'incidence inférieur ou égal à l'angle critique dans lequel la réflexion totale des rayons X a eu lieu ;
- le rayon primaire tombe également sur une surface plane et lisse sur laquelle le réflecteur porte échantillon ou l'échantillon lui-même doit être examiné.

Grâce à cette technique, le bruit de fond est très faible et la limite de détection peut descendre jusqu'à une dizaine de nanogrammes.

1.2.2. Principe de la réflexion totale

1.2.2.1. Description du spectromètre à réflexion totale

Le spectromètre à réflexion totale des raies-X est illustré par la figure 1.3 [6].

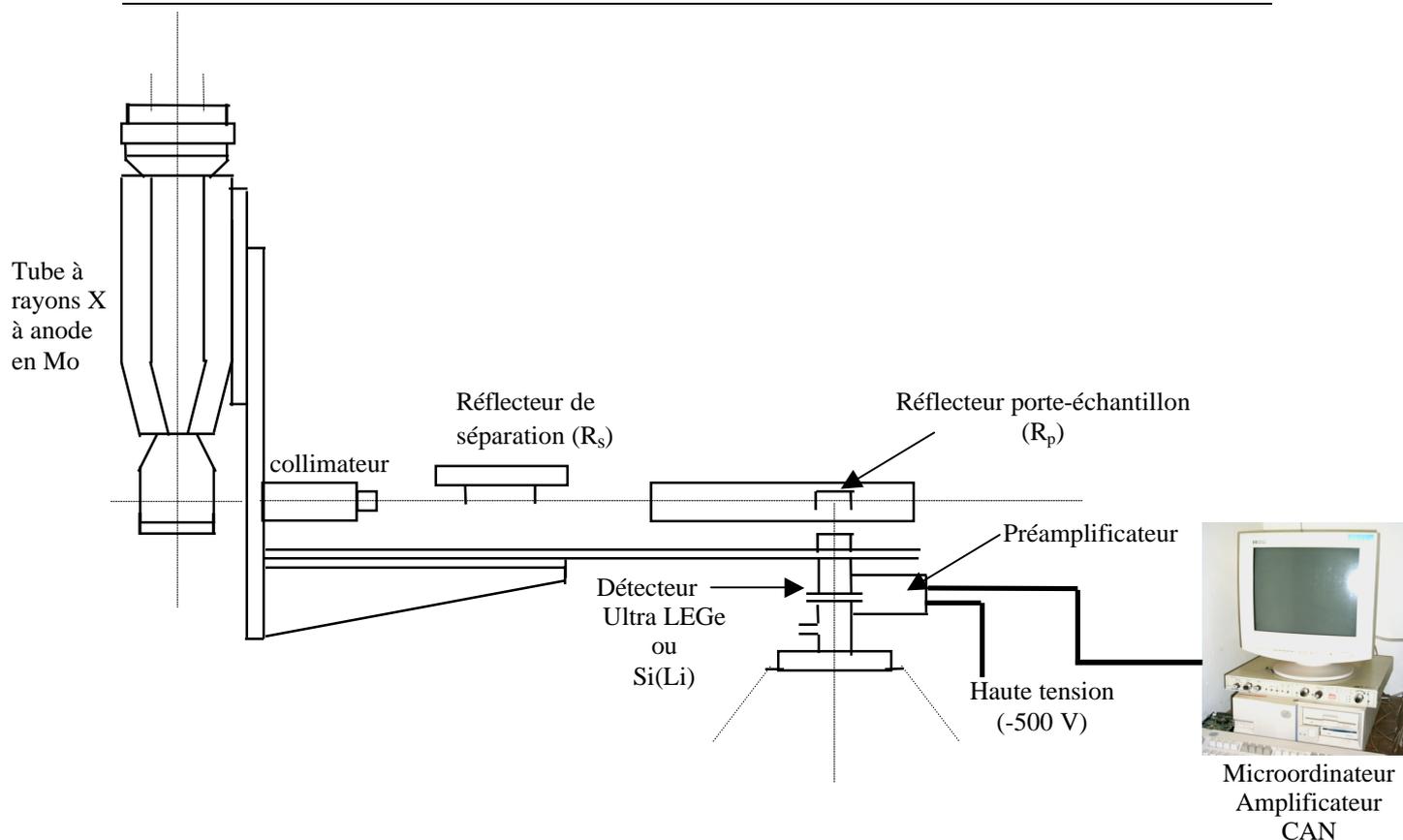


Figure 1.3. Schéma d'un spectromètre de fluorescence X à réflexion totale (TXRF).

Ce spectromètre est composé par

- un tube à rayons X *SIEMENS* de type D FK-60 à anode en molybdène (Mo). Il est alimenté par un générateur de rayons X *SIEMENS KRISTALLOFLEX 710H* avec une puissance de sortie de 2,7 kW, une haute tension variant de 20 à 55 kV et un courant du tube allant de 5 à 60 mA ;
- un collimateur muni de deux fentes parallèles qui focalise les faisceaux. Il donne des radiations presque tangentes au premier réflecteur ;
- un premier réflecteur appelé réflecteur de séparation R_s ou de coupure. Il sert à l'isolement des radiations d'excitation ;
- un deuxième réflecteur appelé réflecteur porte échantillon R_p ;
- un détecteur Ultra LEGe pur ayant une résolution de 160 eV utilisé pour l'analyse des échantillons d'aérosols en 2000. Mais, à cause de la détérioration de ce détecteur, il est remplacé par un détecteur Si(Li) de résolution 181 eV destiné pour l'analyse des échantillons d'eaux usées. Ils transforment l'énergie des photons en impulsions électriques ;

- un préamplificateur. Il a pour rôle de convertir ces impulsions électriques en impulsions de tension ;
- une source de haute tension (tension négative de 500 V) qui polarise le détecteur ;
- un inspecteur de marque 1510 comprenant un amplificateur destiné au recueil des impulsions de tension et à l'élimination des fréquences extrêmement basses et hautes, et un convertisseur analogique numérique (CAN) ;
- un microordinateur qui joue le rôle d'un analyseur multicanal ou MCA associé à un logiciel S100 pour accéder aux mesures. Le microordinateur effectue les analyses qualitative et quantitative à l'aide du logiciel AXIL.

1.2.2.2. Principe fondamental de la TXRF

La TXRF travaille avec un angle d'incidence de la radiation excitatrice plus petit que l'angle critique. Ainsi, sous le régime de la réflexion totale, il n'y a presque pas d'interaction entre la radiation et le réflecteur, et conséquemment il n'a presque pas dissipation de la radiation primaire. Le résultat est une réduction très importante du bruit de fond qui constitue la base de la sensibilité de la méthode [7].

Ce principe de la TXRF est donné par la figure 1.4 ci-dessous.

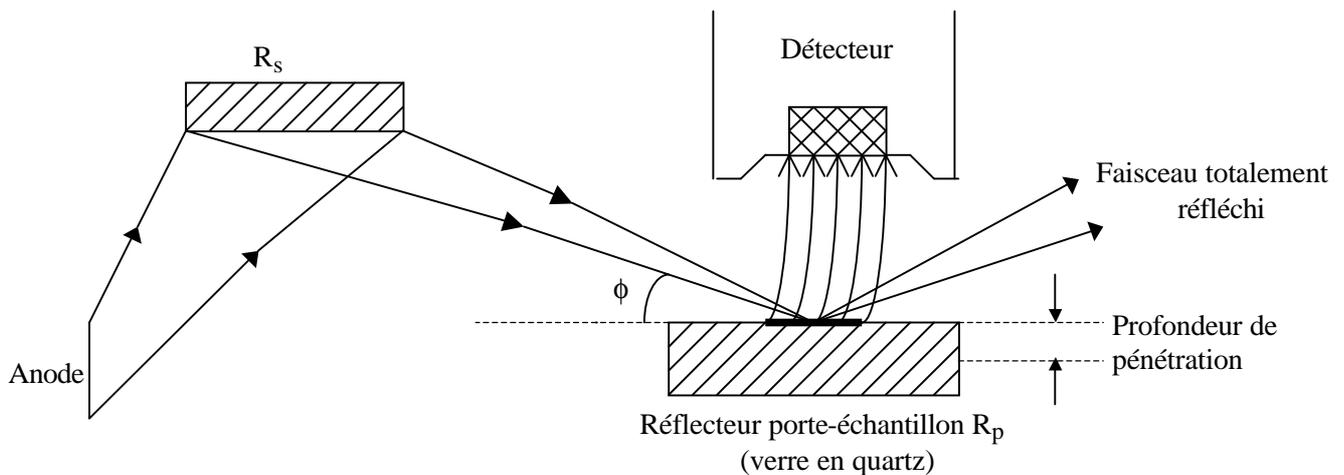


Figure 1.4. Schéma du principe de la TXRF

Le faisceau collimaté de rayons X est ensuite réfléchi totalement une deuxième fois par la surface polie et plane du réflecteur porte échantillon R_p (sur lequel se trouve l'échantillon même), sous un angle inférieur à l'angle critique ϕ_{crit} de la réflexion totale. Le détecteur Ultra LEGe ou Si(Li) est positionné perpendiculairement au plan optique et à une distance la plus proche possible de l'échantillon.

Trois paramètres physiques peuvent déterminer la performance de la méthode de TXRF : l'angle critique de la réflexion, la réflectivité et la profondeur de pénétration.

a) Angle critique ϕ_{crit}

La réflexion totale peut avoir lieu si la radiation arrive d'un milieu optiquement dense et réfléchit sur un milieu optiquement faible. Pour les rayons X, aucun milieu n'est optiquement faible que le vide, alors la réflexion totale est généralement possible. Ainsi, la densité optique décrite par l'indice de réfraction, n , est légèrement inférieure à 1. En négligeant les effets d'absorption, l'indice de réfraction est donné par :

$$n = 1 - \delta \quad (1.16)$$

où δ est un nombre réel positif très petit de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$ et dépend du numéro atomique Z de la matière du réflecteur, de la masse atomique A [g], de la densité ρ [g.cm⁻³] et de l'énergie E des photons X incidents [keV] [8]

$$\delta = 4,12 \cdot 10^{-4} \left(\frac{Z}{A} \right) \rho E^{-2} \quad (1.17)$$

D'après la loi de réfraction,

$$\cos \phi = n \cos \phi' \quad (1.18)$$

on peut écrire

$$\cos \phi_{crit} = n \quad \text{soit} \quad \cos \phi_{crit} = 1 - \delta \quad (1.19)$$

Cette dernière relation est dite la loi de Snell.

Comme δ est très petit ainsi que ϕ_{crit} , le développement du $\cos \phi_{crit}$ au premier ordre donne :

$$1 - \frac{(\phi_{crit})^2}{2} \approx 1 - \delta$$

L'angle critique de la réflexion totale s'écrit :

$$\phi_{crit} = \sqrt{2\delta} \quad (1.20)$$

Comme l'expression de l'énergie s'écrit

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{où} \quad \begin{cases} h \text{ constante de Planck [J.s];} \\ c \text{ vitesse de la lumière [cm.s}^{-1}\text{];} \\ \lambda \text{ longueur d'onde des radiations incidentes [cm].} \end{cases}$$

alors les équations (1.17) et (1.20) nous donnent [9]

$$\phi_{\text{crit}} = \left[5,4 \cdot 10^{10} \frac{Z\rho}{A} \lambda^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \rho \text{ en [g.cm}^{-3}\text{]} \\ A \text{ en [g]} \\ \lambda \text{ en [cm]} \\ \phi_{\text{crit}} \text{ en [rd]} \end{cases}$$

En introduisant la relation $\lambda \left[\text{\AA} \right] = \frac{12,4}{E[\text{keV}]}$, l'équation (1.21) devient :

$$\phi_{\text{crit}} = \frac{28,8}{E} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \quad (1.22)$$

Il s'agit donc du réflecteur de séparation R_S qui est une substance rectangulaire en quartz (Suprasil) de masse volumique $\rho = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ et de dimension $(50 \times 20 \times 5) \text{ mm}^3$.

En remplaçant Z , ρ et A par leurs valeurs, nous obtenons [10]

$$E = \frac{32,3}{\phi_{\text{crit}}} \quad (1.23)$$

où E en [keV] et ϕ_{crit} en [mrd]

Cette équation (1.23) donne la relation de dépendance entre l'angle limite ϕ_{crit} et l'énergie de la radiation incidente. Autrement dit, l'angle limite pour la réflexion diminue avec l'énergie croissante.

Pour $\phi < \phi_{\text{crit}}$, la réflexion totale a eu lieu, produisant quelques nombres de photons dispersés et résultant dans un bruit de fond très faible.

Ainsi, le réflecteur de séparation est appelé le réflecteur de coupure ou de «cut off» qui élimine toutes les radiations incidentes (y compris le rayonnement de freinage) d'énergie supérieure à l'énergie de coupure E_{coupure} correspondant à un angle de coupure noté ϕ_{coupure} . A ce moment là, les photons d'énergie inférieure à E_{coupure} sont réfléchis tandis que les photons d'énergie supérieure à E_{coupure} sont réfractés et absorbés par le réflecteur de séparation. Ce dernier joue donc un rôle d'un « filtre passe-bas ». Ce phénomène est illustré par la figure 1.5 [11]

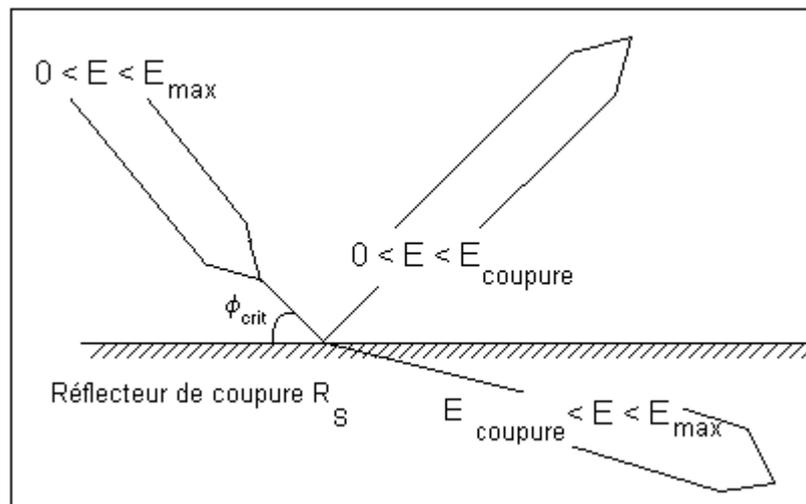


Figure 1.5. Schéma illustrant le principe de coupure des radiations de haute énergie au niveau du réflecteur de coupure R_S .

A partir de l'équation (1.23), la relation entre l'angle ϕ_{coupure} et l'énergie E_{coupure} s'écrit

$$\phi_{\text{coupure}} = \frac{32,3}{E_{\text{coupure}}} \quad (1.24)$$

Comme le tube à rayons X à anode en molybdène utilisé au Madagascar-INSTN a des énergies caractéristiques $\text{Mo-K}_\alpha = 17,48 \text{ keV}$ et $\text{Mo-K}_\beta = 19,60 \text{ keV}$, alors $E_{\text{coupure}} = 20 \text{ keV}$. Ce qui donne $\phi_{\text{coupure}} = 1,6 \text{ mrd}$ qui est inférieur à $\phi_{\text{crit}} = 1,79 \text{ mrd}$ [8].

b) Réflectivité

La réflectivité R est définie comme étant le rapport entre les intensités de la radiation réfléchiée et de la radiation incidente. D'après l'équation de Fresnel, la variation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence ϕ en tenant compte de l'angle critique ϕ_{crit} est donnée par [5]

$$R = \frac{\left\{ \sqrt{2} X - \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{\frac{1}{2}} + (X^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 + \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{\frac{1}{2}} - (X^2 - 1)}{\left\{ \sqrt{2} X + \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{\frac{1}{2}} + (X^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 + \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{\frac{1}{2}} - (X^2 - 1)} \quad (1.25)$$

$$\text{avec } X = \frac{\phi}{\phi_{\text{crit}}} \text{ et } Y = \frac{\beta}{\delta}$$

où β l'atténuation des raies-X ;

δ nombre positif très petit.

c) Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration est décrite par [5]

$$z_p = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta} \left\{ \left[(X^2 - 1)^2 + Y^2 \right]^{\frac{1}{2}} - (X^2 - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.26)$$

où z_p est la distance normale mesurée à l'interface dans lequel l'intensité du faisceau réfracté est réduit par le facteur 1/e.

Pour des cas spéciaux de l'angle d'incidence, l'équation (1.26) est réduite aux trois termes suivants

$$\text{Pour } \phi \rightarrow 0 \quad z_p = \sqrt{\frac{mc^2}{16\pi N_A e^2}} \sqrt{\frac{A}{Z}} = 3,4 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{A}{Z}} \quad (1.27)$$

$$\text{Pour } \phi = \phi_{\text{crit}} \quad z_p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\mu^*}} \quad (1.28)$$

$$\text{Pour } \phi \gg \phi_{\text{crit}} \quad z_p = \frac{\phi}{\mu^*} \quad (1.29)$$

Avec m [g] la masse du négaton, c [cm.s⁻¹] la vitesse de la lumière, N_A le nombre d'Avogadro, e [coulomb] la charge du négaton, A [g] la masse atomique, Z le numéro atomique, λ [cm] la longueur d'onde de la radiation incidente, μ^* [g.cm⁻¹] le coefficient d'absorption linéaire et ϕ [mrd] l'angle d'incidence.

1.2.3. Expression de l'intensité fluorescente en fonction de la sensibilité par la méthode à réflexion totale.

La fluorescence X à réflexion totale est conçue spécialement pour l'analyse multi-élémentaire en traces des échantillons liquides.

Comme ces échantillons sont minces, alors le terme $a_i \rho d$ dans l'équation de l'intensité fluorescente (1.3) est très petit devant 1.

En faisant le développement en série limité au premier ordre en $a_i \rho d$ du terme $1 - \exp(-a_i \rho d)$, l'expression (1.3) devient :

$$I_i = G_0 K_i (\rho_i d) \quad (1.30)$$

En terme de concentration, l'équation (1.30) devient :

$$I_i = G_0 K_i C_i \quad (1.31)$$

avec C_i est la concentration de l'élément i , exprimée en [ng.g⁻¹]

Dans la pratique, l'intensité fluorescente donnée par (1.31) s'écrit

$$I_i = S_i C_i \quad (1.32)$$

tel que $S_i = G_0 K_i$ représente la sensibilité de l'élément i

Pour un échantillon infiniment mince, l'intensité fluorescente I_i est une relation linéaire de la concentration C_i et le coefficient de la linéarité dépend de la constante géométrique du système.

En fluorescence X, il faut établir des courbes d'étalonnage en sensibilité pour les raies-K et les raies-L pour pouvoir déterminer les concentrations C_i de l'élément i dans un échantillon à analyser.

Il s'agit donc de prendre **des échantillons étalons de concentrations connues C_i** dont leurs intensités sont données par (1.32).

Pour réduire les effets de matrice et pour compenser les variations dues aux instrumentations, nous effectuons des analyses relatives.

Par des analyses relatives, nous introduisons dans la préparation de chaque échantillon étalon à mesurer un étalon interne EI de concentration C_{EI} . La quantité de cet étalon interne est la même pour tous les échantillons étalons préparés à partir des solutions d'éléments étalons. Ainsi, nous pouvons écrire une équation analogue à la précédente.

$$I_{EI} = S_{EI} C_{EI} \quad (1.33)$$

En faisant le rapport des intensités I_i et I_{EI} , nous obtenons l'intensité relative.

$$\frac{I_i}{I_{EI}} = \frac{S_i}{S_{EI} C_{EI}} C_i \quad (1.34)$$

Ainsi, l'intensité relative est indépendante de la constante géométrique. Elle devient donc une fonction linéaire de la concentration C_i . Donc, pour un élément i donné et pour un étalon interne de concentration C_{EI} , la quantité $\frac{S_i}{S_{EI} C_{EI}}$ reste constante. Cette dernière constitue la sensibilité relative S de l'élément étalon i par rapport à S_i . Elle est indépendante de la matrice.

$$\frac{I_i}{I_{EI}} = S C_i \quad (1.35)$$

où C_i est la concentration de l'élément étalon i , [ng.g⁻¹]

$S = \frac{S_i}{S_{EI} C_{EI}}$ est la sensibilité relative de l'élément étalon i par rapport à S_i , en coups par seconde par nanogramme, soit [cps.ng⁻¹].

Dans cette relation, S_i représente la sensibilité de l'élément étalon i en [cps.ng⁻¹], S_{EI} indique la sensibilité de l'étalon interne EI en [cps.ng⁻¹], et C_{EI} est la concentration de l'étalon interne en [ng.g⁻¹].

A partir de l'équation (1.35), les courbes de variation de l'intensité relative $\frac{I_i}{I_{EI}}$ en fonction de la concentration C_i pour les raies-K et les raies-L sont des droites dont leur pente est la sensibilité relative S . L'ensemble de ces pentes permet d'établir les courbes de variation de la sensibilité relative S en fonction du numéro atomique Z de l'élément i pour ces deux raies par la méthode à réflexion totale. Les tracés de ces courbes sont illustrés par les figures 2.3 et 2.4 du deuxième chapitre et par les figures 3.2 et 3.3 du troisième chapitre. Ces courbes s'appellent les courbes d'étalonnage en sensibilité par la méthode à réflexion totale. L'obtention de ces courbes nous permet de déterminer les concentrations inconnues des divers échantillons à analyser.

Ainsi donc, la concentration C_i d'un élément i dans un échantillon à analyser est calculée à partir de l'équation (1.34)

$$C_i = \frac{S_{EI} C_{EI}}{S_i} \frac{I_i}{I_{EI}} \quad (1.36)$$

où C_i la concentration de l'élément i dans un échantillon à analyser en $[\text{ng.g}^{-1}]$, I_i l'intensité de l'aire nette du pic de l'élément i en $[\text{cps}]$, I_{EI} l'intensité de l'aire nette du pic de l'élément étalon EI en $[\text{cps}]$.

Il faut noter que les sensibilités relatives des éléments qui ne sont pas présents dans les échantillons étalons sont déterminées par la méthode d'interpolation à partir des courbes de variation de la sensibilité relative en fonction du numéro atomique.

1.2.4. Limite de détection

Pour la limite de détection, la définition suivante est généralement acceptée [12]

$$I_{LD} = I_B + 3\sigma_{(I_B)} \quad (1.37)$$

I_B est l'intensité du bruit de fond

$\sigma_{(I_B)}$ est l'écart type de l'intensité du bruit de fond

I_{LD} n'est significative que l'intensité du pic dépasse le pourcentage du bruit de fond par 3 fois de l'écart-type. Ainsi, I_{LD} est transformée en unité de concentration dans le cas usuel pour donner une limite de détection des éléments.

Si la concentration C_i est reliée à l'intensité I_p par [3], [12]

$$I_p = S_i C_i + I_B \quad (1.38)$$

avec I_p l'intensité de l'intégrale du pic, S_i la sensibilité de l'élément i , I_B l'intensité du bruit de fond et C_i la concentration de l'élément i .

Comme I_{LD} est transformée en unité de concentration, la limite de détection détectable est :

$$C_{LD} = \frac{(I_{p-B})_{LD}}{S_i} = \frac{I_{LD} - I_B}{S_i} = \frac{3\sigma_B}{S_i} \quad (1.39)$$

En supposant que la fluctuation du nombre de coups N_B (donné par (1.12)) intégrés dans les η_B canaux dans la région du bruit de fond suit la loi de distribution gaussienne, nous pouvons écrire [3]

$$\sigma_{IB} = \frac{\sqrt{N_B}}{t_B} = \frac{\sqrt{I_B t_B}}{t_B} = \sqrt{\frac{I_B}{t_B}} \quad (1.40)$$

Par suite, l'équation (1.39) devient [13]

$$C_{LD} = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_B}{t_B}} \quad (1.41)$$

Puisque les intensités du bruit de fond et du pic sont mesurées chacune dans un même intervalle de temps. Alors, l'équation (1.41) peut être exprimée en termes de temps de collecte total t ($t = t_p + t_B = 2t_B$) comme

$$C_{LD} = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{2I_B}{t}}$$

$$C_{LD} = \frac{3\sqrt{2}}{S_i} \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad (1.42)$$

Il y a une méthode pour le calcul de C_{LD} utilisant uniquement un seul étalon de concentration connue $C_{\text{étalon}}$. La composition de cet étalon est choisie de façon à ce qu'elle soit identique à celle de l'échantillon à analyser.

Ainsi, la relation (1.38) nous donne [3]

$$S_i = \frac{I_p - I_B}{C_{\text{étalon}}} = \frac{I_{p-B}}{C_{\text{étalon}}} \quad (1.43)$$

où $I_{p-B} = I_p - I_B$ (cf. (1.10)) est l'intensité de l'aire nette dans le pic en dessus du bruit de fond.

En portant (1.43) dans (1.42), nous obtenons

$$C_{LD} = \frac{3\sqrt{2}}{I_{p-B}} \sqrt{\frac{I_B}{t}} C_{\text{étalon}} \quad (1.44)$$

$$\text{avec } t = 2 t_B = 2 t_p \quad (1.45)$$

En terme des intensités, les deux relations suivantes sont obtenues

$$I_B = \frac{N_B}{t_B} \quad I_{p-B} = \frac{N_{p-B}}{t_B} \quad (1.46)$$

En portant (1.45) et (1.46) dans l'équation (1.44), on a

$$C_{LD} = 3\sqrt{2} \frac{t_B}{N_{p-B}} \sqrt{\frac{N_B}{t_B (2 t_B)}} C_{\text{étalon}} = \frac{3\sqrt{2} t_B}{N_{p-B}} \sqrt{\frac{N_B}{2 t_B^2}} C_{\text{étalon}}$$

Par suite, la concentration minimale détectable C_{LD} s'écrit

$$C_{LD} = 3 C_{\text{étalon}} \frac{\sqrt{N_B}}{N_{p-B}} \quad (1.47)$$

où N_{p-B} est l'aire nette du pic notée encore N_{net}

N_B est l'aire du bruit de fond

Soit

$$C_{LD} = 3 C_{\text{étalon}} \frac{\sqrt{N_B}}{N_{\text{net}}} \quad (1.48)$$

Puisque la composition de l'étalon de concentration $C_{\text{étalon}}$ est presque la même que celle de l'échantillon i à analyser, alors nous écrivons

$$(C_{LD})_i = 3 C_i \frac{\sqrt{(N_B)_i}}{(N_{net})_i} \quad (1.49)$$

C_i est la concentration de l'élément i considéré, en $[\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}]$;

$(N_{net})_i$ indique l'aire nette du pic de l'élément i ;

$(N_B)_i$ représente l'aire du bruit de fond.

Nous avons constaté qu'en diminuant le bruit de fond, nous avons amélioré la limite de détection. Les courbes de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique sont représentées par les figures 2.5 et 3.4 pour les raies-K et par la figure 2.6 pour les raies-L.

1.2.5. Avantages de la méthode de TXRF

La fluorescence de rayons X en réflexion totale (TXRF) est une nouvelle application de l'analyse par fluorescence X de rayons X en énergie dispersive. Elle présente les avantages suivants :

- l'augmentation importante de la sensibilité en comparaison de la XRF conventionnelle permet le dosage multi-élément même des ultratracés. Ainsi, le TXRF peut doser simultanément tous les éléments allant du soufre ($Z = 16$) à l'uranium ($Z = 92$).
- le schéma du spectromètre de TXRF, illustré sur la figure 1.3, peut être lié aux caractéristiques suivantes [14].
 - * Excitation efficace de l'échantillon par les faisceaux primaires et réfléchis qui cèdent facilement les deux raies fluorescentes parallèles ;
 - * Réduction du bruit de fond car les rayons X ne pénètrent presque pas dans le réflecteur (ayant une profondeur de pénétration de quelques nanomètres) ;
- l'utilisation de l'étalon interne et l'étalonnage universel facilitent l'analyse quantitative d'une manière remarquable ;
- la limite de détection peut descendre jusqu'à $4,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ soit de l'ordre de 4,5 ppb ;
- le volume d'échantillon utilisé est relativement faible, de $5 \mu\text{L}$ à $20 \mu\text{L}$;
- les échantillons forment une couche mince de dépôts sur le réflecteur, ainsi, l'approximation de la couche mince est applicable pour l'analyse quantitative.

1.2.6. Evaluation des erreurs

En fluorescence X, deux sortes d'erreurs peuvent envisager: l'erreur systématique et l'erreur aléatoire.

1.2.6.1. Erreur systématique

En général, l'erreur systématique est due

- * à la préparation des solutions étalons c'est-à-dire la façon de pipeter chaque solution étalon à l'aide des micropipettes ;

- * à la contamination lors de la préparation de l'échantillon ;

- * aux phénomènes d'absorption et aux effets d'interéléments au niveau de la matrice ;

- * aux fluctuations statistiques au cours de la mesure des intensités dans le MCA. Autrement dit, il arrive dès fois que le comptage demande un laps de temps pour accéder aux spectres.

- * au réglage du système de mesure.

a) Erreur sur la sensibilité

En tenant compte de la relation (1.34), l'expression de la sensibilité relative est donnée par

$$S = \frac{S_{EI} C_{EI}}{S_i}$$

Il faut noter que la sensibilité relative S est indépendante de la matrice du fait que S_i et S_{EI} varient d'une façon similaire avec la matrice. Comme les expressions des sensibilités S_i et S_{EI} s'écrivent $S_i = G_0 K_i$ et $S_{EI} = G_0 K_{EI}$, alors la sensibilité relative ne dépend que du paramètre physique, de l'efficacité du détecteur et de la distribution spectrale de la source excitatrice.

Par suite, comme la sensibilité S_{EI} est constante alors l'incertitude sur la sensibilité relative S est calculée par :

$$\Delta S = \sqrt{\left(\frac{1}{S_i^2} C_{EI}\right)^2 \Delta S_i^2 + \frac{1}{S_i} \Delta C_{EI}^2} \quad (1.50)$$

Ainsi, l'erreur systématique due aux 1^{er}, 2^e et 5^e cas du §1.2.6.1. est valable pour calculer ΔS_i .

b) Erreur sur la concentration

L'équation (1.36) nous donne l'expression de la concentration

$$C_i = \frac{S_{EI} C_{EI}}{S_i} \frac{I_i}{I_{EI}}$$

L'incertitude sur la concentration est obtenue par

$$\Delta C_i = \sqrt{\left(\frac{1}{S_i} \frac{I_i}{I_{EI}} C_{EI}\right)^2 \Delta S_i^2 + \left(\frac{1}{S_i} \frac{1}{I_{EI}} C_{EI}\right)^2 \Delta I_i^2 + \left(\frac{1}{S_i} \frac{I_i}{I_{EI}^2}\right)^2 \Delta I_{EI}^2 + \left(\frac{1}{S_i} \frac{I_i}{I_{EI}}\right)^2 \Delta C_{EI}^2} \quad (1.51)$$

Les quatre cas de l'erreur systématique cités dans le §1.2.6.1 sont valables pour déterminer ΔC_i . L'erreur générée par les courbes d'étalonnage en sensibilité influe également sur le calcul d'erreur de C_i .

c) Erreur sur la limite de détection

De la formule (1.49), la limite de détection peut s'écrire comme

$$(C_{LD})_i = 3 C_i \frac{[(N_B)_i]^{\frac{1}{2}}}{(N_{net})_i}$$

L'incertitude sur la limite de détection sera

$$\Delta(C_{LD})_i = \sqrt{\frac{(N_B)_i}{(N_{net})_i^2} \Delta C_i^2 + \frac{C_i}{2(N_{net})_i [(N_B)_i]^{\frac{1}{2}}} \Delta(N_B)_i^2 + \frac{C_i (N_B)_i^{\frac{1}{2}}}{(N_{net})_i^2} \Delta(N_{net})_i^2} \quad (1.52)$$

L'erreur systématique due au 1^{er} cas du §1.2.6.1. est encore valable. Il existe également l'erreur due à la limitation des deux extrémités du pic pour marquer l'intégrale du pic choisi. En effet, cette erreur est commise sur les valeurs exactes du nombre de coups $(N_B)_i$ et $(N_{net})_i$. On en déduit donc les erreurs $\Delta(N_B)_i$ et $\Delta(N_{net})_i$.

1.2.6.2. Erreur aléatoire

L'erreur aléatoire est obtenue par les variations instrumentales telles que les bruits électroniques et l'instabilité de la chaîne [3].

De la formule (1.7), l'expression de l'aire nette du pic devient

$$N_{\text{net}} = N_t - \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} (N_{B1} + N_{B2}) \quad (1.53)$$

En combinant les relations (1.8) et (1.53), l'écart-type de l'aire nette s'écrit

$$\sigma_{N_{\text{net}}} = \sqrt{N_{\text{net}} + N_B \left(1 + \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \right)} \quad (1.54)$$

L'erreur relative sur l'aire nette du pic se calcule donc comme

$$\frac{\sigma_{N_{\text{net}}}}{N_{\text{net}}} = \frac{\sqrt{N_{\text{net}} + N_B \left(1 + \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \right)}}{N_{\text{net}}}$$

Par suite,

$$\frac{\sigma_{N_{\text{net}}}}{N_{\text{net}}} = \frac{\sqrt{N_{\text{net}} \left[1 + \frac{N_B}{N_{\text{net}}} \left(1 + \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \right) \right]}}{N_{\text{net}}} \quad (1.55)$$

1^{er} cas: si $\eta_{N_B} \gg \eta_{N_{\text{net}}}$ alors $\frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \ll 1$ c'est-à-dire $1 + \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \approx 1$

L'équation (1.55) s'écrit

$$\frac{\sigma_{N_{\text{net}}}}{N_{\text{net}}} = \frac{\sqrt{N_{\text{net}} + N_B}}{N_{\text{net}}} \quad (1.56)$$

2^e cas: si $\eta_{N_B} = \eta_{N_{\text{net}}}$ alors $\frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} = 1$ c'est-à-dire $1 + \frac{\eta_{N_{\text{net}}}}{\eta_{N_B}} \approx 2$

L'erreur commise sur l'aire nette du pic devient

$$\frac{\sigma_{N_{\text{net}}}}{N_{\text{net}}} = \frac{\sqrt{N_{\text{net}} + 2N_B}}{N_{\text{net}}} \quad (1.57)$$

Chapitre 2

Analyse des échantillons d'aérosols

2.1. Introduction

L'air est indispensable à la vie, mais il peut avoir des effets nocifs si sa qualité est mauvaise. La pollution atmosphérique est un phénomène très complexe compte tenu de la diversité des polluants susceptibles d'être présents dans l'atmosphère.

Cette pollution constitue un danger immédiat pour la santé, mais a également un effet retard au fil des années. Ainsi, les effets de la pollution sur la santé augmentent en fonction des concentrations des substances polluantes dans l'air.

2.1.1. Différents polluants de l'air

2.1.1.1. Classification des polluants

Les polluants de l'air sont classés en fonction de leurs états physique et chimique. Il s'agit des particules, des polluants gazeux (gaz et vapeurs) et des odeurs.

a) Particules

Les particules sont constituées par des particules de matière solide (aérosols solides, poussières, fumées,...) et par des particules de matière liquide.

α) Particules de matière solide

Les particules de matière solide appelées encore les matières particulaires en suspension dans l'air comprennent les particules totales en suspension, le PM10 (matière particulaire en suspension avec un diamètre aérodynamique équivalent (DAE) inférieur à 10 μm), les particules fines et ultrafines, la fumée d'échappement à moteur diesel, les cendres émises par le charbon, les poussières minérales (par exemple charbon, amiante, calcaire, ciment), les poussières de métal et fumées (comme le zinc, le cuivre, le fer, le plomb), le nuage acide (acide sulfurique,.....), les particules fluorées, les fumées de pétrole, ...[15].

β) Particules de matière liquide

Il s'agit du brouillard d'huile ou de goudrons, des gouttelettes entraînées,

b) Polluants gazeux

Il s'agit des gaz inorganiques et des gaz organiques.

α) Gaz inorganiques

Ils comprennent les composés sulfureux (dioxyde et trioxyde de soufre, acide sulfurique, sulfates, ...), les composés d'azote (monoxyde et dioxyde d'azote, acides nitreux et nitrique, ammoniac), le monoxyde et dioxyde de carbone, les dérivés du plomb, hydrogène sulfuré, ammoniac, chlore, chlorures, acide fluorhydrique, fluorures,

β) Gaz organiques

Ils sont constitués des hydrocarbures (aliphatiques saturés ou non, cyclaniques, aromatiques légers ou polycycliques), des aldéhydes et des cétones (formaldéhyde, acroléine, acétone), des composés organiques volatils (COV) et autres tels qu'alcools, hydrocarbures chlorés, mercaptans, sulfures, ...

Remarque

En général, les polluants chimiques de l'air sont constitués par les composés gazeux et particulaires appelés aussi les « aérosols » [16].

c) Odeurs

Quelques odeurs peuvent être causées par des agents chimiques spécifiques comme le sulfure d'hydrogène, le dissulfure de carbone et les mercaptans (R-SH, R₁SR₂), ...

Il faut noter que dans la plupart des pays développés, les polluants mesurés comprennent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x), la matière particulaire en suspension (MPS), le monoxyde de carbone (CO), l'ozone (O₃), les métaux lourds et les composés organiques volatils (COV).

Par contre, dans les pays en voie de développement, les polluants « classiques » de l'air tels que SO₂, NO_x, MPS, CO, O₃ et le plomb (Pb) sont généralement contrôlés.

2.1.1.2. Catégories de polluants

Nous pouvons distinguer deux catégories de polluants : les polluants primaires et les polluants secondaires.

a) Polluants primaires

Les polluants primaires sont les polluants émis par les activités humaines. Ils sont émis directement dans l'atmosphère sous forme particulaire ou gazeux par des sources identifiables. Les trois polluants primaires sont le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les particules en suspension.

b) Polluants secondaires

Les polluants primaires peuvent évoluer chimiquement dans l'atmosphère pour former les polluants secondaires, qui sont à l'origine de la pollution photochimique et des pluies acides. Ils sont aussi des composés gazeux et particulaires. L'ozone (O₃) est considéré comme un seul polluant secondaire.

2.1.1.3. Six polluants « classiques » de l'air

Les polluants de l'air ont leurs principales origines.

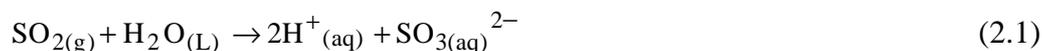
En général, l'atmosphère contient un certain nombre de gaz qui sont asphyxiants (ou toxiques) aux hommes et aux animaux et sont nuisibles aux plantes.

a) Dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre est un gaz piquant, incolore, irritant, soluble dans l'eau et réactif. L'origine de ce gaz est une combinaison des impuretés soufrées des combustibles fossiles (fioul lourd, charbon, gasoil,...) avec de l'oxygène de l'air lors de leur combustion. Le SO₂ contribue également au phénomène des pluies acides. Ces pluies sont la cause de dégradation de la pierre et des matériaux de construction.

Remarque : Formation des pluies acides

En présence d'humidité dans les aérosols, il se forme un acide sulfureux (H₂SO₃) suivant la réaction.



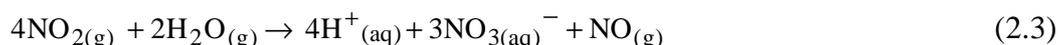
Cette réaction est suivie de la formation d'un acide sulfurique (H₂SO₄).



Il faut noter que SO₂ est un bon indicateur d'un mélange complexe de pollution dite « pollution acido-particulaire ». Les ions sulfates sont des particules de taille inférieure à 2,5 µm.

b) Oxydes d'azote (NO_x)

Ce terme regroupe le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote. C'est une oxydation de l'azote atmosphérique lors de la combustion (combustibles fossiles, carburants, déchets,...). Les oxydes d'azote contribuent aux phénomènes des pluies acides et d'eutrophisation des lacs et rivières, et favorisent la formation d'ozone dans la basse atmosphère (< 10 km d'altitude). Le NO₂ est un gaz relativement soluble dans l'eau. La réaction donnant la formation des pluies acides s'écrit :

*c) Particules en suspension (Ps)*

Les particules en suspension dans l'atmosphère sont habituellement classées, d'après leur dimension, soit en matière déposée (poussières), soit en matière finement divisée en suspension (aérosols). Les poussières grossières qui sont constituées de particules d'un diamètre aérodynamique entre 2 µm et 10 µm tombent assez rapidement et forment l'essentiel de la matière déposée. Les particules plus fines de diamètre aérodynamique inférieur à 2 µm forment des suspensions aériennes mécaniquement stables. Elles sont animées d'un mouvement brownien et peuvent être dispersées dans l'atmosphère par les vents, pratiquement comme un gaz [17]. De plus, les particules en suspension sont des particules microscopiques solides ou liquides, d'origine humaine ou naturelle, qui restent suspendues dans l'air pendant un certain temps. Ces particules varient fortement en taille, composition et origine, et bon nombre d'entre elles sont nocives.

Pour l'échantillonneur *GENT* (figure 2.1), les particules en suspension dans l'air sont divisées en deux catégories selon la taille des particules (diamètre aérodynamique) :

* Les particules grossières ou grosses particules de diamètre aérodynamique compris entre 2,5 µm et 10 µm (PM₁₀) sont retenues par les voies aériennes supérieures. Elles sont appelées souvent les particules inhalables.

* Par contre, les particules fines sont des particules transportées par l'air plus petites que les particules grossières. Elles ont un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 2,5 µm (PM_{2,5}). Ces particules de petites tailles pénètrent facilement dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires où elles se déposent. Elles sont appelées les particules respirables.

Les particules grossières et fines constituent les matières particulaires de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (PM₁₀) dans l'air.

d) Monoxyde de carbone (CO)

CO est un gaz asphyxiant. Il provient de la combustion incomplète des combustibles et carburants (moteurs à essence, circulation routière,...).

e) Ozone (O₃)

L'ozone est un gaz O₃. C'est un gaz remarquable, relativement insoluble dans l'eau. De plus, il est un oxydant très fort et beaucoup plus fort que le chlore. Ce qui explique son utilisation dans le traitement de l'eau où il est utilisé pour désinfecter l'eau, et aussi pour oxyder des composants indésirables pour le fer ou des composés organiques.

En outre, l'ozone est aussi un gaz significativement plus lourd que l'air (sa densité relative à l'air est 1,658). Il résulte d'une forte dégradation de la qualité de l'air. Il contribue également indirectement aux pluies acides ainsi qu'à l'effet de serre.

f) Plomb (Pb)

Le plomb est un métal toxique naturellement présent dans l'environnement et dans les produits de fabrication industriels (métallurgie du Pb). En milieu urbain, la pollution par le plomb était principalement due aux véhicules automobiles fonctionnant au carburant plombé (essence,...) et aux sources industrielles.

2.1.2. Unités utilisées pour décrire les concentrations des polluants de l'air

Pour les gaz et les particules, l'OMS a adopté le système de masse par unité de volume, avec des concentrations généralement exprimées en microgramme par mètre cube [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] ou nanogramme par mètre cube [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$]. Le volume d'une masse d'air varie avec la température ambiante et la pression atmosphérique.

2.1.3. Sources des polluants de l'air

Ces polluants de l'air peuvent être de sources différentes :

- naturelles : les sols, les végétaux, les animaux, les volcans
- anthropiques : par les activités humaines

2.1.3.1. Sources naturelles

Elles comprennent les tempêtes de poussières, l'action volcanique, les incidences de forêt et la formation des particules radioactives des gaz tels que le radon, les régions érodées ; certaines plantes libérant de grandes quantités de pollen, les sources de bactéries, spores et virus [15].

2.1.3.2. Sources anthropiques

Les principales sources anthropiques sont les activités humaines. De ce fait, il y a trois types de sources.

a) Sources stationnaires

α) Sources de la région rurale telles que la production agricole, l'exploitation minière et l'exploitation d'une carrière.

Il s'agit aussi des feux de brousse qui sont les plus souvent des feux allumés dans les périphéries de la ville, pour le renouvellement des pâturages, le défrichage, le charbonnage. En effet, ces feux de brousse s'accompagnent toujours d'émanations importantes de fumées, mais aussi de CO, de CO₂ (combustion de bois) et de matières particulaires en suspension dans l'air.

β) Point industriel ou sources régionales

- Les industries telles que les industries des métaux de base, ... constituent des émetteurs importants, d'une part, par les besoins propres en tant que consommateurs d'énergie fossile et d'autre part, par les émissions spécifiques dues aux procédés de traitement ou de fabrication (les fabrications des produits chimiques et des minéraux non métalliques). Il s'agit des émissions de SO₂, des COV, de CO₂, de CO.

- Effet de serre : C'est une conséquence de la pollution atmosphérique urbaine à grande échelle. Les gaz atmosphériques, dits à effet de serre, provoquent le réchauffement de l'atmosphère terrestre. Les principaux gaz à effet de serre naturels sont la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone, le méthane, l'oxyde nitreux (NO₂) et l'ozone [18].

Il existe également des gaz à effet de serre imputables à l'activité humaine dont les substances destructives de l'ozone comme les chlorofluorocarbones (CFC).

- Sources de communauté : On parle du chauffage des locaux, des déchets municipaux, des cheminées, des équipements de cuisine. Il s'agit également de la production d'énergie concernant principalement les centraux thermiques classiques consommant les combustibles fossiles. Autrement dit, la combustion du charbon des fiouls ou du gaz provoque des émissions des substances dans l'atmosphère : SO₂, CO₂, NO_x, CO et particules.

b) Sources mobiles

Elles comprennent les voitures à essence, les moteurs diesel, les motocyclettes, les avions, les sources routières telles que les poussières fugitives de la circulation automobile.

α) Pollution due aux voitures à essence

Les voitures à essence à Antananarivo sont caractérisées par l'absence quasi-totale de catalyseurs. Ces transports routiers produisent des émissions d'oxydes d'azote, de monoxyde de carbone, de dioxyde de soufre. Il y a également des émissions de quatre espèces chimiques toxiques (benzène, butadiène, formaldéhyde et acétaldéhyde) d'une part, et de plomb et de brome d'autre part [19].

β) Pollution due aux moteurs diesel

En plus des émissions d'oxydes d'azote, les moteurs diesel produisent des quantités importantes de particules nocives. Ces dernières sont constituées de grains de carbone recouvertes de molécules d'hydrocarbures, de métal, de sulfates,

c) Sources internes

Elles tiennent compte de la fumée des tabacs, les sources biologiques (pollen, grains, moisissures, insectes, micro-organismes, allergènes d'animaux, etc....), les émissions de la combustion, les émissions des matériels ou des substances internes tels que les composés organiques volatils (COV), le plomb, le radon, l'amiante, les divers produits chimiques et autres.

2.1.4. Facteurs intervenant dans le transport et la diffusion de polluants

2.1.4.1. Généralités

A l'heure actuelle, la pollution des villes est due essentiellement aux automobiles et aux transports routiers. Le voisinage de nombreux sites industriels reste affecté par les rejets des usines. Dans l'espace, la qualité de l'air varie au niveau même de la ville. Autrement dit, elle est plutôt bonne dans les endroits où la circulation est faible et dans les régions protégées. Par contre, elle est mauvaise lorsque l'on se trouve dans une zone de circulation importante.

Les concentrations des polluants de l'air peuvent être affectées par des facteurs météorologiques (le vent, la turbulence atmosphérique, la stabilité et l'instabilité atmosphériques, la température) et des facteurs physiques (des obstacles)

2.1.4.2. Facteurs météorologiques

a) *Vent*

Il existe une relation évidente entre la vitesse du vent et les niveaux de concentrations de polluants. Plus précisément, les concentrations des polluants dans l'air diminuent avec la vitesse de croissance du vent comme un résultat de dilution. Ainsi, la dispersion des polluants augmente avec la vitesse et la turbulence du vent. Lorsque les vitesses du vent sont élevées, il y a une bonne dispersion des gaz et des particules partout dans l'atmosphère [20]. De plus, une absence de vent contribuera à l'accumulation des polluants près des sources. Sa vitesse augmente généralement avec l'altitude. La formule empirique utilisée par de nombreux organismes de recherche dont l'US EPA est

$$U_Z = U_A \left(\frac{Z}{Z_A} \right)^p \quad (2.4)$$

avec U est la vitesse du vent à l'altitude Z ou Z_A , en $[m.s^{-1}]$

p est un exposant fonction de la stabilité atmosphérique

b) *Turbulence atmosphérique*

La turbulence est l'irrégularité du mouvement du vent. Les mouvements à plus grande échelle vont assurer le transport des polluants. Plus la turbulence est importante, plus la dispersion atmosphérique est meilleure.

c) Stabilité et instabilité atmosphériques

La stabilité ou l'instabilité de l'atmosphère sont les facteurs principaux de la dispersion atmosphérique. Une atmosphère est **stable** si une masse d'air, écartée de sa position d'équilibre, a tendance à y revenir ; instable dans le cas contraire.

d) Température

La température de l'air diminue généralement avec l'altitude de 1°C tous les 100 m [15]. Si la température décroît trop rapidement, l'atmosphère est instable, ce qui favorise également la dispersion des polluants.

e) Humidité relative

L'humidité relative peut avoir un effet sur la vitesse des réactions chimiques dans l'air et sur la vitesse dans laquelle la surface de la terre est devenue sèche. Ces deux facteurs peuvent influencer les niveaux de la qualité de l'air.

2.1.4.3. Facteurs physiques

Il s'agit des obstacles tels que le relief, les bâtiments, ..., qui modifient le régime des vents. Par conséquent, la direction des vents sera déviée autour des obstacles. La vitesse du vent sera plus élevée au sommet des ondulations du terrain et plus faible au fond de celles-ci.

2.1.5. Normes

Les normes sont considérées comme des limites définissant une qualité acceptable de l'air. L'objectif étant de limiter les effets en permettant de ne pas dépasser les seuils que pendant un nombre limité de jours, durant une période de référence.

D'une part, l'OMS est l'un des organismes chargés de l'évaluation des risques sanitaires définissant des recommandations sur les concentrations de polluants à ne pas dépasser pour ne pas porter atteinte à la santé humaine. Les normes adoptées par l'OMS sont les plus utilisées dans les pays en voie de développement. D'autre part, l'Agence pour la Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (*United States Environmental Protection Agency* ou US EPA) a adopté également des normes sur la qualité de l'air ambiant. Les tableaux 2.1 à 2.3 rassemblent les normes adoptées par l'OMS à Genève [15], par l'US EPA [21] et par l'OMS à Dakar [22].

Tableau 2.1. Normes pour les polluants classiques adoptées par l'OMS à Genève en 1999 sur la qualité de l'air ambiant.

Paramètres	Unités	Moyenne annuelle	Valeurs guides	Durée d'exposition
CO	$\mu\text{g.m}^{-3}$	500 – 7000	100 000	15 mn
			60 000	30 mn
			30 000	1 h
			10 000	8 h
Pb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	0,01 – 2	0,5	1 an
NO_x	$\mu\text{g.m}^{-3}$	10 – 150	200	1 h
			40	1 an
O₃	$\mu\text{g.m}^{-3}$	10 – 100	120	8 h
SO₂	$\mu\text{g.m}^{-3}$	5 – 400	500	10 mn
			125	24 h
			50	1 an
PM10	$\mu\text{g.m}^{-3}$		150	24 h
			50	1 an

Tableau 2.2. Normes adoptées par l'US EPA sur la qualité de l'air ambiant.

Paramètres	Unités	Valeurs guides	Période
CO	ppm	9	8 h
		20	1 h
Pb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	1,5	1 an
NO₂	ppm	0,25	1 h
O₃	ppm	0,09	1 h
SO₂	ppm	0,25	1 h
		0,04	24 h
PM10	$\mu\text{g.m}^{-3}$	150	24 h
		50	1 an

Tableau 2.3. Normes adoptées par l'OMS à Dakar en 1999 sur la qualité de l'air.

Paramètres	Valeurs guides [mg.m ⁻³]		Durée d'exposition
	Exposition à courte durée	Exposition à longue durée	
CO	30		1 h
		10	8 h/j
NO _x	0,2		1 h
		0,04 – 0,05	1 an
SO ₂	0,35		1 h
		0,05	1 an
PM10		0,07	24 h

2.2. Matériels et Méthodes

2.2.1. Concepts de base sur les prélèvements d'aérosols

2.2.1.1. Objectifs

Les objectifs de l'étude comprennent trois points essentiels :

- déterminer les éléments constitutifs des aérosols ;
- identifier les éléments polluants présents dans les matières particulaires en suspension de taille inférieure à 10 µm noté PM10 pendant le jour (J) et la nuit (N) ;
- mesurer les concentrations des polluants dans les PM10 pour déterminer leur origine.

2.2.1.2. Choix du site

L'échantillonnage a été effectué sur le site d'Andrefan'Ambohijanahary (latitude 18° 55' 51" S, longitude 47° 31' 18" E) à Antananarivo (capitale de Madagascar, 18° 54' 24" S et 47° 31' 24" E). Des raisons de commodité et de sécurité pendant les mesures en continu (jour et nuit) ont dicté le choix de ce site.

2.2.1.3. Caractéristiques de l'échantillonneur d'air utilisé

a) Type d'échantillonneur d'air

Madagascar-INSTN a été doté par l'AIEA de deux types d'échantillonneur d'air de marques *DICHOTOMOUS* et *GENT*. Ces deux échantillonneurs sont capables de

prélever les matières particulaires en suspension de diamètre inférieur à 10 μm noté PM10. Lors des prélèvements que nous avons réalisés, seul l'échantillonneur *GENT* de type de l'Unité de pile à filtres appelée « SFU » a été utilisé.

α) Description de la ligne d'échantillonnage de l'unité de pile à filtres (SFU)

La ligne d'échantillonnage de SFU est décrite schématiquement selon la figure 2.1 dont les composants essentiels sont [16].

- une double cassette à filtre (qui devrait être chargée avec deux filtres Nuclepores différents) ;
- un conteneur noir en polyéthylène (qui comprend un étage de pré-sélection des PM10) pour la cassette à filtres (PM10 = matière particulaire dont le diamètre aérodynamique équivalent (DAE) est inférieur à 10 μm) ;
- une couverture de protection contre la pluie, munie de deux agrafes PVC pour le montage du conteneur polyéthylène noir dans la couverture de protection, et de deux agrafes en acier pour maintenir le tuyau *POLY-FLO* ;
- un tuyau transparent malléable de 40 cm de long avec une jonction *SWAGELOCK* à nylon à un bout et une jonction *SWAGELOCK* en cuivre à l'autre bout pour la jonction de la cassette à filtre avec le tuyau *POLY-FLO* ;
- un tuyau *POLY-FLO* de 3/8" de diamètre externe, de 1/4" de diamètre interne avec une jonction *SWAGELOCK* en cuivre montée à chaque extrémité pour faire la jonction à partir du tuyau vers la pompe (la longueur de ce tuyau peut varier de 1 à une valeur absolue maximale de 100 mètres) ;
- une valve à aiguille pour régulariser le débit ;
- une jauge à vide ;
- une pompe à vide (pompe à diaphragme GAST) ;
- un dispositif de mesure de l'écoulement gazeux ou un débitmètre ;
- un dispositif de mesure du volume gazeux ;
- des dispositifs de mesure du temps (en unité heure et un interrupteur) opérés à 220 V, 50 Hz.

La valve à aiguille, la jauge à vide, la pompe à vide, le dispositif de mesure de l'écoulement gazeux, le dispositif de mesure du volume gazeux et les dispositifs de mesure du temps sont assemblés dans l'unité d'installation de la pompe. Le tout est enfermé dans une chambre spéciale

dont les côtés et le couvercle sont des matériaux transparents en polycarbonate et la base en PVC.

La collecte des échantillons se fait automatiquement toutes les 12 h, l'interrupteur de temps permet de faire marcher et d'arrêter la pompe pour un certain nombre de segments, permettant ainsi d'avoir des échantillonnages discontinus. 144 segments correspondent à une période de 24 h, de manière à avoir une période de 10 mn pour chaque segment. Le dispositif de mesure du temps donne le temps pendant lequel la pompe fonctionne. Il est monté en parallèle avec la pompe et est également contrôlé par l'interrupteur de temps, dont son emplacement dans la pompe permettrait d'éviter des contaminations locales et de réduire le temps de collecte effective dans le cas où la concentration des particules PM10 dans l'air est très élevée, qui rendrait une saturation rapide des filtres.

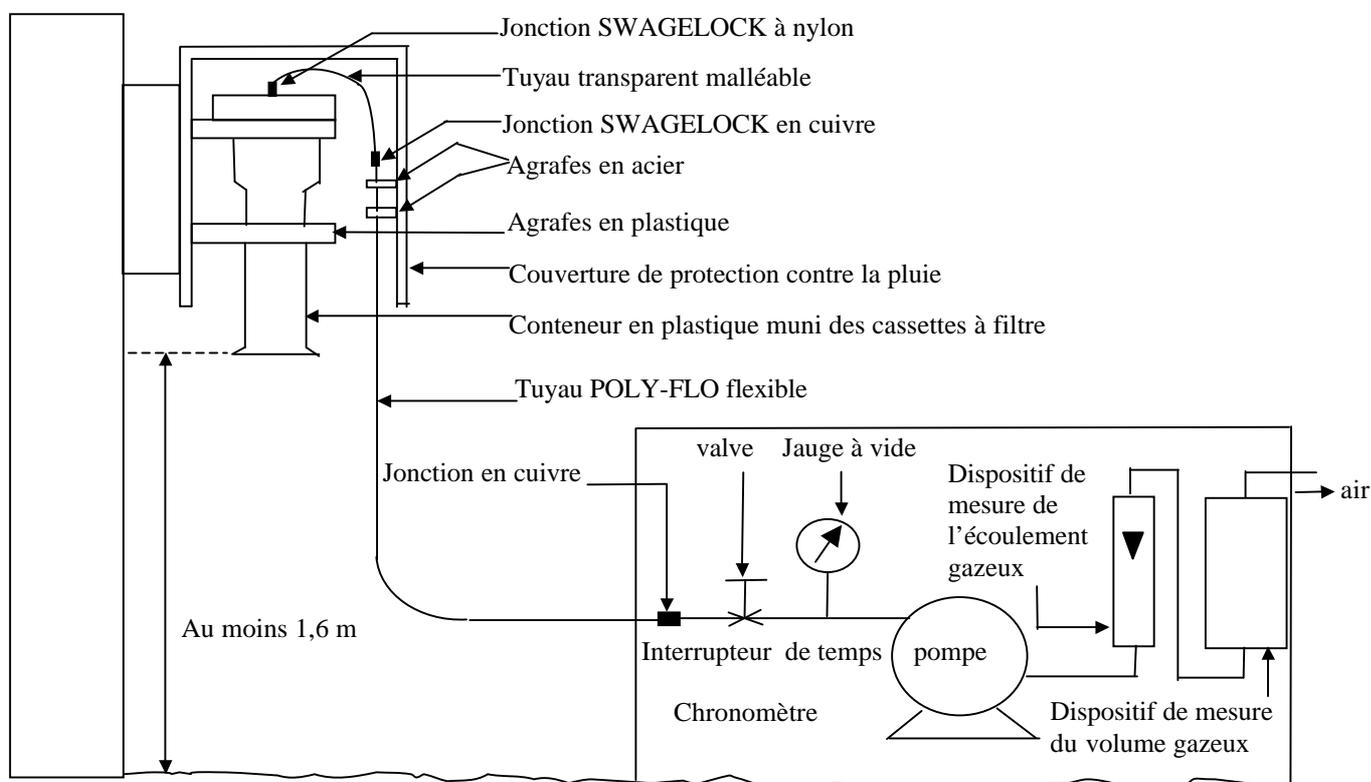


Figure 2.1. Diagramme schématique de la ligne d'échantillonnage de SFU

La cassette de pile à filtres avec le conteneur noir en polyéthylène avec un étage à préselection des PM10 forme une unité complète de pile à filtre (SFU). Cette cassette à filtre lui-même de type NILU à face « ouverte » est un double support de filtres de 47 mm de diamètre. Le premier support de filtre de la cassette (c'est-à-dire le support qui fait face à l'admission d'air) est chargé d'un filtre « grossier » et celui du deuxième d'un filtre « fin ». Les deux filtres « grossier » et « fin » devront avoir leur surface brillante (ainsi, faisant face à

l'admission d'air). La surface de deux filtres qui sont exposés à l'écoulement d'air durant les prélèvements est de $12,88 \text{ cm}^2$. Après chargement, la cassette à filtres devrait être resserrée correctement avec une clé spéciale. Durant les prélèvements, cette cassette à filtres est placée à l'intérieur du conteneur noir en polyéthylène.

Le schéma simplifié de l'échantillonneur d'air *GENT* est donné par la figure 2.2 [23].

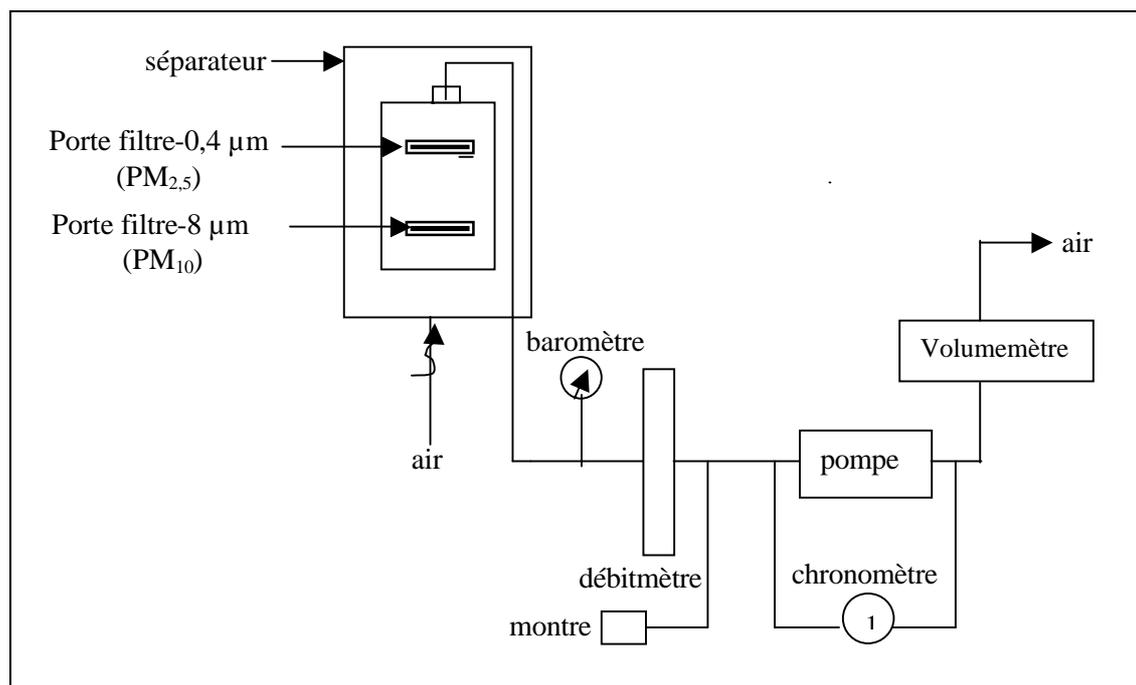


Figure 2.2. Schéma simplifié de l'échantillonneur d'air *GENT*

β) Nature des filtres utilisés

Il est très important de connaître la nature des filtres utilisés. C'est la raison pour laquelle il faut tenir compte

- de la qualité du filtre pour éviter toute sorte de contaminations ;
- de la porosité du filtre qui dépend généralement du type d'échantillonneur utilisé.

En ce qui concerne la technique d'analyse, la propriété chimique de ces filtres influe également sur l'analyse quantitative ainsi que sur la limite de détection.

Ainsi, il est recommandé d'utiliser des filtres Nuclepore de membrane en polycarbonate, d'épaisseur infiniment mince et présentant une pureté. Ces filtres sont aptes à l'analyse par fluorescence X à réflexion totale à cause de son épaisseur très mince et sa pureté.

Pour l'échantillonneur *GENT*, les filtres *Nuclepore* en polycarbonate utilisés sont des filtres de diamètre 47 mm et de porosité 8 µm et 0,4 µm.

b) Fonctionnement de l'échantillonneur d'air

- L'air est aspiré à travers l'échantillonneur *GENT* de l'unité de pile à filtre (SFU) par l'intermédiaire d'une pompe à diaphragme *CAST* qui est enfermée dans une chambre spéciale avec une valve à aiguille pour régulariser le débit, une jauge à vide, un débitmètre, un volume mètre, un interrupteur et un chronomètre.

- Cet échantillonneur *GENT* fonctionne à un débit moyen d'écoulement d'environ 16 L.mn⁻¹. Il faut noter donc que durant les prélèvements qui ont été réalisés, on relie le SFU à la ligne d'échantillonnage et on ajuste la valve à aiguille, alors que le débit d'écoulement sur le débitmètre indique 18 L.mn⁻¹. Cette valeur assez élevée (pour chaque échantillon) est choisie afin d'obtenir un débit d'écoulement effectif moyen d'environ 16 à 17 L.mn⁻¹, en n'oubliant pas le moment de diminution de débit d'écoulement durant l'échantillonnage.

- Il collecte également les particules en suspension dont le DAE est inférieur à 10 µm (PM10). Il sépare les aérosols PM10 en fractions « grossières » et en fractions « fines » avec une séparation (point de coupure) entre ces deux fractions de DAE 2 à 2,5 µm environ. Les fractions « grossières » et « fines » sont prélevées sur les filtres *Nuclepore* en polycarbonate de diamètre séquentiel de 47 mm.

La fraction « grossière » avec les particules de DAE entre 2 µm et 10 µm est collectée sur le filtre *Nuclepore* « grossier » tandis que la fraction « fin » avec les particules de DAE inférieur à 2 µm est prélevée sur le filtre *Nuclepore* « fin ».

Ces filtres *Nuclepore* en polycarbonate sont des filtres de diamètre 47 mm et de porosités 8 µm et 0,4 µm respectivement pour collecter la fraction « grossier » (ou particule grossière) et la fraction « fin » (ou particule fine). Les particules fines de DAE inférieur à 2 µm sont également les particules de DAE inférieur à 2,5 µm notées PM_{2,5}. Ces particules sont des particules respirables. Par contre, les particules grossières ou les particules inhalables sont les particules de DAE entre 2 µm ou 2,5 µm et 10 µm notées PM₁₀.

2.2.1.4. Protocole d'échantillonnage d'aérosols

Il y a une démarche à suivre avant et après l'échantillonnage d'aérosols.

a) Préparatifs des filtres utilisés

Il s'agit donc de la préparation physique et de la préparation chimique des filtres.

α) Préparation physique

Chaque filtre *Nuclepore* « grossier » ou « fin » a été pesé avec une microbalance de marque *METTLER TOLEDO* (avec 10 µg de sensibilité) avant de le mettre dans la cassette à filtres. Après chargement, le filtre a été encore pesé avec la même balance afin de déterminer la masse des aérosols déposés sur ce filtre durant le prélèvement.

Il est recommandé que le pesage devrait être fait dans une salle ayant une température et une humidité relative bien stabilisée (20°C de température et 50 % d'humidité relative) et les filtres devront être pré-équilibrés dans cette salle (au moins 24 h avant leur pesage). De plus, il faut éliminer les charges électriques sur les filtres par le moyen d'une source radioactive ^{210}Po avant de faire le pesage.

β) Préparation chimique

Avant d'effectuer les prélèvements, les filtres « grossiers » de porosité 8 µm de l'échantillonneur *GENT* ont été traités chimiquement avec de la graisse Apiezon diluée avec du toluène. Ces filtres ont été destinés à collecter les particules de DAE entre 2,5 µm et 10 µm.

b) Emplacement de l'échantillonneur GENT

La couverture de protection contre la pluie a été installée, alors que le conteneur noir en polyéthylène pour la cassette de pile à filtres a son admission d'air faisant face vers le bas comme l'indique la figure 2.1. Le côté bas de l'admission d'air du conteneur noir devrait être au moins à 1,6 m au-dessus de la surface du sol pour éviter toute sorte de contamination.

c) Déroulement de l'échantillonnage

α) Fréquence de prélèvement

Chaque jour (sauf le dimanche), la période d'échantillonnage pendant le jour et la nuit est de 24 h. Toutes les 12 heures, une interruption de la collecte pendant quelques minutes est programmée afin de pouvoir changer les filtres. Ainsi, 234 échantillons ont été

collectés sur les deux types de filtres pendant le jour et la nuit du 03 avril 2000 en 09 juin 2000. Une donnée de l'échantillon est éliminée à cause de la détérioration du filtre.

β) Elaboration de la fiche de prélèvement

Toutes les observations pour chaque échantillon doivent être enregistrées correctement dans un spécial « *LOGBOOK* ». Ainsi donc, les informations minimales suivantes sont enregistrées pour chaque échantillon.

- le lieu de prélèvement ;
- la date et l'heure au début et à la fin du prélèvement ;
- le temps d'échantillonnage effectif, c'est-à-dire les heures effectives au début et à la fin du prélèvement ont été lues à l'aide du chronomètre ;
- les volumes initial et final sont affichés par le volume-mètre ;
- les débits d'écoulement d'air donnés par le débitmètre et les hauteurs de la jauge à vide (mmHg) au début et à la fin de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure de chaque ajustement de la valve à aiguille *WHITEY*, le débit d'écoulement et les hauteurs de la jauge à vide avant et après chaque ajustement ;
- l'heure du jour et la durée de quelques interruptions (ou bien de façon manuelle ou bien à travers l'interrupteur de temps) si elles existent.

γ) Nettoyage de l'échantillonneur ainsi que ses accessoires

Sous l'opération normale, le front de la plaque présélection devrait être couvert d'une couche de graisse Apiezon afin de minimiser le rebond de la particule.

A l'exception de cette plaque présélection graissée, toutes les autres pièces de la ligne d'échantillonnage de SFU qui sont en amont de la cassette de pile à filtre devront être tenues propres, alors que les filtres ne doivent pas être contaminés.

De temps en temps (exemple, une fois toutes les deux semaines), la plaque présélection et les surfaces internes du conteneur noir en polyéthylène devront être complètement nettoyées avec de l'éthanol. Si nécessaire, la plaque présélection peut encore être enlevée.

Aussi, les cassettes de pile à filtre devront être nettoyées de temps en temps (exemple, après qu'elles ont été utilisées 5 fois). On démonte les cassettes à filtres en leurs différentes pièces (comprenant les anneaux, les couvercles gris et les capsules jaunes de la vis) et on les nettoie en premier temps dans une solution de détergent. Les pièces qui se trouvent en contact immédiat des filtres (c'est-à-dire les grilles de support des filtres et les anneaux retenant

les filtres) doivent ensuite être nettoyées dans l'acide nitrique très dilué et par la suite dans l'eau distillée. Les autres pièces de cassettes à filtres doivent recevoir seulement un nettoyage dans l'eau distillée après avoir été nettoyées avec de la solution de détergent.

2.2.2. Méthode d'analyse utilisée

La méthode de la fluorescence X à réflexion totale (TXRF) a été utilisée pour analyser les échantillons d'aérosols collectés. Cette méthode de TXRF est bien conçue pour l'investigation environnementale à cause de sa sensibilité et sa limite de détection d'une part, et à cause de l'acquisition rapide et simultanée de l'information sur les éléments présents dans les aérosols, d'autre part.

2.2.2.1. Conditions à respecter pour la méthode TXRF utilisée

a) Concernant le spectromètre utilisé

Dans le cas de l'analyse des échantillons d'aérosols, la méthode de TXRF suit les conditions expérimentales suivantes :

- le générateur de rayons X *KRISTALLOFLEX 710H* marque *SIEMENS* (décrit dans le paragraphe 1.2.2.1.) fonctionne à une tension de 45 kV et à un courant de 30 mA ;
- le tube à rayons X est de type D FK-60 à anode en molybdène ;
- le détecteur utilisé est le détecteur Ultra-LEGe pur dont les caractéristiques sont les suivantes

Diamètre actif : 8 mm

Distance à partir de la fenêtre : 5 mm

Surface active : 50 mm²

Épaisseur de la fenêtre : 1/3 mil

Épaisseur : 5 mm

Matière de la fenêtre : béryllium (Be)

La résolution de ce détecteur est de 160 eV à l'énergie 5,9 keV.

Ce détecteur a pour rôle de détecter les raies de fluorescence X caractéristiques des éléments dosés.

b) Concernant les mesures

- la méthode de l'étalon interne a été utilisée pour l'analyse des échantillons d'aérosols collectés. Ainsi, la solution étalon cobalt de concentration 1000 mg.L⁻¹ a été utilisée comme étalon interne car l'élément cobalt présente une similarité avec les éléments à analyser en termes de propriétés d'absorption et d'autoexcitation ;

- la carte S100 de marque *CANBERRA* inséré dans le microordinateur IBM est le logiciel utilisé pour faire les mesures et pour réaliser l'acquisition des spectres ;
- le temps de comptage pour chaque mesure des échantillons d'aérosols est de 500 s.

c) Concernant les analyses

- l'analyse qualitative

Le programme AXIL fourni par l'AIEA a été utilisé pour la déconvolution et l'analyse qualitative des spectres. Ce logiciel permet d'identifier les pics des raies de fluorescence X caractéristiques des éléments dosés et d'améliorer la déconvolution du spectre tout en corrigeant les intensités des raies-K et des raies-L obtenues par l'existence d'artéfacts (pics d'échappement, pics sommes et pics correspondant au germanium (Ge)) dans le spectre.

Le test χ^2 disposé par le logiciel AXIL est un indicateur pour mesurer la qualité de la déconvolution. Il permet également d'évaluer la précision de processus de mesures.

Les expressions de la valeur moyenne \bar{x} et de l'écart-type σ_ω correspondant s'écrivent [24].

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (2.5)$$

$$\sigma_\omega = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

où x_i est la valeur moyenne de la concentration pour la $i^{\text{ème}}$ mesure

\bar{x} est la valeur moyenne de x_i avec $i = 1, \dots, n$

n est le nombre de mesures effectuées

σ_ω indique l'écart-type à l'intérieur de laboratoire sous les conditions de répétitivité.

La loi χ^2 est calculée à partir de:

$$\chi_c^2 = \left(\frac{\sigma_\omega}{\sigma_{\omega_0}} \right)^2 \quad (2.7)$$

où σ_{ω_0} est la valeur nécessaire de l'écart-type à l'intérieur de laboratoire

χ_c^2 est la valeur calculée de χ^2

Dans la table de la loi de χ^2 , la relation de la variable fixée permet de définir

$$\chi_{\text{-table}}^2 = \frac{\chi_{0,05; (n-1)}^2}{n-1} \quad (2.8)$$

où $\alpha = 0,05$ est le seuil de signification

$\nu = n - 1$ est le degré de liberté

Dans la pratique, nous avons effectué trois mesures successives pour chaque échantillon alors $n = 3$.

Par suite, l'obtention de $\chi_{0,05; (n-1)}^2$ à partir de la table permet de connaître la valeur de $\chi_{\text{-table}}^2$.

Puisque la quantité χ^2 est utilisée pour vérifier l'ajustement entre les distributions théorique et expérimentale, alors il faut prendre la décision suivante :

$\chi_c^2 < \chi_{\text{-table}}^2$: la précision est acceptable

$\chi_c^2 > \chi_{\text{-table}}^2$: la précision est non acceptable

- l'analyse quantitative

Le programme QAES est utilisé pour faire la détermination quantitative des concentrations des éléments dosés par la méthode de l'étalon interne.

2.2.2.2. Méthode analytique

En analyse par fluorescence X à réflexion totale, il est important de procéder aux étalonnages analytiques en vue d'obtenir une concordance entre la réponse instrumentale et la quantification chimique. Il s'agit donc de l'étalonnage du spectromètre à réflexion totale, des étalonnages en énergie et en sensibilité de ce système d'analyse. Nous déterminons également la limite de détection.

a) Etalonnage du système TXRF

Il s'agit d'un test de performance journalier du système TXRF avant de réaliser toutes les séries de mesures.

Pour ce faire, nous avons préparé une solution ETALON, composée par les éléments comme le potassium (K), le titane (Ti), le chrome (Cr), le fer (Fe), le cobalt (Co) et

le sélénium (Se) ayant chacun une concentration de 10 mg.L^{-1} . Ensuite, nous avons prélevé $10 \mu\text{L}$ de cette solution à l'aide d'une micropipette et nous l'avons déposé sur le réflecteur porte échantillon. L'échantillon doit être séché dans un dessiccateur avant de procéder à la mesure. Le temps de comptage est de 100 s.

En principe, le système TXRF est toujours ajusté de telle manière que l'intensité de l'aire nette du pic du sélénium correspond à $3,3 \text{ cps.ng}^{-1}$ et celle du Co de $2,4 \text{ cps.ng}^{-1}$. La plage d'énergie se trouve entre 2,3 keV et 17,4 keV.

Une fois que ces intensités sont obtenues alors le système TXRF est étalonné.

b) Etalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie est faite à partir de la solution ETALON ainsi préparée. La plage d'énergie se trouve entre 2,3 keV et 17,4 keV. Cet étalonnage a pour but d'obtenir un gain approximatif de 20 eV/canal. Il est exprimé par la relation :

$$E_i[\text{eV}] = \text{gain} * \text{canal}(i) + \text{zéro} \quad (2.9)$$

où E_i est l'énergie correspondant au canal i

zéro est l'énergie du canal 0 en [eV]

L'équation de l'étalonnage en énergie correspondante s'écrit donc de la façon suivante :

$$E[\text{eV}] = 19,983 * \text{canal} + 270,737 \quad (2.10)$$

c) Etalonnage en sensibilité

L'étalonnage en sensibilité est très important car la connaissance de la sensibilité relative S donnée par la relation (1.34) permet de déterminer la concentration des éléments d'un échantillon à analyser. Cet étalonnage se fait simultanément pour les raies-K et les raies-L. Il a pour but d'avoir le tracé des courbes d'étalonnage en sensibilité par la méthode TXRF pour les raies-K et les raies-L. Pour déterminer expérimentalement cette sensibilité relative, quatre séries de solutions formées par les étalons pour les raies-K sont réalisées. Il en est de même pour les raies-L. Chacune de ces solutions a un volume de 5 mL. Et, la concentration de 5 mg.L^{-1} de l'étalon interne Co est la même pour toutes les solutions préparées.

Après avoir mesuré toutes les solutions, le logiciel AXIL est utilisé pour avoir directement les courbes de variation de l'intensité relative $\frac{I_i}{I_{Co}}$ en fonction de la concentration C_i pour les raies-K et les raies-L. La pente de ces courbes constitue la sensibilité relative S . Le tracé de ces courbes de variation de la sensibilité relative en fonction du numéro atomique est donné par les figures 2.3 et 2.4.

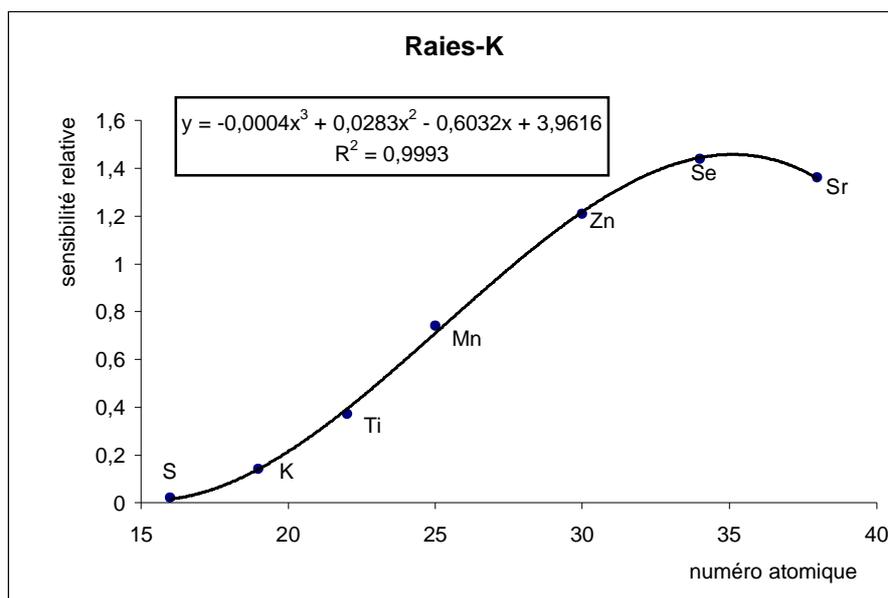


Figure 2.3. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-K.

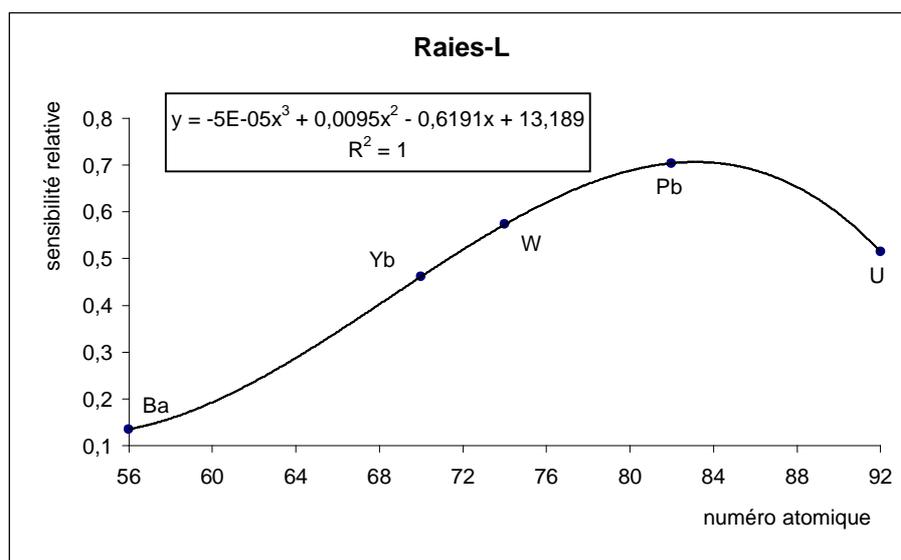


Figure 2.4. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-L.

Pour les autres éléments qui ne sont pas présents dans les solutions préparées, la méthode d'interpolation linéaire est souhaitée pour pouvoir déterminer leur sensibilité relative S.

d) Evaluation de la limite de détection

De la formule (1.49), nous pouvons déterminer la limite de détection minimale $(C_{LD})_i$ d'un élément i.

$$(C_{LD})_i = 3 C_i \frac{\sqrt{(N_B)_i}}{(N_{net})_i}$$

Les quantités N_B et N_{net} sont déterminées à partir des valeurs des intégrales et des aires des différents pics affichés sur l'écran du microordinateur qui joue le rôle de l'analyseur multicanal. Les tableaux 2.4 et 2.5 résument donc les valeurs expérimentales des limites de détection pour les raies-K et les raies-L par la méthode à réflexion totale.

Tableau 2.4. Valeurs de la limite de détection pour les raies K par la méthode à réflexion totale.

Elément	Numéro atomique	$(C_{LD})_i$ [ng.g⁻¹]
S	16	20,0
K	19	14,0
Ti	22	10,0
Mn	25	7,0
Zn	30	5,0
Se	34	3,9
Sr	38	3,8

Tableau 2.5. Valeurs de la limite de détection pour les raies-L par la méthode à réflexion totale.

Elément	Numéro atomique	(CLD) _i [ng.g ⁻¹]
Ba	56	31
Nd	60	24
Gd	64	19
Dy	66	17
Yb	70	13
W	74	10
Pb	82	7

A l'aide de ces tableaux, nous avons pu tracer les courbes de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique. Les figures 2.5 et 2.6 donnent les courbes de variation de la limite de détection.

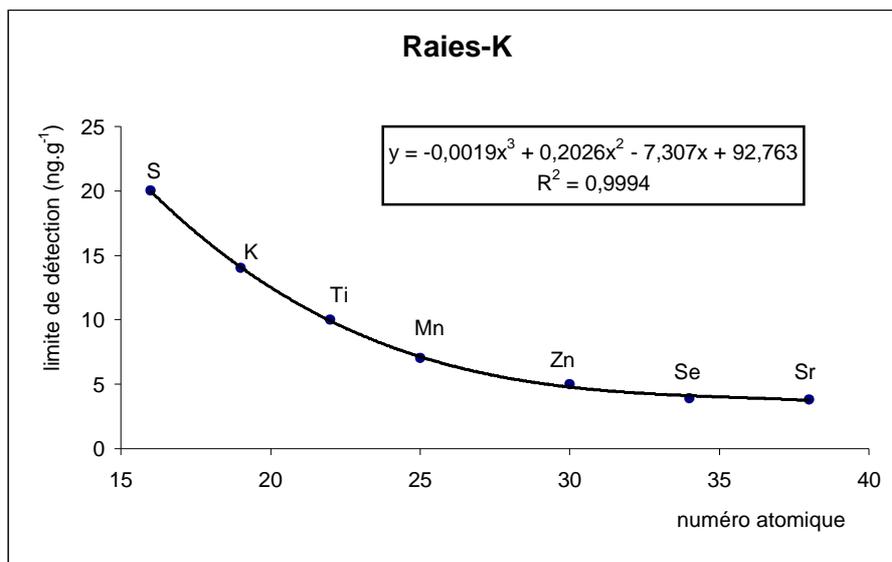


Figure 2.5. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode à réflexion totale.

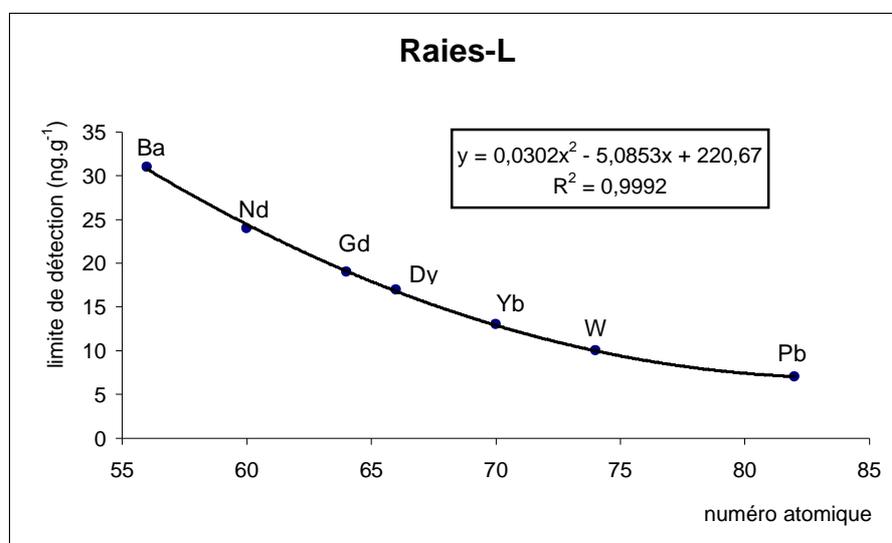


Figure 2.6. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-L par la méthode à réflexion totale.

2.2.3. Etude quantitative des échantillons d'aérosols

2.2.3.1. Simple étude des matières particulaires PM_{2,5} et PM₁₀

a) Détermination des concentrations de PM_{2,5} et PM₁₀

L'objectif est de déterminer les masses des éléments [µg] dans un mètre cube [m³] d'air. En d'autres termes, il s'agit de déterminer la concentration massique [µg.m⁻³] des matières particulaires PM_{2,5} et PM₁₀ durant le jour et la nuit du prélèvement en tenant compte de la masse des particules déposées et le volume d'air aspiré. Les filtres ont été déjà pesés avant et après l'échantillonnage. Par contre, pour déterminer la concentration des éléments constitutifs des aérosols PM10 (c'est-à-dire PM_{2,5} et PM₁₀), nous passons à la préparation spécifique puis à l'analyse quantitative.

b) Correction sur les concentrations trouvées

Il s'agit d'une petite correction sur les valeurs des concentrations trouvées. Pour les deux types de particules, on a les relations suivantes [25].

$$C_f = \frac{M_f}{V_f} \quad (2.11)$$

$$C_c = \frac{M_c - M_f \frac{V_c}{V_f}}{V_f + V_c} \quad (2.12)$$

où C_f et C_c désignent respectivement les concentrations des particules fines et les grosses particules, en $[\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$;

M_f et M_c indiquent respectivement les masses des particules fines et les grosses particules déposées, en $[\mu\text{g}]$;

V_f et V_c sont respectivement les volumes d'air passant par le filtre Nuclepore « fin » et le filtre Nuclepore « grossier », en $[\text{m}^3]$.

2.2.3.2. Analyse élémentaire des échantillons d'aérosols

a) Préparation des échantillons d'aérosols

Comme la méthode de TXRF est conçue spécialement à l'analyse des échantillons liquides, alors il faut transformer ces échantillons d'aérosols qui sont à l'état solide en des échantillons liquides. La méthode de dissolution est applicable à cette transformation.

Pour éviter les pertes d'éléments pendant la dissolution, les filtres contenant les échantillons d'aérosols ont été dissous en solution dans une bombe d'attaque en Teflon avec des mélanges de 600 μL de CHCl_3 , de 2 mL de HNO_3 (63%, pour analyse) et 1 mL de H_2O_2 (30%, pour analyse). Ensuite la bombe bien fermée a été alors portée dans un four à une température de 165°C pendant 4 heures [26]. Les réactifs utilisés sont de haute pureté (produits fabriqués par MERCK). La solution ainsi obtenue a été transvasée dans un petit flacon en polyéthylène. Dans un autre petit flacon en polyéthylène contenant 995 μL de cette solution préparée, 5 μg de cobalt ($1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pris comme étalon interne est ajouté.

b) Protocole d'analyse

La méthode de TXRF a été utilisée pour les mesures des échantillons d'aérosols. 10 μL de la solution ainsi préparée ont été déposés sur le réflecteur porte-échantillon (Quartz Synsil) et ensuite séchés dans le dessiccateur à l'aide d'une pompe à vide, environ 3 mn. Enfin, l'échantillon préparé doit être mesuré avec le spectromètre X à réflexion totale. Après avoir effectué les mesures, nous passons aux analyses qualitative et quantitative.

c) Evaluation de la limite de détection pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L

La limite de détection appliquée à l'analyse des échantillons d'aérosols est obtenue à partir des tableaux 2.4 et 2.5 en tenant compte du volume d'air aspiré qui est en

moyenne 10 m³, le volume total de la solution préparée de 3 mL et la méthode d'interpolation linéaire. Ainsi, le tableau 2.6 rapporte les valeurs de la limite de détection calculées pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L.

Tableau 2.6. Valeurs de la limite de détection calculées pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L.

Elément	(C_{LD})_i [ng.g⁻¹]	(C_{LD})_i [ng.m⁻³]
S	20,00	6,00
K	14,00	4,20
Ca	12,00	3,71
Ti	10,00	3,00
Cr	7,73	2,32
Mn	7,00	2,10
Fe	6,27	1,88
Cu	5,00	1,50
Zn	4,61	1,38
Br	3,98	1,19
Rb	3,88	1,16
Sr	3,80	1,14
Pb	7,00	2,10

d) Evaluation de la qualité analytique

Due à l'absence des Matériels de Référence Certifiés, appropriés pour ce type de matrice d'aérosols, nous n'avons pas pu faire le contrôle de qualité analytique. Ce contrôle de qualité analytique se repose sur :

- la confirmation de la justesse de la mesure pour une méthode analytique ;
- la justification des résultats analytiques ;
- l'évaluation et à la validation d'une nouvelle méthode analytique.

A l'heure actuelle, dans le cadre du PRC, nous avons participé à l'intercomparaison organisée par l'AIEA. Il s'agit donc de la participation de plusieurs laboratoires d'analyse utilisant les différentes techniques pour réaliser l'analyse d'un seul type d'échantillon étalon fourni par l'AIEA.

e) Confirmation de la justesse

La justesse consiste à vérifier l'écart type relatif entre la valeur vraie et la valeur mesurée des résultats obtenus en analysant une solution étalon de même matrice que l'échantillon à analyser. Pour cela, une solution synthétique est préparée à partir des solutions étalons utilisées.

Tableau 2.7. Contrôle de qualité de mesure.

Elément	Concentration en [ng.g ⁻¹]		Ecart relatif en %
	Réelle	Mesurée	
S	10 000	10 080	+ 0,8
Ca	2 000	2 050	+ 2,5
Cr	100	101	+ 1,0
Fe	400	420	+ 5,0
Cu	10 000	10 020	+ 0,2
Zn	10 000	10 022	+ 0,2
Sr	1 000	912	- 8,8
Pb	500	505	+ 1,0

2.2.3.3. Détermination de l'origine des éléments dans les aérosols

Le Facteur d'Enrichissement noté FE a été considéré pour estimer la contribution de la source spécifique à la concentration des éléments dans un échantillon d'aérosol. Pour un élément X de concentration C_X dans un échantillon d'aérosol, le facteur d'enrichissement FE relatif à un élément de référence R de concentration C_R est [2].

$$FE_{\text{source}} = \frac{\left\{ \frac{C_X}{C_R} \right\}_{\text{échantillon}}}{\left\{ \frac{C_X}{C_R} \right\}_{\text{source}}} \quad (2.13)$$

Le calcul de ces facteurs d'enrichissement est fortement souhaitable. Ainsi, il est très important d'utiliser la source des abondances dans la croûte pour le calcul de ces FE. Dans cette étude, nous avons choisi la table des abondances dans la croûte donnée par Mason,

représentée par le tableau 2.8. Pour les méthodes XRF et TXRF, il est recommandé d'utiliser le titane (Ti) pour l'élément de référence (normalisation) [16].

Selon la théorie de Mason, le calcul du facteur d'enrichissement a été effectué pour tous les éléments en tenant compte de la concentration de ces éléments dans la croûte terrestre et en utilisant la relation :

$$FE_c = \frac{\left\{ \frac{C_X}{C_{Ti}} \right\}_{\text{échantillon}}}{\left\{ \frac{C_X}{C_{Ti}} \right\}_{\text{croûte}}} \quad (2.14)$$

où FE_c est le facteur d'enrichissement de la croûte de l'élément X ;

$\left\{ \frac{C_X}{C_{Ti}} \right\}_{\text{échantillon}}$ est le rapport entre les concentrations de l'élément X et de l'élément Ti trouvées dans l'échantillon ;

$\left\{ \frac{C_X}{C_{Ti}} \right\}_{\text{croûte}}$ est le rapport entre les concentrations de l'élément X et de l'élément Ti données par la table des abondances dans la croûte terrestre, selon Mason.

A partir l'équation (2.14), ce facteur d'enrichissement permet de déterminer l'origine des éléments présents dans les échantillons d'aérosols pendant le jour et la nuit et d'identifier les éléments de sources naturelles et les éléments de sources anthropiques. Il est admis que :

* si la valeur de FE est supérieure ou égale à 10 ($FE \geq 10$), alors les éléments sont d'origine anthropique ;

* si la valeur de FE est inférieure à 10 ($FE < 10$), alors les éléments proviennent de sources naturelles.

Les concentrations des éléments de référence dans la croûte terrestre sont publiées par Mason [16].

Tableau 2.8. Concentrations en éléments de référence dans la croûte terrestre.

Elément	Concentration en [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Al	81 300
Si	-
S	260
K	25 900
Ca	36 300
V	135
Ti	4 400
Cr	100
Mn	950
Fe	50 000
Ni	75
Cu	55
Zn	70
Pb	13
Br	3
Sr	375
Zr	165
Cd	0,20
Sn	2
Sb	0,20
Ba	425

2.2.3.4. Calcul de la zone environnementale de la qualité de l'air

La caractérisation des zones environnementales de la qualité de l'air est un point important. La classification des sites d'intérêt est l'objectif principal de zonage. Il s'agit de comparer la concentration trouvée pour chaque polluant avec la concentration de référence recommandée par les organisations internationales comme l'OMS, l'US EPA,... Ainsi, la méthodologie de caractérisation des zones proposée par le gouvernement canadien définit

- la zone saturée : > 100% de la référence internationale
- la zone latente : 80 à 100% de la référence internationale
- la zone à surveiller : 40 à 79% de la référence internationale
- la zone propre : 20 à 39% de la référence internationale
- la zone non polluée : < 20% de la référence internationale

2.3. Résultats et Discussion

2.3.1. Composition élémentaire et Matières particulaires PM10

- Les concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols pendant les six jours de la semaine (du lundi jusqu'au samedi de la période de prélèvement) sont rapportées dans les tableaux 2.9.1 à 2.9.6. Le total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments répartis dans les différents types de particules (PM_{2,5}, PM₁₀ et PM10) des aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary est présenté dans le tableau 2.10.

Tableau 2.9.1. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les lundis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM10 (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM10 (N)
S	4 332 ± 182	3 555 ± 332	7 887 ± 514	3 233 ± 188	2 872 ± 120	6 105 ± 308
K	412 ± 112	1 190 ± 208	1 602 ± 320	227 ± 57	500 ± 52	727 ± 109
Ca	604 ± 13	1 471 ± 40	2 075 ± 53	454 ± 9	294 ± 4	748 ± 13
Ti	69 ± 4	271 ± 16	340 ± 20	59 ± 4	123 ± 4	182 ± 8
Cr	27 ± 3	6 ± 1	33 ± 3	19 ± 2	< 2,32	21
Mn	25 ± 3	51 ± 13	76 ± 16	14 ± 2	24 ± 3	38 ± 5
Fe	396 ± 6	2 189 ± 30	2 585 ± 36	240 ± 4	669 ± 5	909 ± 9
Cu	32 ± 3	31 ± 4	63 ± 7	20 ± 9	22 ± 3	42 ± 12
Zn	442 ± 12	472 ± 48	914 ± 60	228 ± 7	390 ± 11	618 ± 18
Br	15 ± 1	9 ± 1	24 ± 2	6 ± 1	10 ± 1	16 ± 2
Rb	7 ± 1	6 ± 1	13 ± 2	5 ± 2	3 ± 1	8 ± 3
Sr	8 ± 1	9 ± 2	17 ± 3	6 ± 1	5 ± 1	11 ± 2
Pb	57 ± 4	68 ± 9	125 ± 13	24 ± 2	18 ± 2	42 ± 4

Tableau 2.9.2. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les mardis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM10 (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM10 (N)
S	4 180 ± 220	4 264 ± 185	8 444 ± 405	2 526 ± 136	2 695 ± 245	5 221 ± 381
K	873 ± 187	1 062 ± 97	1 935 ± 284	377 ± 56	543 ± 80	920 ± 136
Ca	801 ± 31	1 034 ± 13	1 835 ± 44	370 ± 7	552 ± 14	922 ± 21
Ti	118 ± 6	230 ± 6	348 ± 12	84 ± 6	146 ± 10	230 ± 16
Cr	32 ± 2	192 ± 15	224 ± 17	19 ± 3	13 ± 4	32 ± 7
Mn	31 ± 7	42 ± 5	73 ± 12	19 ± 5	31 ± 7	50 ± 12
Fe	813 ± 19	1 971 ± 12	2 784 ± 31	343 ± 5	759 ± 11	1 102 ± 16
Cu	34 ± 3	24 ± 2	58 ± 5	21 ± 2	13 ± 2	34 ± 4
Zn	422 ± 14	1 125 ± 23	1 547 ± 37	401 ± 19	468 ± 23	869 ± 42
Br	55 ± 4	55 ± 2	110 ± 6	37 ± 2	30 ± 2	67 ± 4
Rb	10 ± 1	4 ± 1	14 ± 2	6 ± 1	3 ± 1	9 ± 2
Sr	10 ± 1	9 ± 1	19 ± 2	6 ± 1	6 ± 1	12 ± 2
Pb	78 ± 4	63 ± 4	141 ± 8	22 ± 2	19 ± 1	41 ± 3

Tableau 2.9.3. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les mercredis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM10 (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM10 (N)
S	3 459 ± 148	4 284 ± 212	7 743 ± 360	3 328 ± 228	3 243 ± 185	6 571 ± 413
K	312 ± 81	1 266 ± 125	1 578 ± 206	216 ± 53	526 ± 86	742 ± 139
Ca	455 ± 11	1 206 ± 24	1 661 ± 35	471 ± 9	260 ± 6	731 ± 15
Ti	85 ± 5	302 ± 8	387 ± 13	70 ± 5	128 ± 5	198 ± 10
Cr	39 ± 4	34 ± 2	73 ± 6	25 ± 2	17 ± 2	42 ± 4
Mn	23 ± 4	59 ± 3	82 ± 7	20 ± 4	26 ± 4	46 ± 8
Fe	373 ± 6	2 708 ± 13	3 081 ± 19	339 ± 5	889 ± 5	1 228 ± 10
Cu	35 ± 4	39 ± 3	74 ± 7	13 ± 1	20 ± 3	33 ± 4
Zn	472 ± 14	561 ± 18	1 033 ± 32	309 ± 13	291 ± 12	600 ± 25
Br	36 ± 3	55 ± 2	91 ± 5	32 ± 2	49 ± 2	81 ± 4
Rb	6 ± 1	7 ± 1	13 ± 2	6 ± 1	3 ± 1	9 ± 2
Sr	8 ± 1	12 ± 1	20 ± 2	5 ± 1	3 ± 1	8 ± 2
Pb	48 ± 3	80 ± 6	128 ± 9	22 ± 2	21 ± 2	43 ± 4

Tableau 2.9.4. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les jeudis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM10 (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM10 (N)
S	4 740 ± 178	5 161 ± 367	9 901 ± 545	4 357 ± 176	2 803 ± 74	7 160 ± 250
K	621 ± 180	1 315 ± 151	1 936 ± 331	503 ± 113	647 ± 66	1 150 ± 179
Ca	699 ± 6	1 203 ± 39	1 902 ± 45	563 ± 13	485 ± 7	1 048 ± 20
Ti	103 ± 5	321 ± 10	424 ± 15	100 ± 7	170 ± 5	270 ± 12
Cr	28 ± 5	36 ± 2	64 ± 7	24 ± 2	26 ± 2	50 ± 4
Mn	21 ± 2	52 ± 7	73 ± 9	21 ± 2	37 ± 4	58 ± 6
Fe	428 ± 6	2 457 ± 19	2 885 ± 25	444 ± 10	943 ± 8	1 387 ± 18
Cu	21 ± 1	19 ± 3	40 ± 4	16 ± 2	15 ± 1	31 ± 3
Zn	492 ± 22	590 ± 30	1 082 ± 52	464 ± 25	537 ± 21	1 001 ± 46
Br	21 ± 1	61 ± 3	82 ± 4	20 ± 1	52 ± 4	72 ± 5
Rb	10 ± 1	9 ± 3	19 ± 4	7 ± 1	4 ± 1	11 ± 2
Sr	8 ± 1	15 ± 2	23 ± 3	7 ± 1	6 ± 1	13 ± 2
Pb	53 ± 3	96 ± 8	149 ± 11	32 ± 4	21 ± 3	53 ± 7

Tableau 2.9.5. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés tous les vendredis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM10 (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM10 (N)
S	4 484 ± 314	6 166 ± 150	10 650 ± 464	3 701 ± 122	2 910 ± 197	6 611 ± 319
K	600 ± 107	1 317 ± 91	1 917 ± 198	415 ± 79	802 ± 84	1 217 ± 163
Ca	566 ± 15	1 292 ± 21	1 858 ± 36	455 ± 13	433 ± 16	888 ± 29
Ti	115 ± 5	250 ± 4	365 ± 9	80 ± 6	193 ± 7	273 ± 13
Cr	25 ± 3	42 ± 5	67 ± 8	17 ± 2	3 ± 1	20 ± 3
Mn	25 ± 5	52 ± 5	77 ± 10	17 ± 4	34 ± 4	51 ± 8
Fe	413 ± 9	2 231 ± 10	2 644 ± 19	371 ± 8	1 042 ± 7	1 413 ± 15
Cu	17 ± 1	22 ± 4	39 ± 5	16 ± 2	17 ± 1	33 ± 3
Zn	578 ± 10	629 ± 15	1 207 ± 25	404 ± 15	337 ± 4	741 ± 19
Br	27 ± 2	15 ± 1	42 ± 3	8 ± 1	15 ± 1	23 ± 2
Rb	7 ± 1	6 ± 1	13 ± 2	6 ± 1	6 ± 1	12 ± 2
Sr	10 ± 1	12 ± 1	22 ± 2	7 ± 1	7 ± 1	14 ± 2
Pb	55 ± 6	82 ± 5	137 ± 11	33 ± 3	40 ± 4	73 ± 7

Tableau 2.9.6. Concentrations moyennes diurnes et nocturnes en éléments présents dans les aérosols prélevés tous les samedis selon la taille des particules.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM ₁₀ (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM ₁₀ (N)
S	5 333 ± 291	2 627 ± 170	7 960 ± 461	3 182 ± 160	1 981 ± 102	5 163 ± 262
K	462 ± 62	1 199 ± 110	1 661 ± 172	295 ± 40	478 ± 88	773 ± 128
Ca	773 ± 15	971 ± 22	1 744 ± 37	423 ± 8	334 ± 8	757 ± 16
Ti	95 ± 10	239 ± 8	334 ± 18	54 ± 3	104 ± 4	158 ± 7
Cr	30 ± 3	30 ± 2	60 ± 5	15 ± 2	7 ± 1	22 ± 3
Mn	23 ± 4	53 ± 4	76 ± 8	22 ± 2	28 ± 5	50 ± 7
Fe	483 ± 9	2 115 ± 13	2 598 ± 22	391 ± 6	824 ± 11	1 215 ± 17
Cu	42 ± 4	22 ± 2	64 ± 6	16 ± 3	9 ± 1	25 ± 4
Zn	415 ± 11	321 ± 13	736 ± 24	265 ± 12	286 ± 14	551 ± 26
Br	30 ± 2	22 ± 1	52 ± 3	23 ± 1	18 ± 1	41 ± 2
Rb	7 ± 1	5 ± 1	12 ± 2	6 ± 1	3 ± 1	9 ± 2
Sr	10 ± 1	10 ± 1	20 ± 2	7 ± 1	4 ± 1	11 ± 2
Pb	62 ± 3	79 ± 6	141 ± 9	29 ± 3	22 ± 2	51 ± 5

Tableau 2.10. Total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes des éléments présents dans les aérosols prélevés à Andrefan' Ambohijanahary.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]					
	Jour			Nuit		
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM ₁₀ (J)	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM ₁₀ (N)
S	4 421 ± 200	4 343 ± 273	8 764 ± 473	3 388 ± 115	2 751 ± 196	6 139 ± 311
K	547 ± 154	1 225 ± 131	1 772 ± 285	339 ± 78	583 ± 43	922 ± 121
Ca	650 ± 25	1 196 ± 32	1 846 ± 57	456 ± 8	393 ± 14	849 ± 22
Ti	98 ± 6	269 ± 12	367 ± 18	75 ± 4	144 ± 6	219 ± 10
Cr	30 ± 3	57 ± 16	87 ± 19	20 ± 1	13 ± 4	33 ± 5
Mn	25 ± 5	52 ± 11	77 ± 16	19 ± 3	30 ± 4	49 ± 7
Fe	484 ± 15	2 279 ± 21	2 763 ± 36	355 ± 7	854 ± 7	1 209 ± 14
Cu	30 ± 4	26 ± 3	56 ± 7	17 ± 9	16 ± 3	33 ± 12
Zn	470 ± 13	616 ± 40	1 086 ± 53	345 ± 19	385 ± 21	730 ± 40
Br	31 ± 4	36 ± 3	67 ± 7	21 ± 1	29 ± 4	50 ± 5
Rb	8 ± 1	6 ± 2	14 ± 3	6 ± 1	4 ± 1	10 ± 2
Sr	9 ± 1	11 ± 1	20 ± 2	6 ± 1	5 ± 1	11 ± 2
Pb	59 ± 4	78 ± 5	137 ± 9	27 ± 2	24 ± 3	51 ± 5

- Les distributions des densités massiques de PM_{2,5}, de PM₁₀ et de PM₁₀ ont été étudiées quotidiennement. Les résultats obtenus pendant le jour et la nuit sont portés dans les tableaux 2.11.1 et 2.11.2.

Tableau 2.11.1. Distribution des densités massiques de PM_{2,5}, de PM₁₀ et de PM₁₀ réparties dans les six jours de la semaine pendant le jour.

Jours de prélèvement	Concentrations [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]			Valeurs Guides de PM ₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	PM _{2,5} (J)	PM ₁₀ (J)	PM ₁₀ (J)	adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA	adoptée par OMS à Dakar
Lundi	68	103	171		
Mardi	86	108	194		
Mercredi	69	106	175	150	70
Jeudi	82	130	212		
Vendredi	88	123	211		
Samedi	76	125	201		

Tableau 2.11.2. Distribution des densités massiques de PM_{2,5}, de PM₁₀ et de PM₁₀ réparties dans les six jours de la semaine durant la nuit.

Jours de prélèvement	Concentrations [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]			Valeurs Guides de PM ₁₀ [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	PM _{2,5} (N)	PM ₁₀ (N)	PM ₁₀ (N)	adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA	adoptée par OMS à Dakar
Lundi	47	77	124		
Mardi	54	85	139		
Mercredi	51	87	138	150	70
Jeudi	53	85	138		
Vendredi	66	102	168		
Samedi	62	104	166		

Les résultats d'analyses montrent la présence d'éléments comme le soufre (S), le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer

(Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le brome (Br), le rubidium (Rb), le strontium (Sr) et le plomb (Pb) dans les matières particulaires PM10 prélevées pendant le jour et la nuit (du lundi au samedi). Ces résultats permettent de classer les éléments suivant leurs concentrations. S, K, Ca, Fe et Zn constituent les éléments majeurs des échantillons d'aérosols. Ti et Pb sont des éléments mineurs tandis que Cr, Mn, Cu, Br, Rb et Sr sont des éléments en trace.

Les concentrations moyennes des éléments dans les particules de taille inférieure à 2,5 μm (respectivement dans les particules de dimension comprise entre 2,5 μm et 10 μm) pendant le jour sont supérieures aux concentrations moyennes des éléments durant la nuit (figures 2.7.1 à 2.7.26). De fortes concentrations moyennes des matières particulaires PM10 pendant le jour ont été constatées (figures 2.8.1 à 2.8.2). Elles sont probablement dues aux turbulences atmosphériques des particules de poussière produite par la circulation diurne des voitures. Ce phénomène a été vu lors des résultats d'analyses des échantillons d'air prélevés du 14 au 21 décembre 1989 dans la ville de *Khartoum* [2] par la fluorescence X à énergie dispersive (EDXRF).

Ainsi, les variations des concentrations moyennes des éléments sont illustrées par les figures 2.7.1 à 2.7.26.

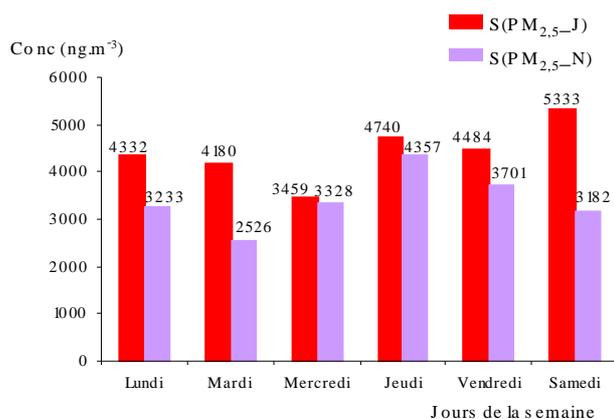


Figure 2.7.1. Variation de la concentration moyenne en soufre dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

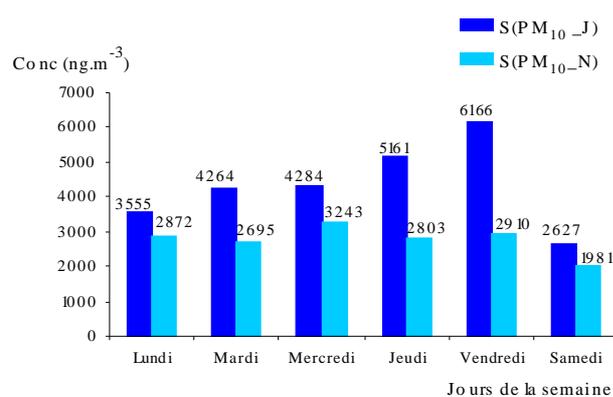


Figure 2.7.2. Variation de la concentration moyenne en soufre dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

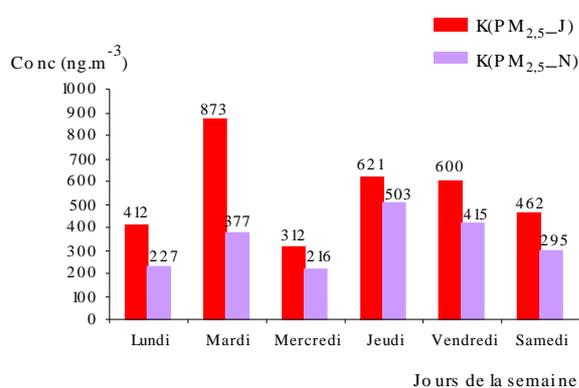


Figure 2.7.3. Variation de la concentration moyenne en potassium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

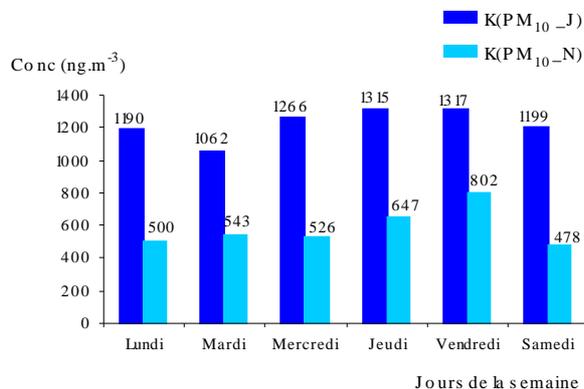


Figure 2.7.4. Variation de la concentration moyenne en potassium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

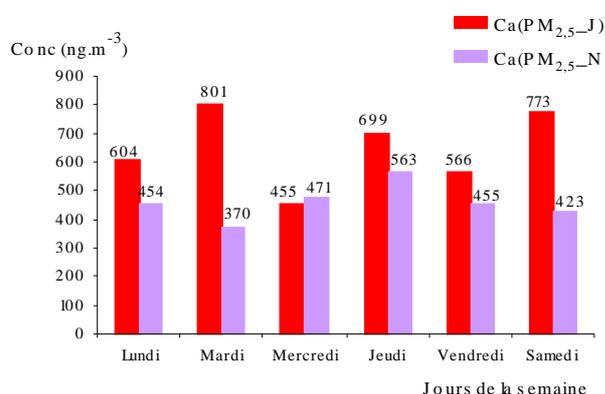


Figure 2.7.5. Variation de la concentration moyenne en calcium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

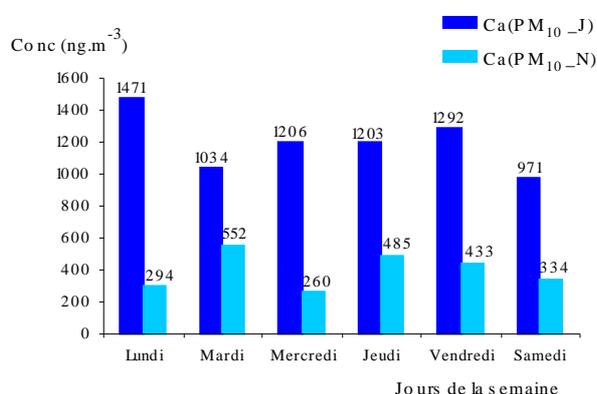


Figure 2.7.6. Variation de la concentration moyenne en calcium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

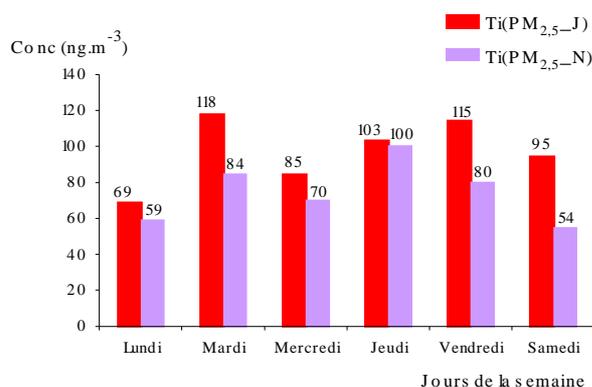


Figure 2.7.7. Variation de la concentration moyenne en titane dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

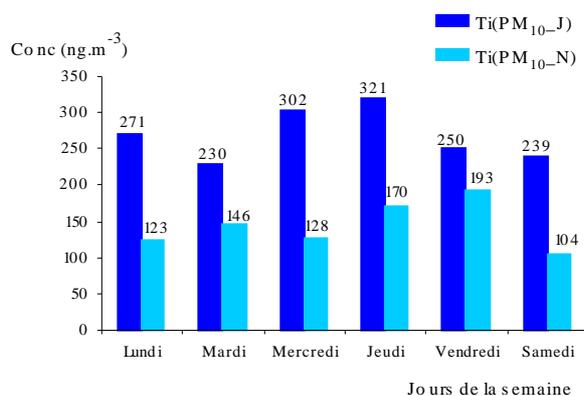


Figure 2.7.8. Variation de la concentration moyenne en titane dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

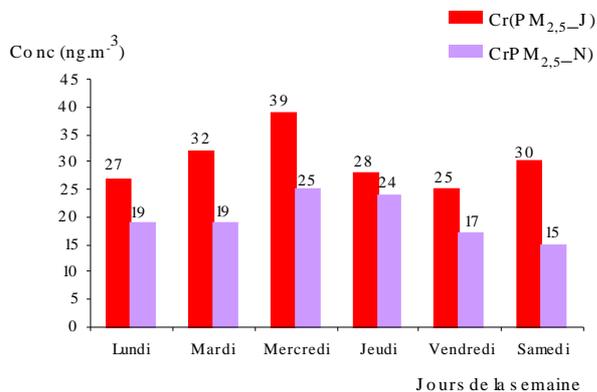


Figure 2.7.9. Variation de la concentration moyenne en chrome dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

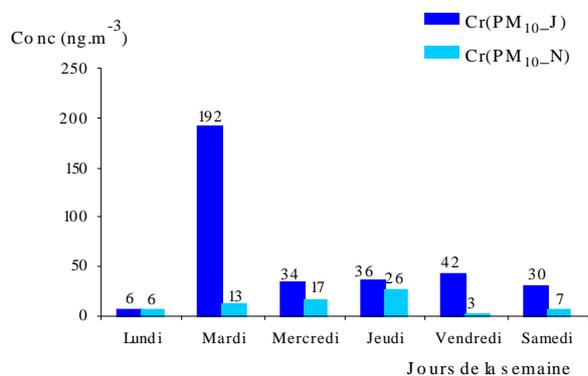


Figure 2.7.10. Variation de la concentration moyenne en chrome dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

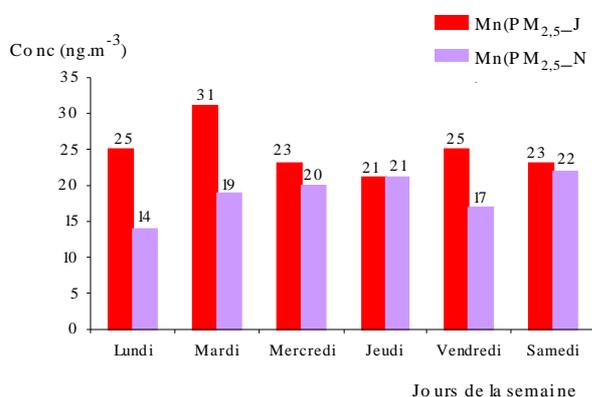


Figure 2.7.11. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

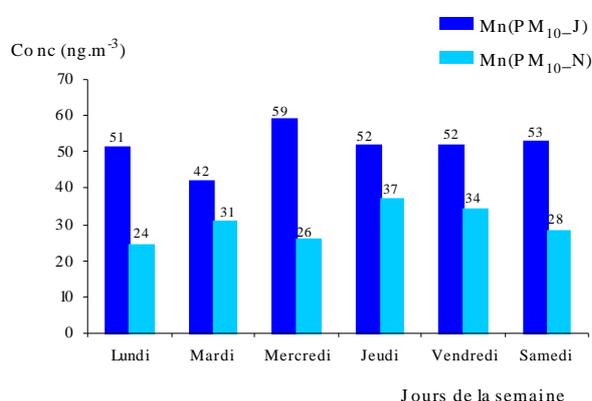


Figure 2.7.12. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

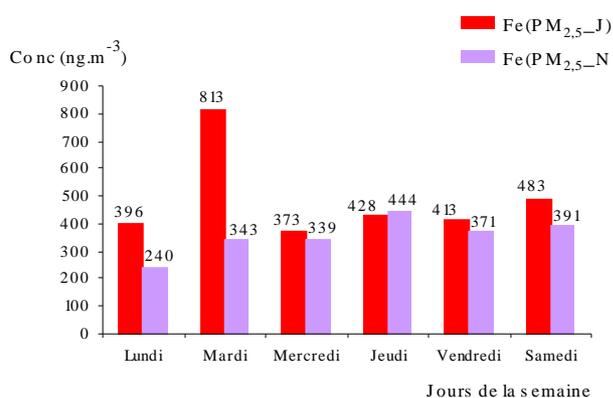


Figure 2.7.13. Variation de la concentration moyenne en fer dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

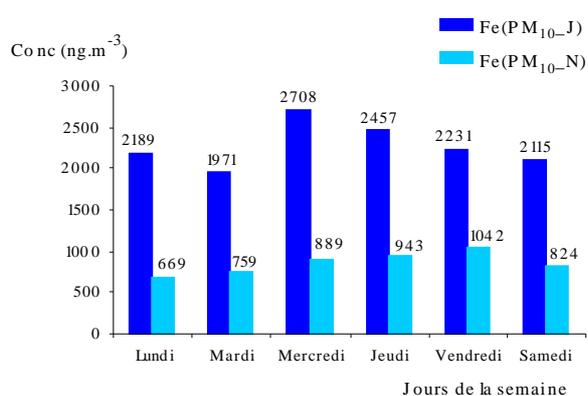


Figure 2.7.14. Variation de la concentration moyenne en fer dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

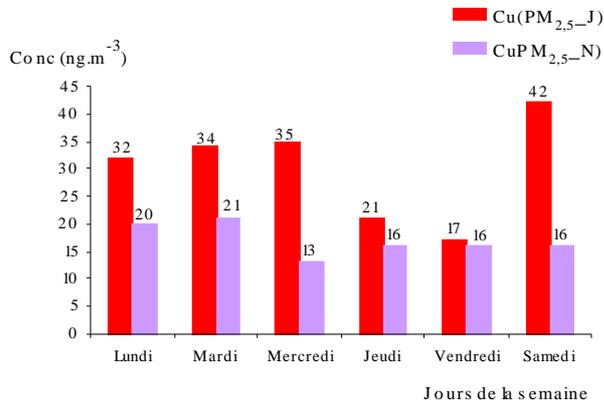


Figure 2.7.15. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

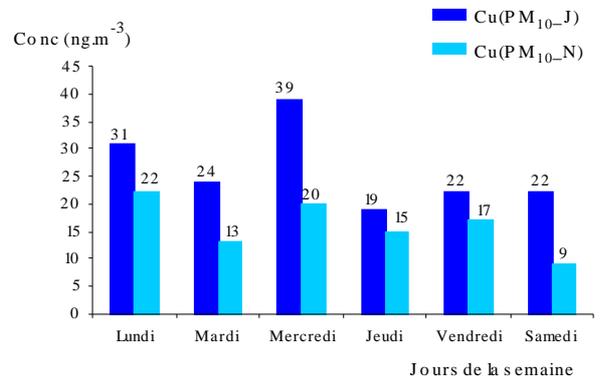


Figure 2.7.16. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

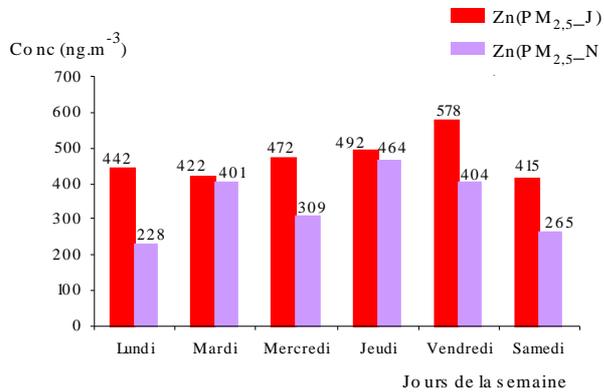


Figure 2.7.17. Variation de la concentration moyenne en zinc dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

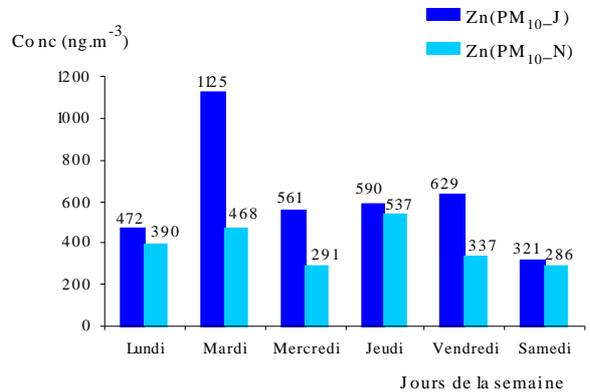


Figure 2.7.18. Variation de la concentration moyenne en zinc dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

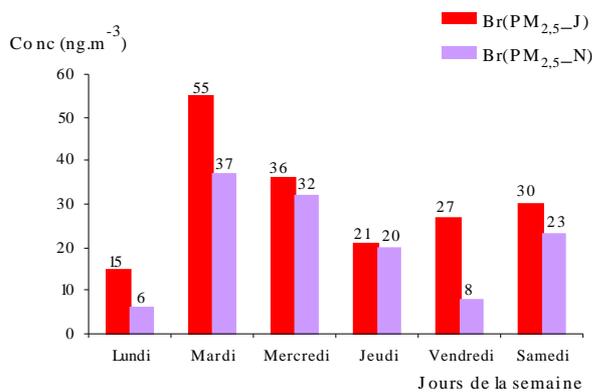


Figure 2.7.19. Variation de la concentration moyenne en brome dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

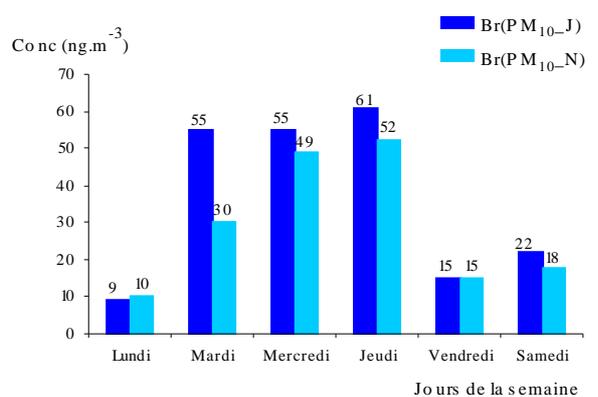


Figure 2.7.20. Variation de la concentration moyenne en brome dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

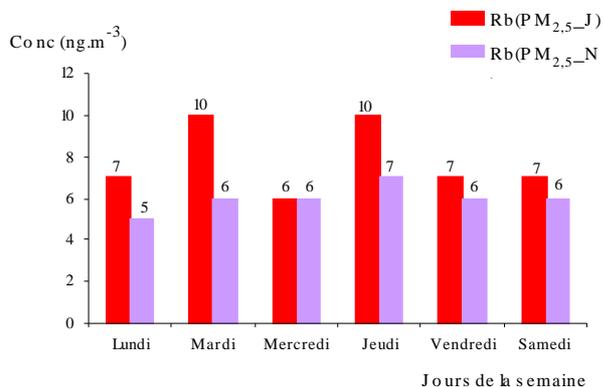


Figure 2.7.21. Variation de la concentration moyenne en rubidium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

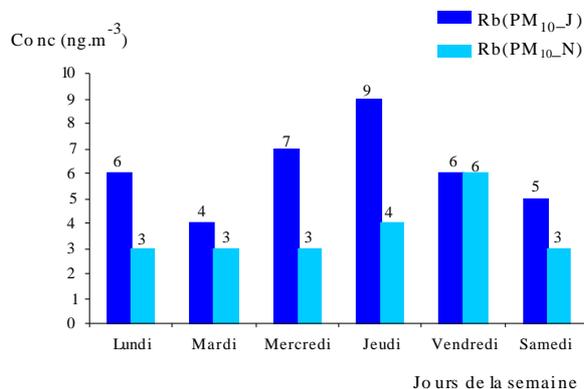


Figure 2.7.22. Variation de la concentration moyenne en rubidium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

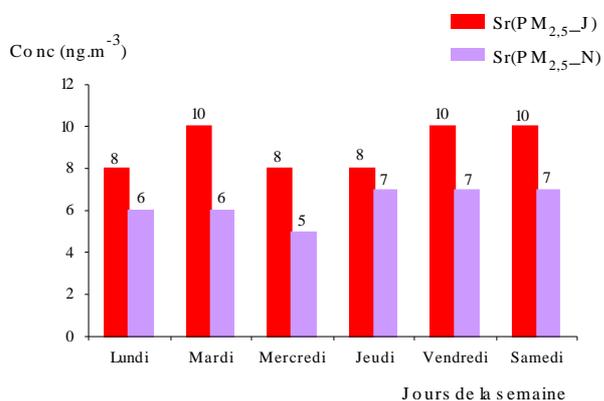


Figure 2.7.23. Variation de la concentration moyenne en strontium dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

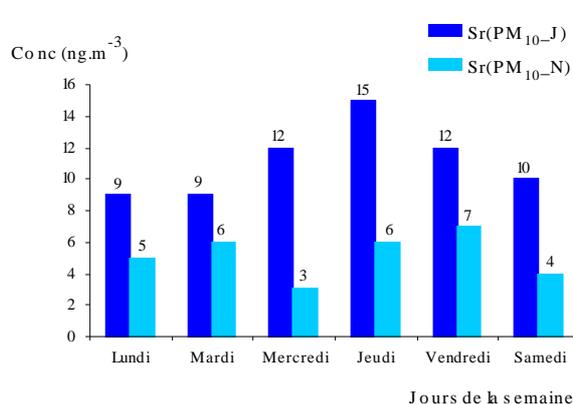


Figure 2.7.24. Variation de la concentration moyenne en strontium dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

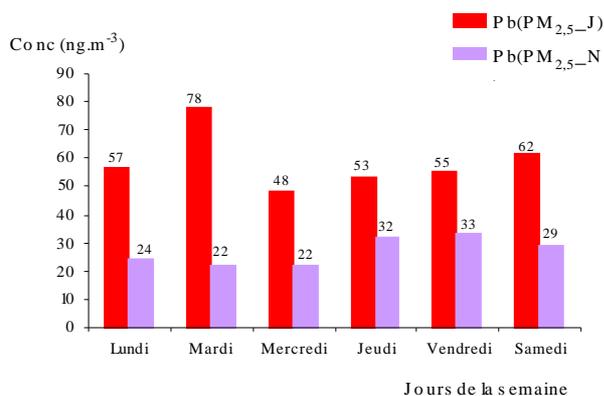


Figure 2.7.25. Variation de la concentration moyenne en plomb dans les particules fines pendant le jour et la nuit.

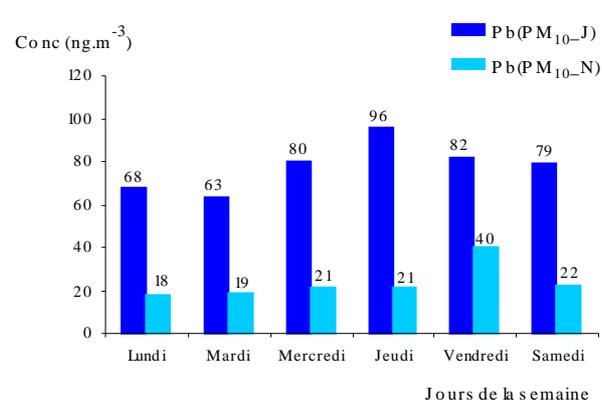


Figure 2.7.26. Variation de la concentration moyenne en plomb dans les particules grossières pendant le jour et la nuit.

Et les figures 2.8.1 et 2.8.2 montrent respectivement la variation des concentrations moyennes des matières particulaires dans les différents types de particules pendant le jour et la nuit.

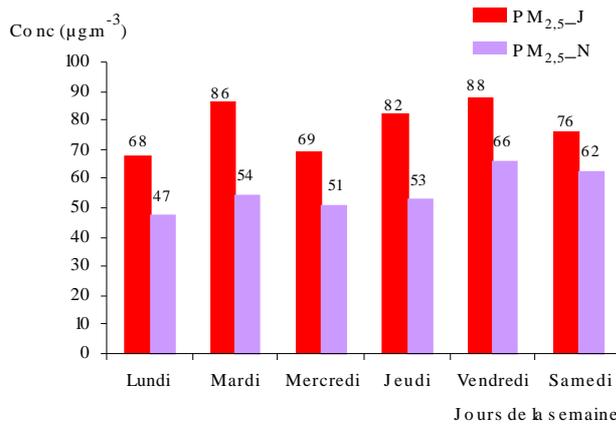


Figure 2.8.1. Variation de la concentration moyenne en PM_{2,5} pendant le jour et la nuit.

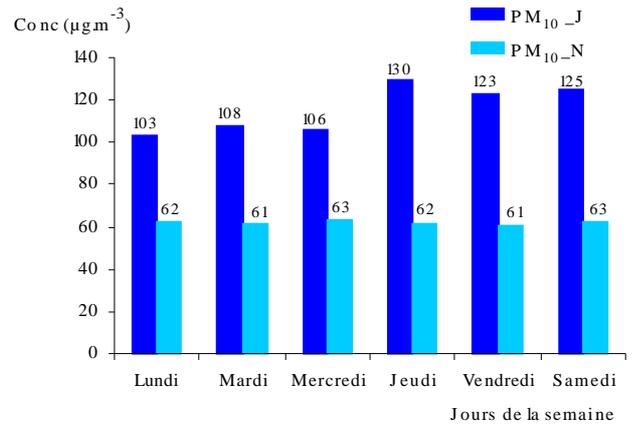


Figure 2.8.2. Variation de la concentration moyenne en PM₁₀ pendant le jour et la nuit.

2.3.1.1. Distribution granulométrique des éléments dans les matières particulaires

PM_{2,5} et PM₁₀

Quant aux variations de la distribution granulométrique des éléments pendant le jour et la nuit selon la taille de particules (PM_{2,5} et PM₁₀), les deux diagrammes illustrés par les figures 2.9.1 à 2.9.2 rassemblent les résultats obtenus dans le tableau 2.10.

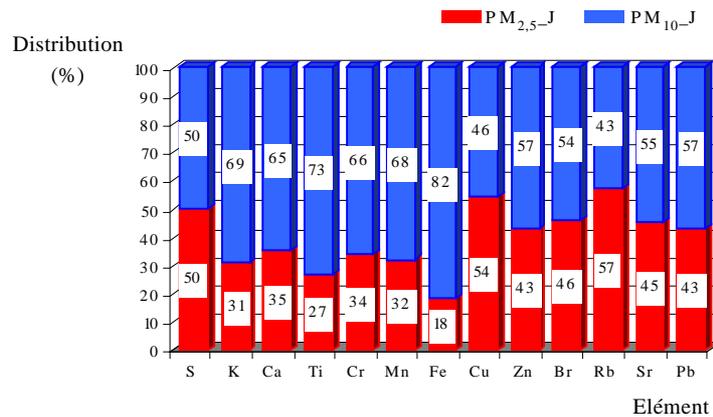


Figure 2.9.1. Variation de la distribution granulométrique des éléments pendant le jour selon la taille des particules.

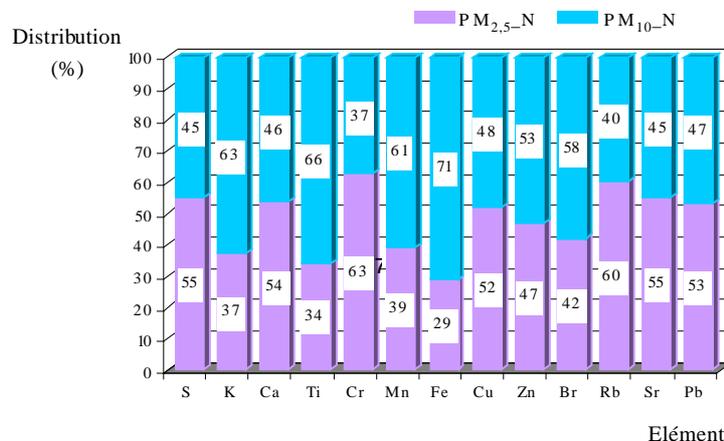


Figure 2.9.2. Variation de la distribution granulométrique des éléments pendant la nuit selon la taille des particules.

Selon ces distributions granulométriques, les phénomènes suivants ont été constatés.

- Le **soufre** est réparti à égale proportion de 50% dans les particules fines et dans les particules grossières pendant le jour. Par contre, le soufre se concentre plus dans les particules fines de l'atmosphère avec une proportion de 55% que dans les particules grossières d'une proportion de 45% pendant la nuit.

- Les répartitions du **potassium** dans les aérosols pendant le jour et la nuit sont respectivement en moyenne de 31% et 37% dans les particules fines et de 69% et 63% dans les grosses particules. Ainsi, le potassium se concentre plus dans les grosses particules que dans les particules fines.

- Les résultats d'analyses montrent que les distributions granulométriques du **calcium** dans les aérosols pendant le jour représentent en moyenne 35% dans les PM_{2,5} et 65% dans les PM₁₀. Pendant la nuit, 54% de calcium se trouve dans les PM_{2,5} et 46% seulement dans les PM₁₀. De ces distributions, nous avons constaté que le calcium se concentre beaucoup plus dans les grosses particules de l'atmosphère que dans les particules fines pendant le jour, mais dans le cas contraire pendant la nuit.

- Pendant le jour, le **titane** se répartit à une proportion de 27% dans les particules fines et 73% dans les particules grossières. Pendant la nuit, cette répartition correspond à une proportion de 34% dans les particules fines et à un taux de 66% dans les particules grossières. De ces distributions, le titane se concentre beaucoup plus dans les particules grossières que dans les particules fines.

- Pendant le jour, le **chrome** se concentre plus dans les grosses particules avec une proportion de 66% que dans les particules fines dont sa proportion est 34%. Pendant la nuit, une proportion de 63% de chrome se répartit dans les particules fines et 37% seulement dans les particules grossières.

- Le **manganèse** se concentre plus dans les grosses particules (68% pendant le jour et 61% pendant la nuit) que dans les particules fines (32% pendant le jour et 39% pendant la nuit).

- Pendant le jour, le **fer** se concentre beaucoup plus dans les particules grossières que dans les particules fines avec des proportions respectives de 82% et de 18%. De plus, le même phénomène se produit pendant la nuit mais avec des proportions de 71% dans les particules grossières et de 29% dans les particules fines.

- Le **cuivre** se concentre plus dans les particules fines (54% pendant le jour et 52% pendant la nuit) que dans les grosses particules (46% pendant le jour et 48% pendant la nuit).

- Pendant le jour, le **zinc** se répartit à un taux de 43% dans les particules fines et de 57% dans les particules grossières. Pendant la nuit, les proportions respectives du zinc dans les particules fines et dans les particules grossières sont 47% et 53%. Ainsi, le zinc se concentre plus dans les particules grossières que dans les particules fines pendant la période de prélèvement.

- Selon la distribution granulométrique pendant le jour et la nuit, le **brome** se concentre plus dans les grosses particules (avec des taux respectifs de 54% et 58%) que dans les particules fines (avec des proportions de 46% et 42%).

- Le **rubidium** se concentre plus dans les particules fines (avec des proportions de 57% pendant le jour et 60% pendant la nuit) que dans les grosses particules (43% pendant le jour et 40% pendant la nuit).

- Pendant le jour, le **strontium** présent dans l'air se concentre plus dans les particules grossières avec une proportion de 55% que dans les particules fines avec un taux de 45%. Par contre, pendant la nuit, 55% de strontium se trouvent dans les particules fines mais 45% seulement dans les particules grossières.

- Pendant le jour, le **plomb** se concentre plus dans les particules grossières que dans les particules fines avec des proportions respectives de 57% et de 43%. Par contre, pendant la nuit, les particules fines présentent 53% de plomb dans les aérosols et les particules grossières en contiennent 47%.

2.3.1.2. Mesure du plomb

Le plomb est classé comme polluant classique de l'air. Cet élément associé à la matière particulaire PM10 est le principal métal lourd mesuré dans l'air ambiant. Les concentrations moyennes diurnes et nocturnes en plomb suivant les six jours de la semaine et le total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes en plomb dans les échantillons d'aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary sont rapportés dans les tableaux 2.12.1 et 2.12.2.

Tableau 2.12.1. Concentrations moyennes diurnes PM10 (J) et nocturnes PM10 (N) en plomb suivant les jours de la semaine.

Jours de la semaine	Concentrations moyennes en plomb (ng.m ⁻³)		Valeurs guides journalières (ng.m ⁻³)	
	PM10 (J)	PM10 (N)	OMS	US EPA
Lundi	125 ± 13	42 ± 4	500	1 500
Mardi	141 ± 8	41 ± 3		
Mercredi	128 ± 9	43 ± 4		
Jeudi	149 ± 11	53 ± 7		
Vendredi	137 ± 11	73 ± 7		
Samedi	141 ± 9	51 ± 5		

Tableau 2.12.2. Total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes en plomb dans les aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary.

Elément	Total des concentrations moyennes en plomb (ng.m ⁻³)		Valeurs guides journalières (ng.m ⁻³)	
	PM10 (J)	PM10 (N)	OMS	US EPA
Pb	137 ± 9	51 ± 5	500	1 500

Ainsi, les concentrations moyennes en plomb dans les matières particulaires de dimension inférieure à 10 µm suivant les six jours de la semaine sont inférieures aux valeurs guides adoptées par l'OMS (500 ng.m⁻³) [15] et par l'US EPA (1 500 ng.m⁻³) [21]. Le total des concentrations moyennes diurnes et nocturnes en plomb contenu dans les aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary (137 ± 9 ng.m⁻³ pendant le jour et 51 ± 5 ng.m⁻³ durant la nuit) est également inférieure aux valeurs guides adoptées par l'OMS et par l'US EPA sur le niveau de la qualité de l'air. L'effet du plomb sur la

santé humaine est le saturnisme. C'est une maladie provoquée par l'intoxication (inhalation ou ingestion) du plomb. De plus, le plomb contamine l'environnement naturel (sols, eaux, animaux, végétaux).

2.3.1.3. Distribution granulométrique des matières particulaires de dimension aérodynamique inférieure à 10 µm ou PM10

Les figures 2.10.1 et 2.10.2 illustrent les concentrations moyennes diurnes et nocturnes des PM10 tandis que les figures 2.10.3 et 2.10.4 donnent les distributions granulométriques de PM10 pendant le jour et la nuit.

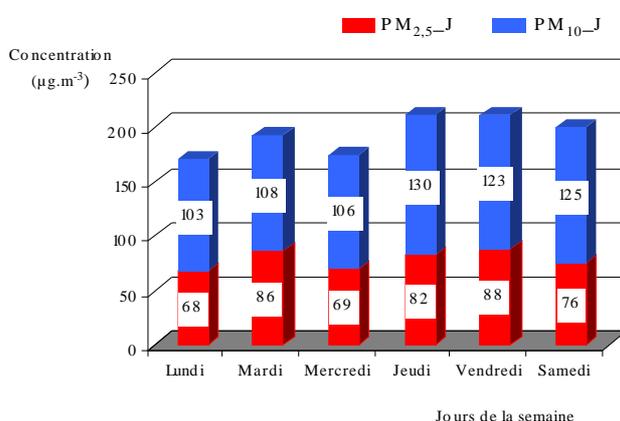


Figure 2.10.1. Concentrations moyennes des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant le jour.

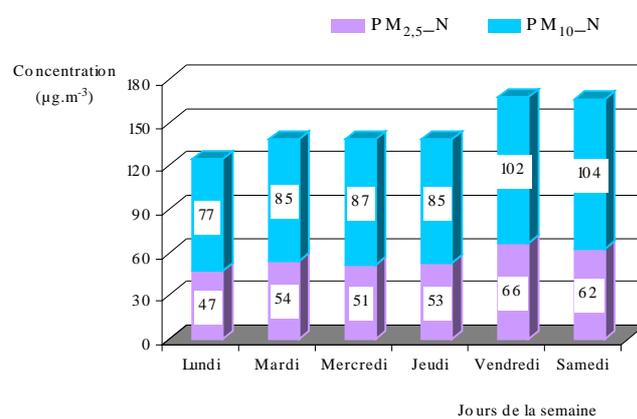


Figure 2.10.2. Concentrations moyennes des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant la nuit.

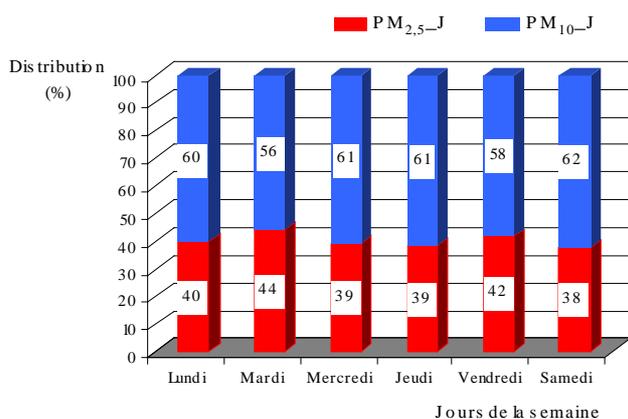


Figure 2.10.3. Distribution granulométrique des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant le jour.

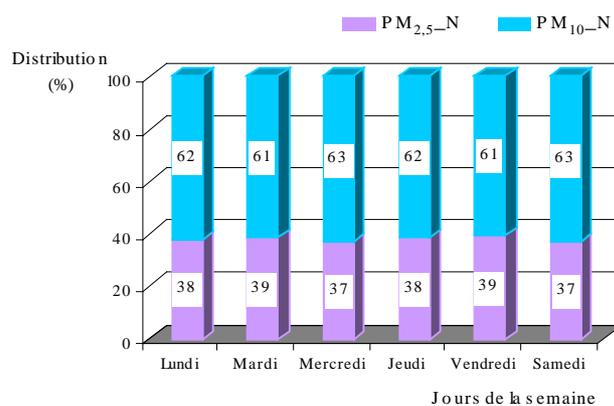


Figure 2.10.4. Distribution granulométrique des matières particulaires PM10 dans les aérosols pendant la nuit.

La combinaison de ces quatre figures 2.10.1 à 2.10.4 permettent d'expliquer les phénomènes suivants :

- i) Les aérosols prélevés le jour du lundi renferment en moyenne 171 µg.m⁻³ de PM10 dont 68 µg.m⁻³ de particules fines et 103 µg.m⁻³ de particules

grossières. Quant à la nuit du lundi, ils renferment en moyenne $124 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM10 dont $47 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $77 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules grossières. Ainsi, les concentrations moyennes en PM10 ($171 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $124 \mu\text{g.m}^{-3}$) dépassent largement la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ recommandée par l'OMS à Dakar. Elles sont respectivement 3 fois et 2 fois supérieures à cette valeur guide. Par contre, seule la concentration moyenne de $171 \mu\text{g.m}^{-3}$ dépasse la valeur guide de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA.

Selon la distribution granulométrique, les aérosols prélevés le jour et la nuit du lundi contiennent plus de particules grossières (avec des taux respectifs de 60% et de 62%) que des particules fines (avec des proportions respectives de 40% et de 38%).

ii) En ce qui concerne le jour du mardi, les aérosols contiennent en moyenne une concentration en PM10 de $194 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $86 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules respirables et $108 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules inhalables. Ils renferment en moyenne une concentration de $139 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM10 pour la nuit du mardi dont $54 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules respirables et de $85 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules inhalables. Concernant la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ recommandée l'OMS à Dakar, les deux concentrations moyennes en PM10 ($194 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $139 \mu\text{g.m}^{-3}$) sont relativement élevées. Elles sont respectivement 3 fois et 2 fois supérieures à cette norme. De plus, la concentration moyenne de $194 \mu\text{g.m}^{-3}$ est supérieure à la valeur guide de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA.

La distribution granulométrique des particules pendant le jour et la nuit du mardi montre que les particules respirables ont respectivement des proportions de 44% et de 39% tandis que les particules inhalables de 56% et de 61%.

iii) Les mesures faites aux échantillons d'aérosols prélevés le jour du mercredi présentent une concentration moyenne en PM10 de $175 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $69 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $106 \mu\text{g.m}^{-3}$ de grosses particules. Quant à la nuit du mercredi, les aérosols contiennent une concentration moyenne en PM10 de $138 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $51 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $87 \mu\text{g.m}^{-3}$ de grosses particules. Les deux concentrations en PM10 ($175 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $138 \mu\text{g.m}^{-3}$) dépassent largement la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar. Elles sont respectivement 3 fois et 2 fois supérieures à la valeur limite. Par comparaison à la valeur guide de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA, seule la concentration moyenne de $175 \mu\text{g.m}^{-3}$ dépasse cette valeur guide.

Nous constatons également que dans les aérosols prélevés le jour et la nuit du mercredi, les particules fines ont respectivement des taux de répartition de 39% et 37% et les grosses particules de 61% et 63%.

4i) Concernant la concentration moyenne en PM₁₀ dans les aérosols prélevés le jour du jeudi, nous constatons que la concentration des particules de taille inférieure à 2,5 µm ou PM_{2,5} est de 82 µg.m⁻³ et celle des particules de dimension comprise entre 2,5 µm et 10 µm ou PM₁₀ est 130 µg.m⁻³. En fait, la concentration moyenne des matières particulaires de dimension inférieure à 10 µm ou PM₁₀ vaut 212 µg.m⁻³. Pour la nuit du jeudi, la concentration en PM_{2,5} est de 53 µg.m⁻³ et celle de PM₁₀ est de 85 µg.m⁻³. Ainsi, la concentration moyenne en PM₁₀ vaut 138 µg.m⁻³. Par conséquent, les concentrations moyennes en PM₁₀ (212 µg.m⁻³ et 138 µg.m⁻³) dépassent largement la valeur guide de 70 µg.m⁻³ adoptée par l'OMS à Dakar. Elles sont respectivement 3 fois et 2 fois supérieures à cette norme. De plus, la concentration moyenne en PM₁₀ correspondant à la concentration de 212 µg.m⁻³ dépassent également la valeur guide de 150 µg.m⁻³ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA.

Par ailleurs, dans les aérosols prélevés le jour et la nuit du jeudi, les taux de répartition de PM_{2,5} sont respectivement de 39% et 38% et ceux de PM₁₀ sont 61% et 62%.

5i) Les résultats montrent que les aérosols prélevés le jour du vendredi contiennent en moyenne une concentration en PM₁₀ de 211 µg.m⁻³ dont 88 µg.m⁻³ de particules fines et de 123 µg.m⁻³ de particules grossières. Quant à la nuit du vendredi, les aérosols renferment en moyenne 168 µg.m⁻³ de PM₁₀ dont 66 µg.m⁻³ de particules fines et 102 µg.m⁻³ de particules grossières. Par comparaison avec la valeur guide de 70 µg.m⁻³ adoptée par l'OMS à Dakar et celle de 150 µg.m⁻³ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA, les deux concentrations moyenne en PM₁₀ (211 µg.m⁻³ et 168 µg.m⁻³) ne respectent pas ces deux valeurs guides. Elles sont respectivement 3 fois et 2 fois supérieures à la valeur guide de 70 µg.m⁻³. De plus, dans les aérosols prélevés le jour et la nuit du vendredi, les matières particulaires PM₁₀ présentent respectivement environ 42% et 39% de particules fines et 58% et 61% de particules grossières.

6i) Les aérosols prélevés le jour du samedi contiennent en moyenne une concentration en PM₁₀ de 201 µg.m⁻³ dont 76 µg.m⁻³ de particules fines et de 125 µg.m⁻³ de grosses particules. Quant à la nuit du samedi, ils renferment en moyenne 166 µg.m⁻³ de

PM10 dont $62 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $104 \mu\text{g.m}^{-3}$ de grosses particules. Les deux concentrations moyennes en PM10 ($201 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $166 \mu\text{g.m}^{-3}$) dépassent la valeur guide de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Genève et par l'US EPA d'une part, et celle de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar d'autre part.

Concernant la distribution granulométrique des particules, pendant le jour et la nuit du samedi, les particules fines ont respectivement des taux de répartition de 38% et 37% tandis que les grosses particules de 62% et 63%.

7i) Les concentrations moyennes en PM10 pendant les jours du jeudi, du vendredi et du samedi ont des valeurs très importantes. Par comparaison des valeurs guides, le niveau de la pollution pendant ces jours est 3 fois supérieures à la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$. Plus précisément, les fortes concentrations sont probablement dues aux turbulences atmosphériques des particules de poussière produite par la circulation diurne des voitures.

8i) Finalement, selon la distribution granulométrique, les éléments et les matières particulaires de taille inférieure à $10 \mu\text{m}$ (PM10) se concentrent plus dans les particules grossières de l'atmosphère que dans les particules fines tant le jour et la nuit pendant la période de prélèvement à Andrefan'Ambohijanahary.

Par comparaison de la distribution des densités massiques de PM10 dans les aérosols prélevés pendant le jour et la nuit de la période de prélèvement (avril en juin 2000) avec la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar, le tableau 2.13 a été obtenu.

Tableau 2.13. Distribution des densités massiques de $\text{PM}_{2,5}$, de PM_{10} et de PM10 pendant le jour et la nuit de la période de prélèvement.

Prélèvement	Distribution des densités massiques des matières particulaires dans l'air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			Valeur guide de PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Classification de la zone
	$\text{PM}_{2,5}$	PM_{10}	PM10		
				<i>adoptée par l'OMS à Dakar</i>	
Jour	78	116	194	70	saturée
Nuit	55	90	145		saturée

Les concentrations moyennes diurnes et nocturnes en PM10 (égales respectivement à $194 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $145 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les aérosols sont très supérieures à la

valeur guide de 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar. Par conséquent, le site d'Andrefan'Ambohijanahary est classé **zone saturée** suivant la méthodologie de caractérisation des zones proposée par le gouvernement canadien (cf. §2.2.3.4.).

2.3.2. Facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE) sont calculés à partir de la relation (2.14) suivante

$$FE_c = \frac{\left\{ \begin{array}{c} C_X \\ C_{Ti} \end{array} \right\}_{\text{échantillon}}}{\left\{ \begin{array}{c} C_X \\ C_{Ti} \end{array} \right\}_{\text{croûte}}}$$

Les résultats des calculs des facteurs d'enrichissement des éléments présents dans les aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary ont conduit aux chiffres du tableau 2.14.

Tableau 2.14. Facteurs d'enrichissement des éléments répartis dans les différents types de particules pendant le jour et la nuit.

	Concentration de référence dans la croûte terrestre ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	PM _{2,5} (J)		PM ₁₀ (J)		PM _{2,5} (N)		PM ₁₀ (N)	
		Conc. moy ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	FE						
S	260 000	4 421	763	4 343	273	3 388	764	2 751	323
K	25 900 000	547	0,95	1 225	0,77	339	0,77	583	0,69
Ca	36 300 000	650	0,80	1 196	0,54	456	0,74	393	0,33
Ti	4 400 000	98	1,00	269	1,00	75	1,00	144	1,00
Cr	100 000	30	13	57	9,32	20	12	13	3,97
Mn	950 000	25	1,18	52	0,90	19	1,17	30	0,96
Fe	50 000 000	484	0,43	2 279	0,75	355	0,42	854	0,52
Cu	55 000	30	24	26	7,73	17	18	16	8,89
Zn	70 000	470	301	616	144	345	289	385	168
Br	3 000	31	464	36	196	21	411	29	295
Rb	-	8	-	6	-	6	-	4	-
Sr	375 000	9	1,08	11	0,48	6	0,94	5	0,41
Pb	13 000	59	204	78	98	27	122	24	56

Nous constatons que :

* **FE > 10** pour le soufre, le chrome, le cuivre, le zinc, le brome et le plomb. Ainsi ces éléments ne proviennent pas uniquement des sources naturelles

(sol, croûte terrestre,...) mais surtout des sources anthropiques dues par les activités humaines comme les émissions industrielles, l'incinération et autres.

* **FE** et **10** pour le potassium, le calcium, le titane, le manganèse, le fer et le strontium. Ces éléments proviennent principalement des sources naturelles (sol). Nous avons aussi constaté la présence de ces éléments dans le sol.

Les résultats obtenus montrent également que les facteurs d'enrichissement du soufre calculés pendant le jour et la nuit sont respectivement de 763 et de 764 pour les particules fines, de 273 et de 323 pour les particules grossières. Ainsi, le soufre a été fortement enrichi dans l'aérosol et son enrichissement augmente avec la décroissance de la dimension de la particule [2]. Il provient certainement de l'usure des pneus des voitures par la chaussée.

2.3.3. Détermination des principales sources de pollution

Les résultats précédents ont concerné une étude sur la période d'Avril 2000 en juin 2000.

De janvier 2002 à juin 2002, une grève générale a paralysé la vie économique du pays. Une pénurie presque totale de carburant (essence, gasoil, pétrole) a entraîné une immobilisation des voitures dans la capitale [27]. Nous avons alors jugé opportun d'effectuer à cette période une campagne d'échantillonnage durant les deux jours successifs (13 et 14 avril 2002) sur le même site. L'objectif visait à voir si en absence de circulation de véhicules, il y aurait notamment modification de la teneur en Pb et en PM10 dans l'air.

Les résultats d'analyses des échantillons d'aérosols collectés à Andrefan'Ambohijanahary pendant les jours 13-14 avril 2000 indiqués par l'année 2000 et ceux 13-14 avril 2002 indiqués par l'année 2002 sont portés dans les tableaux 2.15.

Tableau 2.15. Concentrations moyennes des éléments dans l'air d'Andrefan'Ambohijanahary pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.

Eléments	Concentrations moyennes des éléments suivant les dimensions (ng.m ⁻³)					
	PM _{2,5} (J)		PM ₁₀ (J)		PM10 (J)	
	2000	2002	2000	2002	2000	2002
S	11 038 ± 385	1 675 ± 93	5 840 ± 261	1 654 ± 89	16 878 ± 646	3 329 ± 182
K	1 226 ± 259	496 ± 27	1 467 ± 279	948 ± 15	2 693 ± 538	1 444 ± 42
Ca	849 ± 19	1 430 ± 11	1 479 ± 32	2 372 ± 12	2 328 ± 51	3 802 ± 23
Ti	136 ± 17	17 ± 2	342 ± 18	151 ± 4	478 ± 35	168 ± 6
Cr	14 ± 5	< 8*	< 8*	< 8*	22*	< 8*
Mn	28 ± 9	< 7*	66 ± 19	< 7*	94 ± 28	< 7*
Fe	242 ± 12	173 ± 11	2 777 ± 29	1 719 ± 8	3 019 ± 41	1 892 ± 19
Cu	19 ± 3	< 7*	7 ± 1	< 7*	26 ± 4	< 7*
Zn	721 ± 43	< 6*	519 ± 42	42 ± 3	1 240 ± 85	48
Br	< 6*	13 ± 1	< 6*	19 ± 1	< 6*	32 ± 2
Sr	10 ± 2	49 ± 3	23 ± 3	55 ± 3	33 ± 5	104 ± 6
Pb	67 ± 7	< 6*	160 ± 12	< 6*	227 ± 19	< 6*

* Limite de détection

Source Madagascar-INSTN, 2002, Andrefan'Ambohijanahary

La majorité des concentrations moyennes en éléments d'origine anthropique entre autres S, Cr, Cu, Zn et Pb diminue considérablement. Dans le cas du soufre dans PM10, les concentrations passent de **16 878** ng.m⁻³ à **3 329** ng.m⁻³. En tenant compte du paragraphe 2.3.2., le soufre provient surtout de la combustion des sources d'énergie.

* **Pour le cas particulier du Pb**, le tableau 2.16 rapporte les concentrations moyennes en plomb dans l'air pendant la période 13-14 avril 2000 et celle 13-14 avril 2002 à Andrefan'Ambohijanahary.

Tableau 2.16. Concentrations moyennes en plomb dans l'air à Andrefan'Ambohijanahary pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.

	Concentration moyenne en plomb dans PM10 (ng.m ⁻³)		Valeurs guides journalières (ng.m ⁻³)		Ordre de grandeur <i>Rapport (1)/(2)</i>	Classification de la zone	
	2000 (1)	2002 (2)	OMS (Genève et Dakar)	US EPA		2000	2002
PM _{2,5}	67	< 6*					
PM ₁₀	160	< 6*					
PM10	227	< 6*	500	1 500	38	à surveiller	non polluée

* Limite de détection

Source Madagascar-INSTN, 2002, Andrefan'Ambohijanahary

Les concentrations moyennes en plomb en 2002 sont largement inférieures aux valeurs guides adoptées par l'OMS (500 ng.m⁻³) et par l'US EPA (1 500 ng.m⁻³) et le rapport de diminution par rapport à la période 2000 est égal à 38. Sur la santé, l'effet du plomb est l'intoxication saturnisme. La comparaison des résultats obtenus les 13 et 14 avril 2000 et les 13 et 14 avril 2002 (où une grève générale a entraîné une pénurie totale de carburant à Antananarivo, ayant immobilisé ainsi tout trafic) permet d'affirmer de **façon catégorique** que la pollution en particulier du plomb provient de l'essence plombée. En effet, les concentrations moyennes en plomb sont presque quasi-nulles. L'origine de la pollution par le plomb provient donc des automobiles. Nous avons attiré l'attention depuis 1997 lors du Colloque Malgache de la Route (CMR 1997) durant lequel nos résultats préliminaires ont montré que l'air de la ville d'Antananarivo se trouvait être le plus pollué dans le monde, en particulier en ce qui concerne le plomb. L'essence normale et l'essence super sortant de la raffinerie SOLIMA à Tamatave contenaient respectivement $118 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et $174 \pm 11 \text{ mg.L}^{-1}$ de plomb [28] ; il y avait même des traces de plomb dans le gasoil non plombé. Nous avons alors proposé l'importation de **l'essence sans plomb** depuis 1997 et les recherches de Madagascar-INSTN depuis cette année ont souligné l'aggravation de cette pollution de l'air par le plomb. Le Conseil du Gouvernement du 18 décembre 2002 a décidé d'autoriser l'importation de **l'essence sans plomb** [27], et a interdit de façon formelle l'importation et l'utilisation de l'essence plombée sur tout le territoire de la République depuis le 1^{er} janvier 2006.

* **Pour les PM_{2,5}, de PM₁₀ et de PM₁₀**, les résultats des études comparatives 13-14 avril 2000 et 13-14 avril 2002 sont portés dans le tableau 2.17.

Tableau 2.17. Distribution des densités massiques de PM_{2,5}, de PM₁₀ et de PM₁₀ pendant le jour : période 13-14 avril des années 2000 et 2002.

	Distribution des densités massiques des particules en suspension dans l'air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Valeurs guides journalières ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Classification de la zone	
	2000	2002	OMS (Dakar)	OMS (Genève) et US EPA	2000	2002
PM_{2,5}	130	19				
PM₁₀	160	13				
PM₁₀	290	32	70	150	saturée	non polluée

Source Madagascar-INSTN, 2002, Andrefan'Ambohijanahary

Nous avons également constaté que la distribution des densités massiques des particules en suspension diminue considérablement.

De même, la distribution des densités massiques en PM₁₀ dans les aérosols prélevés est inférieure à la valeur guide de 70 $\mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar et celle de 150 $\mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Genève et l'US EPA. Par contre, la distribution des densités massiques (égale à 290 $\mu\text{g.m}^{-3}$) dépasse les valeurs guides susmentionnées. Ce site traite donc des matières en suspension dans l'air reconnues pour représenter un danger pour la santé.

En outre, les concentrations moyennes du plomb et du soufre et la distribution des densités massiques des PM₁₀ dans les échantillons prélevés à Andrefan'Ambohijanahary en 2000 et 2002 montrent une nette décroissance du niveau de la pollution atmosphérique.

Pour terminer, il est intéressant de continuer et d'améliorer la recherche sur la pollution de l'air en considérant les autres paramètres (SO₂, NO_x, CO₂,....) car l'air constitue le premier des éléments nécessaires à la vie.

Actuellement, la pollution par des eaux usées industrielles est encore un problème majeur. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier ce genre de pollution en identifiant les éléments polluants dans les échantillons d'eaux usées industrielles utilisant la technique de la fluorescence X à réflexion totale. L'eau de bonne qualité est également essentielle pour le maintien de la vie.

Chapitre 3

Analyse des échantillons d'eaux usées industrielles

3.1. Introduction

L'eau est à l'origine de la vie mais elle s'avère être un grand problème pour l'humanité à l'heure actuelle. La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales :

- l'activité humaine,
- les industries,
- l'agriculture,
- les décharges de déchets domestiques et industriels.

3.1.1. Généralités sur la pollution par des eaux usées

3.1.1.1. Contexte spécifique

A l'heure actuelle, le nombre d'usines ne cesse d'augmenter. Le rejet des eaux usées industrielles dans le milieu naturel a des effets néfastes sur la santé publique et sur l'environnement. A cet effet, une étude de la pollution industrielle des eaux a été entreprise de façon à quantifier cette dernière pour repérer les foyers actifs et potentiels de pollution et déterminer les tendances de chaque type de polluant mesuré.

3.1.1.2. Origines de la pollution industrielle des eaux usées

Les établissements industriels ont des productions très diverses (vêtements, produits chimiques, etc.) et rejettent plusieurs types d'eaux usées dont les volumes et le degré de contamination sont très variables. Ce déversement d'eaux usées effectué par les différentes usines dans un milieu naturel qu'il soit urbain ou rural pose toujours des problèmes sur l'état de l'environnement et sur la santé humaine. Ces eaux usées sont d'origine domestique, industrielle ou provenant des déchets publics, des eaux de ruissellement, etc.

Malgré des caractéristiques différentes, toutes les pollutions telles que la pollution domestique, la pollution industrielle, la pollution urbaine, ..., ont en effet un point commun : lorsqu'elles sont déversées en trop grande quantité dans le milieu naturel (rivières, lacs, ...), elles perturbent l'équilibre biologique. Les conséquences en sont souvent désagréables (odeurs, colorations,...), parfois graves (développement d'algues,

disparition de la faune et de la flore), voire dangereuses pour l'homme lui-même (pollution des nappes, ...).

Par ailleurs, l'augmentation du nombre d'usines dépourvues de bassin d'épuration normalisé peut modifier sensiblement les caractéristiques physiques, chimiques des cours d'eau situés à proximité et en aval des milieux récepteurs environnants. Les changements de couleur de l'eau peuvent servir d'indicateur de l'incidence des activités industrielles sur l'environnement. En effet, les eaux usées ne doivent pas être rejetées directement dans la nature. Toutes les usines doivent être munies de bassins de décantation dans les normes avant le rejet dans le réseau public (cours d'eau, lac, rivière, ...).

Les métaux lourds indésirables et toxiques ont un fort caractère bio-cumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des éléments toxiques importants pour l'homme.

Les indicateurs de pollution par des eaux usées sont : les éléments chimiques tels que les métaux indésirables et toxiques; les différents ions comme les ammoniums, phosphates, nitrates etc. ; les Matières En Suspension (MES), les Matières Volatiles en Suspension (MVS), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours (DBO5).

3.1.1.3. Mesure de la pollution

a) Polluants organiques

Deux analyses essentielles permettent de prévoir la consommation d'oxygène provoquée par un effluent :

- **la DCO** est une oxydation à chaud par un oxydant puissant. Elle indique la quantité totale d'oxygène qui sera consommée par l'échantillon dans les conditions opératoires de l'analyse.

- **la DBO5** indique l'oxygène qui sera consommé par la fraction biodégradable. L'échantillon dilué etensemencé est placé en incubation à 20 degrés pendant 5 jours. L'oxygène est mesuré le 1^{er} et le 5^{ème} jour, la différence fournit la DBO5 [29].

Les paramètres suivants peuvent également mesurés :

- **les MES** recueillies par filtration ou centrifugation ; elles sont pesées et indiquent la quantité de matières non dissoutes. Deux cas peuvent se présenter :

- i) Dans les eaux superficielles non polluées par l'activité humaine, les MES proviennent généralement des effets de l'érosion naturelle, des débris d'origine organique (débris, végétaux,...) et du plancton.

- ii) Dans les zones industrielles et urbaines, les eaux résiduaires contribuent à l'élévation des MES dont le taux varie en quantité et en qualité suivant le type d'industrie considéré.

- **les MVS** représentent la partie organique (donc biodégradable) des matières en suspension.

- **Les micropolluants organiques** : ce sont les nombreuses substances organiques de l'eau qui traversent les stations d'épuration sans être altérées.

b) Paramètres organoleptiques

Il s'agit de la saveur, de la couleur, de l'odeur et de la transparence de l'eau. Ils n'ont pas de signification sanitaire mais par leur dégradation peuvent indiquer une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations de traitement ou de distribution.

c) Paramètres indésirables

Des éléments sont considérés comme indésirables et peuvent présenter des inconvénients au consommateur d'ordre organoleptique : goût (matières organiques, phénols, fer...), odeur (matières organiques, phénols...), couleur (cuivre, zinc, fer, manganèse...), soit causer des effets gênants pour la santé (nitrates, fluor).

d) Paramètres physiques

La mesure d'autres paramètres comme le pH et la conductivité aide à la caractérisation d'un effluent et donc à son traitement.

α) Definition du pH

La pHmétrie est une technique potentiométrique, basée sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes:

- une électrode de référence, l'électrode au calomel, saturée en KCl,
- une électrode de mesure, l'électrode de verre.

Nous avons la relation

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{co log}(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{\ln(\text{H}_3\text{O}^+)}{\ln 10} \quad (3.1)$$

ou, sous forme exponentielle

$$\text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-\text{pH}} \quad (3.2)$$

Cette définition a été donnée par le Danois **SØRENSEN** en 1909 [30].

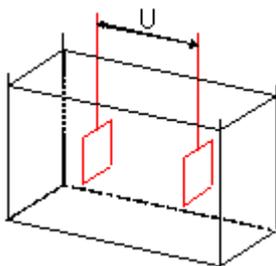
En ce qui concerne l'acidité de l'eau, le pH doit être compris entre 6,5 et 8,5. Le maximum admis est 9,5. Des pH inférieurs à 7 peuvent provoquer une corrosion des tuyauteries métalliques. La corrosion augmente avec la diminution du pH. De plus, l'acidité des rejets peut libérer des métaux lourds contenus dans le sol [31].

β) Conductivité électrique

* **Définition**

La conductimétrie est une méthode électrique, basée sur la mesure de la variation de la résistance électrique d'un milieu ionique, tel qu'une solution aqueuse d'acide et/ou de base [32].

La mesure se fait à l'aide d'une sonde, constituée de plaquettes métalliques parallèles de même dimensions, distantes de L , soumises à une tension $U > 0$.



Cette sonde est plongée complètement, au niveau de ses deux plaquettes, dans la solution à étudier.

Il circule un courant I dans la solution donc il y a un déplacement des ions sous l'action du champ \vec{E} .

La résistance d'une portion d'électrolyte de forme parallélépipédique a même expression que celle d'un conducteur métallique de section S et de longueur L .

$$G = \frac{I}{U} \text{ (selon la loi d'Ohm)} \quad (3.3)$$

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} \quad (3.4)$$

où

- I : Intensité du courant, en [A]
- U : Tension entre les plaquettes de platines, en [V]
- L : Longueur, en [m]
- S : Surface, en [m²]
- ρ : Résistivité de la solution, en [Ω.m]

On utilise souvent, au lieu de la résistance **R**, son inverse, la "conductance", notée **G**, d'unité « *siemens* », de symbole **S**, lorsque **R** est exprimée en Ω.

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.5)$$

La résistivité ρ de la solution admet aussi un inverse, noté σ , qui est appelé "conductivité", et dont l'unité est le siemens par mètre, noté S.m⁻¹, lorsque ρ est exprimée en Ω.m.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.6)$$

En combinant les relations (3.3) à (3.6), on alors :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot L}$$

D'où

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{L} \quad (3.7)$$

La conductivité de la solution est donnée par la relation suivante.

$$\sigma = \frac{G \cdot L}{S} \quad (3.8)$$

Le rapport $\frac{1}{S}$ dépend de la cellule. Il est désigné par **K** et nommé « constante de cellule ».

Si **L** est en [m] et **S** en [m²], alors **K** est en [m⁻¹]. Il caractérise la forme intrinsèque de la cellule de mesure.

De la relation (3.7), nous avons :

$$G = \frac{\sigma}{K} \quad (3.9)$$

La constante de cellule K est déterminée expérimentalement à l'aide de solutions étalons de chlorure de potassium de concentration égale à 0.1 mol.L^{-1} , qu'on prendra à la température de la salle, donc des solutions.

*** Relation entre la conductivité et les concentrations**

La conductivité σ est fonction des espèces en solution, ainsi que de leur concentration.

Chaque ion conduit le courant électrique avec une certaine « agilité » qui lui est propre. La contribution d'un ion de charge z, de concentration C_i , à la conductivité globale d'une solution ionique, est égale par définition à [32]

$$\sigma_i = \lambda_i^{\circ} \cdot C_i \quad (3.10)$$

Le terme λ_i° est appelé "conductivité molaire limite", à dilution infinie, de l'ion considéré.

Selon la loi de *KOHLRAUSCH*, la conductivité σ à l'ensemble des ions contenus dans une solution étant égale à la somme des conductivités dues à chaque type d'ions.

$$\sigma = \sum [\text{ion}_i] \cdot \lambda_i \quad (3.11)$$

Où

- σ : Conductivité en $[\text{S.m}^{-1}]$
- $[\text{ion}_i]$: Concentration en $[\text{mol.m}^{-3}]$
- λ : Conductivité molaire en $[\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}]$

La conductivité d'une solution varie soit parce que le nombre total d'ions varie soit parce que des ions sont remplacés par d'autres de mobilité nettement différente.

Par ailleurs, une conductivité électrique élevée traduit des pH anormaux.

e) Paramètres toxiques

Les pollutions engendrées par la présence de métaux en quantité importante dans les eaux souterraines sont dues généralement aux activités industrielles par rejets d'effluents, lessivage des produits stockés sur un sol. Ces pollutions sont donc ponctuelles et ne concernent qu'un seul élément trace métallique, dans la plupart des cas.

Certains de ces métaux peuvent être toxiques, tels que le chrome, le mercure, le plomb, le nickel, le plomb, l'arsenic, le sélénium, ..., soit directement, soit par accumulation dans l'organisme. Ces éléments toxiques sont essentiellement représentés par les métaux lourds.

Les effets nocifs et bénéfiques des métaux lourds et certains éléments sur la santé humaine [33] [34] sont donnés dans l'ANNEXE C.

3.1.1.4. Effets de déversement des eaux usées sur la qualité de l'eau

La pollution de l'eau résulte de l'ajout, dans un écosystème, d'une substance qui en modifie l'équilibre. L'agent polluant peut être d'origine physique, chimique ou biologique, et provoquer une gêne, une nuisance ou une contamination.

Les métaux lourds (indésirables et toxiques) sont des micropolluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles. D'ailleurs, de petites quantités en proportion, mesurées en microgrammes par litre, sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

3.1.2. Objectifs spécifiques

Les objectifs de cette étude sont

- de mesurer qualitativement et quantitativement les concentrations des éléments chimiques, notamment, les métaux lourds indésirables (manganèse, fer, cuivre, zinc) et toxiques (chrome, nickel, arsenic, sélénium, plomb) et certains éléments (titane, vanadium, brome, rubidium, strontium) présents dans les eaux usées sortant des bouches de sortie des usines d'une part, et dans les eaux échantillonnées aux alentours des usines d'autre part, en utilisant en particulier, la technique de fluorescence X à réflexion totale ;
- de déterminer les facteurs organoleptiques et physiques tels que la couleur, l'odeur, le pH, la conductivité électrique et la température des eaux échantillonnées ;
- de comparer la composition du cours d'eau en amont et en aval du rejet de l'usine ;
- d'évaluer les effets néfastes dus au déversement des eaux usées dans le milieu récepteur d'utilité publique (rivières, rizières, lacs, fleuves,...).

3.2. Matériels et Méthodes

3.2.1. Normes

La protection de la santé publique est un point très important à considérer, compte tenu des risques de contamination provoqués par le déversement des eaux usées industrielles. Cette protection est assurée par une série de normes et de réglementations

adaptées à la spécificité des différents usages. Ainsi, l'objectif principal des normes est de limiter le plus possible, voire d'éliminer, les risques sanitaires.

Les résultats analytiques des éléments présents dans les eaux usées sortant des canalisations de déversement sont comparés aux normes nationales éditées par le Décret d'application n° 2003/464 du 15 avril 2003 portant Classification des EAUX DE SURFACE et Réglementation des rejets d'effluents liquides [35] et les normes internationales décrites dans l'Arrêté royal du 12 septembre 1985 pour déterminer les conditions sectorielles de déversement des eaux usées provenant du secteur de l'ennoblissement du textile dans les eaux de surface ordinaires et dans les égouts publics [36]. Le tableau 3.1. rapporte les normes nationales pour les rejets d'effluents liquides selon le Décret d'application n° 2003/464 du 15 avril 2003.

Tableau 3.1. Normes nationales pour les rejets d'effluents liquide selon le Décret d'application n° 2003/464 du 15 avril 2003.

Paramètres	Unités	Normes nationales
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>		
pH		6,0 - 9,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	200
Température	$^{\circ}\text{C}$	30
Couleur		incolore
Odeur		inodore
<i>FACTEURS INDESIRABLES : Métaux</i>		
Arsenic	mg.L^{-1}	0,5
Chrome total	mg.L^{-1}	2,0
Fer	mg.L^{-1}	10,0
Nickel	mg.L^{-1}	2,0
Plomb	mg.L^{-1}	0,2
Zinc	mg.L^{-1}	0,5
Manganèse	mg.L^{-1}	5,0
Sélénium	mg.L^{-1}	0,02

3.2.2. Sites d'étude

Cette étude est basée sur la pollution industrielle des eaux usées déversées dans le réseau public. En général, toutes les usines doivent avoir au moins des bassins de décantation avant le rejet dans le milieu récepteur environnant (cours d'eau, lac, etc.....). Ces rejets industriels varient selon les types d'activités. Plusieurs usines sont installées à

Antananarivo. Le nombre croissant des usines pose un problème de gestion de la pollution. Les prélèvements sont réalisés dans une usine de tannerie et dans quelques usines textiles des différentes zones d'Antananarivo. Ainsi, des prélèvements d'eaux usées sortant des bouches de sortie et du bassin de décantation de ces usines ont été faits afin de déterminer le degré de pollution de ces eaux usées.

Par ailleurs, l'échantillonnage a été également réalisé en amont et en aval du déversement des eaux usées dans le milieu récepteur d'utilité publique (cours d'eau, lacs, rizières,...) afin d'étudier le transfert des polluants dans ce milieu récepteur.

3.2.3. Protocole de prélèvement d'eaux usées

3.2.3.1. Description des sites de prélèvement

Nous avons codifié tous les noms des usines dans lesquelles nous avons effectué les prélèvements : usine de Tannerie (UTN) et usines Textiles (UTX). En ce qui concerne les usines textiles, ces noms ont été suivis de numérotations car il s'agit de plusieurs usines de même nature.

3.2.3.2. Mode de prélèvement

Le mode de prélèvement variera suivant la situation de l'eau.

Pour le prélèvement des échantillons, il est indispensable d'effectuer un prélèvement témoin en amont (AM) de la zone d'influence du rejet. Des échantillons ont été également pris dans les bouches de sortie (BS) et dans les bassins de décantation (BD) des usines de tannerie et textiles à Antananarivo d'une part, et en aval (AV) du rejet afin de déterminer les effets du déversement d'effluents industriels sur le milieu récepteur.

Pour le rejet proprement dit, indépendamment de l'identification précise du point de prélèvement, il importe de noter les caractéristiques habituelles des eaux usées : aspect, couleur, odeur, etc..... Au cours du prélèvement, il faut éviter d'agiter l'eau pour ne pas mettre en suspension les dépôts. Des récipients plastiques, hermétiquement fermés, ont été utilisés afin d'éviter toute contamination.

Deux campagnes de prélèvement ont été effectuées :

Première campagne : février 2003 - mars 2003

Deuxième campagne : janvier 2004 - avril 2004

a) Pour la TANNERIE

L'usine UTN déverse ses eaux usées dans un cours d'eau qui traverse le village. Elle possède deux bouches de sortie dont la première est en amont de la seconde. Ainsi, la première bouche de sortie de l'usine est destinée pour l'unité de lavage tandis que la deuxième est utilisée par l'unité de teinture.

Tous les lieux de prélèvement des échantillons ont été codifiés de la façon suivante :

TNBS_i : prélèvement dans la bouche de sortie n° i de la tannerie

TNAM_j : prélèvement en amont du rejet et à une distance "j" avant la bouche de sortie de la tannerie

TNAV_k : prélèvement en aval du rejet et à une distance "k" après la bouche de sortie de la tannerie

Tous les prélèvements d'échantillons ont été effectués au cours de la saison de pluie. Il n'y a plus de déversement d'eaux usées au moment de la première campagne de prélèvement mais des échantillons d'eau ont été prélevés le long du cours d'eau.

Pour la deuxième campagne, l'échantillonnage s'est fait en deux étapes. Pendant la première étape de prélèvement, les échantillons d'eaux usées ont été prélevés dans la première bouche de sortie (TNBS₁) et dans la deuxième bouche de sortie (TNBS₂) de l'usine. Par contre, seule TNBS₁ a déversé de l'eau usée au cours de la deuxième étape de prélèvement.

b) Pour la BONNETERIE

La première campagne de prélèvement a été réalisée en 2003 tandis que la deuxième campagne a été effectuée en 2004 et s'est divisée également en deux étapes.

Dix usines textiles codées UTX₁ à UTX₁₀ ont été choisies lors des prélèvements. UTX₂, UTX₄ et UTX₅ se trouvent respectivement en aval de UTX₁, UTX₃ et UTX₆ (illustrées dans la figure 3.1).

Tous les lieux de prélèvement des échantillons ont été également codifiés. Deux cas peuvent se présenter :

1^{er} cas : La bonneterie possède une seule bouche de sortie

TXN_{BS} : prélèvement dans la bouche de sortie de l'usine textile "n" (où n varie de 1 à 10) ;

TXN_{AM} α : prélèvement en amont du rejet et à une distance " α " avant la bouche de sortie de l'usine textile "n" ;

TXnAV β : prélèvement en aval du rejet et à une distance " β " après la bouche de sortie de l'usine textile "n".

2^{ème} cas : La bonneterie possède deux bouches de sortie/bassins de décantation

TXnBSm / TXnBDm : prélèvement dans la bouche de sortie/bassin de décantation "m" de l'usine textile "n" (où n varie de 1 à 10) ;

TXnAMP(q) : prélèvement en amont du rejet et à une distance "q" avant la bouche de sortie "p" de l'usine textile "n" ;

TXnAVr(s) : prélèvement en aval du rejet et à une distance "s" après la bouche de sortie "r" de l'usine textile "n".

➤ Pour la première campagne, des échantillons d'eaux usées ont été prélevés dans les bouches de sortie des quatre usines (UTX1, UTX3, UTX7 et UTX8). Parmi ces usines textiles, l'échantillonnage dans le bassin de décantation avant traitement (TX1BD1) et dans la bouche de sortie après traitement (TX1BS) est réalisé dans un même temps au sein de UTX1.

➤ Pour la deuxième campagne, deux étapes de prélèvement ont été effectuées. Les différents faits suivants sont à signaler.

* Les échantillons d'eaux usées déversées par UTX1 ont été prélevés dans le bassin de décantation finale (TX1BD2) et dans la bouche de sortie après traitement (TX1BS).

* Au moment du prélèvement, UTX3 fait un traitement d'eau usée par l'Alamo.

* A cause de la période de vacances, aucun prélèvement d'eau usée n'est effectué au niveau de la bouche de sortie de UTX6 (TX6BS) pour la première étape de prélèvement. A cette période de prélèvement, UTX5 seulement est en activité mais un déversement d'eau claire et inodore est observé au sein de TX6BS. Par contre, pour la deuxième étape de prélèvement, UTX6 a repris son activité tandis que UTX5 ne fonctionne pas et aucun déversement d'eau n'est constaté.

* UTX9 est une association de plusieurs usines textiles qui sont installées dans un endroit appelé ZFL. Ces usines semblent avoir le même point de déversement d'eaux usées dans la rivière d'Ikopa. Deux bouches de sorties de l'usine ont été observées. La première bouche de sortie (TX9BS1) de l'usine est destinée à l'unité de lavage et la deuxième bouche de sortie (TX9BS2) à l'unité de teinture. TX9BS2 déverse seulement de l'eau usée au cours de la première étape de prélèvement. De plus, UTX9 déverse ses eaux usées dans

la rivière d'Ikopa. Or, les eaux de cette rivière servent à l'eau de consommation des riverains, au lavage des linges, au lieu de pêche et à l'arrosage des cultures des habitants.

* UTX10 possède deux bouches de sortie : la première bouche de sortie de l'usine (TX10BS1) comprend l'unité de teinture et sa deuxième bouche de sortie (TX10BS2) correspond à l'unité d'impression. Deux étapes de prélèvement sont effectuées pendant la deuxième campagne. Pour la première étape de prélèvement, l'usine déverse ses eaux usées dans TX10BS1 et TX10BS2 tandis que pour la deuxième étape, seule TX10BS1 est fonctionnelle. Cette première étape de prélèvement a été réalisée au mois de janvier 2004 tandis que la deuxième a été effectuée au mois de février 2004. Les eaux usées sont déversées dans une rivière d'utilité publique. Lors de la deuxième étape de prélèvement, aucun déversement n'est observé dans TX10BS2 mais des prélèvements d'échantillons d'eau ont été effectués en amont et en aval du rejet.

Par la suite, le détail de la localisation des bouches de sortie et du bassin de décantation des usines est donné dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Localisation des bouches de sortie/des bassins de décantation des usines de tannerie et textiles à Antananarivo.

Désignation	X	Y
UTN	18°56'33"S	47°39'30"E
UTX1	18°48'49"S	47°29'13"E
UTX2	18°49'06"S	47°29'22"E
UTX3	18°49'19"S	47°29'44"E
UTX4	18°49'17"S	47°29'44"E
UTX5	18°49'16"S	47°29'21"E
UTX6	18°49'18"S	47°29'21"E
UTX7	18°57'15"S	47°30'58"E
UTX8	18°58'02"S	47°31'55"E
UTX9	18°56'51"S	47°31'14"E
UTX10	18°50'19"S	47°32'46"E
Antananarivo	18°54'11"S	47°31'24"E

La cartographie des ces différentes coordonnées géographiques est illustrée dans la figure 3.1.

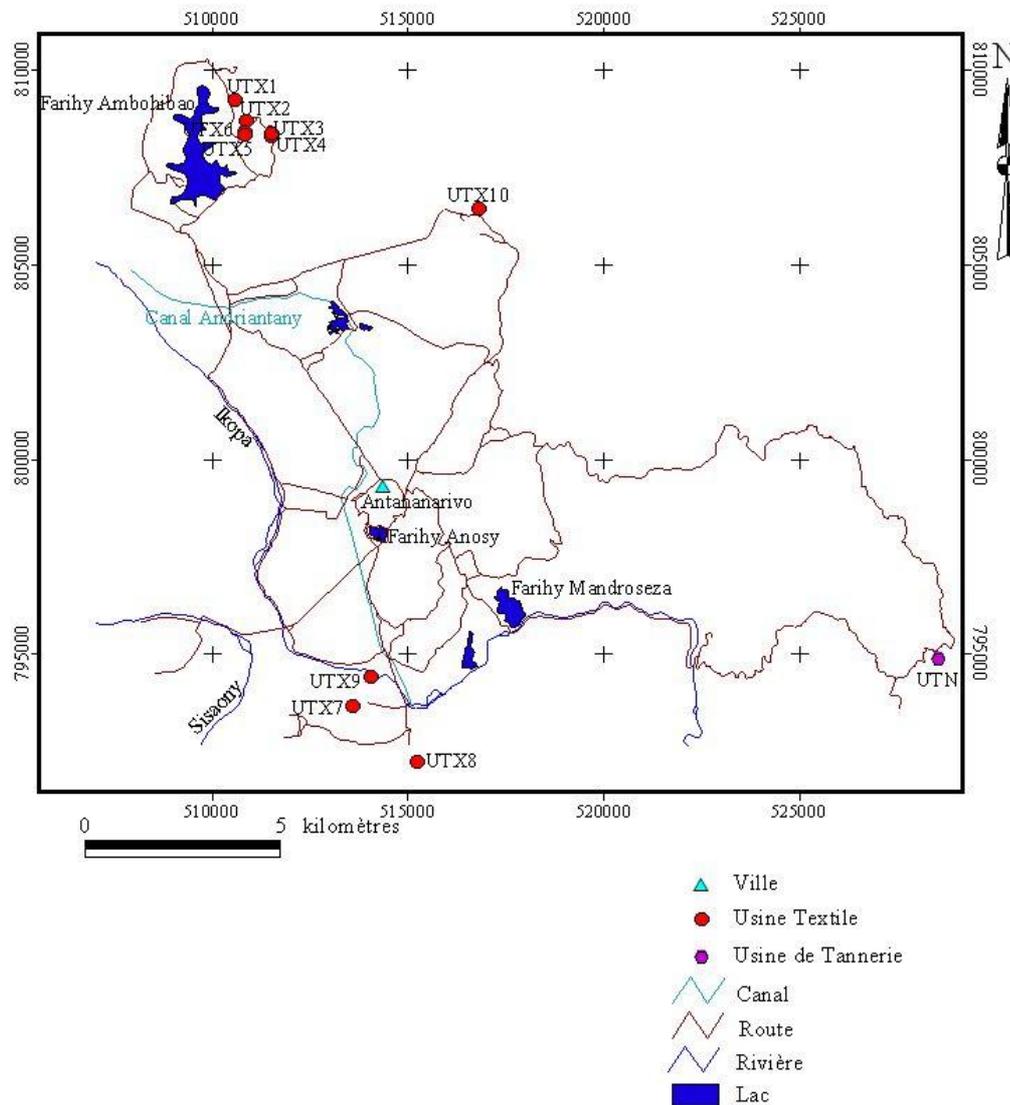


Figure 3.1. Cartographie des coordonnées des bouches de sortie/bassins de décantation de l'usine de tannerie et quelques usines textiles à Antananarivo.

3.2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

3.2.4.1. Protocole d'analyse d'eau

La méthode de la fluorescence X à réflexion totale (TXRF) est conçue spécialement pour l'analyse des échantillons liquides. Cette méthode de TXRF présente des avantages : sa sensibilité et sa limite de détection d'une part, et son acquisition rapide et simultanée de l'information sur les éléments présents dans les eaux usées, d'autre part.

a) Conditions de la méthode TXRF utilisée

α) Concernant le spectromètre utilisé pour l'analyse des eaux usées

Dans le cas de l'analyse des échantillons d'eaux usées, la méthode TXRF suit les conditions expérimentales suivantes :

- le générateur de rayons X *KRISTALLOFLEX 710H* de marque *SIEMENS* (décrit dans le paragraphe 1.2.2.1.) fonctionne à une tension de 40 kV et à un courant de 30 mA ;
- le tube à rayons X est de type D FK-60 à anode en molybdène ;
- le détecteur utilisé est le détecteur Si(Li) dont les caractéristiques sont

Distance détecteur-échantillon	: 3,5 cm
Rayon de la partie sensible du détecteur	: 0,31 cm
Rayon du collimateur	: 0,3 cm
Rayon effectif de l'échantillon	: 0,5 cm
Épaisseur du contact en or	: $2 \cdot 10^{-7}$ nm
Épaisseur de la zone morte	: 10^{-5} μm
Matière de la fenêtre	: béryllium (Be)

La résolution de ce détecteur est de 181 eV à l'énergie 5,9 keV.

Ce détecteur a également pour rôle de détecter les raies de fluorescence X caractéristiques des éléments dosés.

β) Concernant les mesures des eaux usées

La méthode de l'étalon interne a été utilisée pour l'analyse des échantillons d'eaux usées prélevés. Ainsi, la solution étalon cobalt de concentration $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée comme étalon interne (cf. l'analyse d'aérosols). Le temps de comptage pour chaque mesure des échantillons d'eaux usées est de 250 s.

γ) Concernant les analyses qualitatives et quantitatives

Le programme AXIL fourni par l'AIEA est utilisé pour la déconvolution et l'analyse qualitative des spectres. Le programme QAES est utilisé pour faire la détermination quantitative des concentrations des éléments dosés par la méthode de l'étalon interne.

b) Méthode analytique

En analyse par fluorescence X à réflexion totale, il faut toujours procéder à l'étalonnage du spectromètre à réflexion totale, aux étalonnages en énergie et en sensibilité de ce système d'analyse et à la détermination de la limite de détection.

i) Les procédures d'étalonnage du spectromètre TXRF et d'étalonnage en énergie sont respectivement identiques à celles de a) et b) du paragraphe 2.2.2.2..

ii) En ce qui concerne l'étalonnage en sensibilité, les concentrations des éléments étalons pour les raies-K (respectivement pour les raies-L) formant les cinq séries de solutions se diffèrent à celles de c) du paragraphe 2.2.2.2. Ainsi, les figures 3.2 et 3.3 illustrent les courbes de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-K et pour les raies-L.

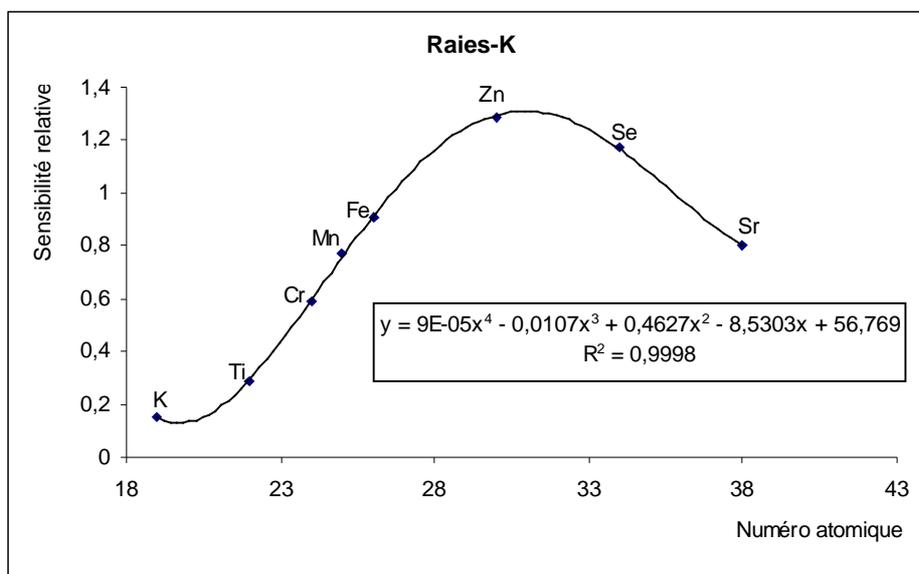


Figure 3.2. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-K.

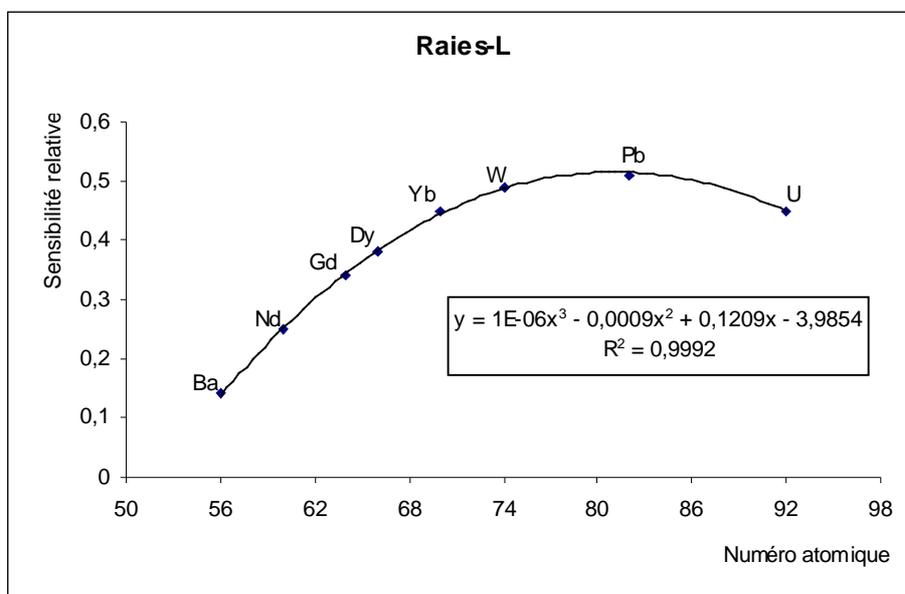


Figure 3.3. Courbe de variation de la sensibilité relative par rapport au cobalt en fonction du numéro atomique pour les raies-L.

Les sensibilités relatives S des autres éléments sont déterminées par la méthode d'interpolation linéaire.

iii) La limite de détection minimale $(C_{LD})_i$ d'un élément i est déterminée à partir de la formule (1.49).

$$(C_{LD})_i = 3 C_i \frac{\sqrt{(N_B)_i}}{(N_{net})_i}$$

Les quantités N_B et N_{net} sont déterminées par les valeurs des intégrales et des aires des différents pics correspondant à chaque élément.

Les tableaux 3.3 et 3.4 résument les valeurs expérimentales de la limite de détection des éléments pour les raies-K et la valeur expérimentale de la limite de détection de l'élément plomb pour les raies-L par la méthode à réflexion totale.

Tableau 3.3. Valeurs de la limite de détection des éléments pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale

Eléments	Numéro atomique	(C _{LD}) _i [ng.g ⁻¹]
Ti	22	18,0
V	23	14,0
Cr	24	13,0
Mn	25	11,0
Fe	26	10,0
Ni	28	8,5
Cu	29	7,9
Zn	30	7,5
As	33	8,0
Se	34	8,5
Br	35	9,0
Rb	37	10,7
Sr	38	11,0

La courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique est représentée sur la figure 3.4.

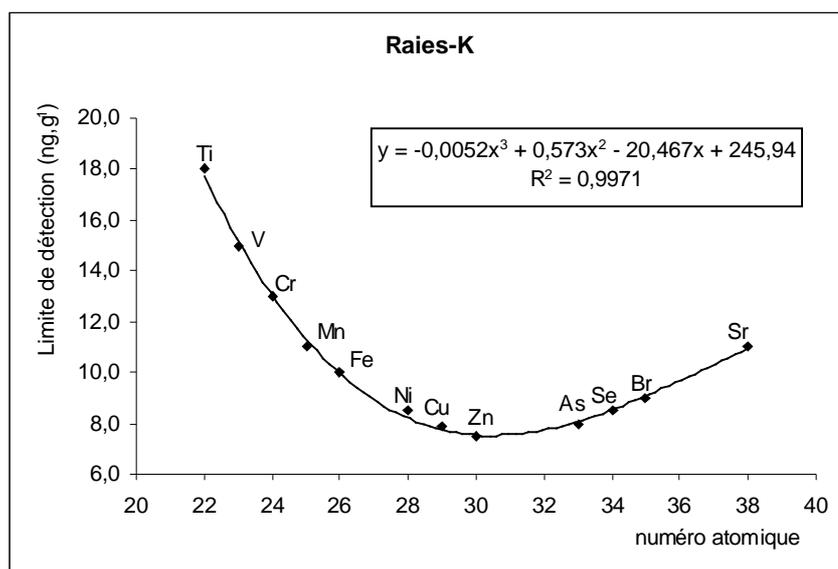


Figure 3.4. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Quant aux raies-L, nous préparons une solution contenant uniquement l'élément plomb. Puis, nous appliquons également la formule (1.49) pour le calcul de la limite de détection du plomb.

Tableau 3.4. Valeur de la limite de détection du plomb pour les raies-L par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale

Elément	Numéro atomique	$(C_{LD})_i$ [ng.g ⁻¹]
Pb	82	31,0

3.2.4.2. Analyse élémentaire des échantillons d'eaux usées

Les analyses des échantillons ont été effectuées au laboratoire de Madagascar-INSTN.

a) Préparation des échantillons d'eaux usées

Des préparations préalables ont été faites pour les échantillons d'eaux prélevés. Après filtration de chaque échantillon, 4 975 µL d'échantillon à analyser et 25 µL de cobalt ayant une concentration de 5 ppm sont pipetés dans un flacon en polyéthylène.

b) Mesures des échantillons

La méthode de TXRF est utilisée pour les mesures des échantillons d'eaux usées. 10 µL de la solution ainsi préparée sont déposés sur le réflecteur porte échantillon. Puis, cette solution est séchée dans le dessiccateur environ 3 mn. Ensuite, l'échantillon obtenu est mesuré sur le spectromètre à réflexion totale.

c) Traitement des données

Après avoir effectué les mesures des échantillons, nous passons aux analyses qualitatives et quantitatives. Le logiciel AXIL donne la possibilité de faire aussi bien l'analyse qualitative que quantitative. Ainsi, l'analyse quantitative consiste à déterminer les concentrations des éléments présents dans les échantillons.

3.3. Résultats et Discussion

Par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale, les résultats d'analyses des échantillons prélevés lors de deux campagnes de prélèvement ont montré la présence d'éléments tels que le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), l'arsenic (As), le brome (Br), le rubidium (Rb), le strontium (Sr) et le plomb (Pb).

Par contre, toutes les mesures des facteurs physiques comme la conductivité électrique, le pH et la température n'ont été réalisées que pendant les deux étapes de la deuxième campagne de prélèvement.

3.3.1. Usine de Tannerie

3.3.1.1. Etude des paramètres physico-chimiques de la pollution par des eaux usées déversées par les bouches de sortie de l'usine de tannerie

Les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées sortant des bouches de sortie de cette usine sont rapportés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées sortant des bouches de sortie de l'usine UTN pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux				Normes nationales
		2 ^{ème} campagne				
		1 ^{ère} étape		2 ^{ème} étape		
		TNBS1	TNBS2	TNBS1	TNBS2	
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>						
pH		6,4	6,0	6,0	P a s	6,0 à 9,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	752	141,5	1 410	d	200
Température	$^{\circ}\text{C}$	26,3	26,7	23,7	e	30
Couleur		marron violet	jaune	gris		incolore
Odeur		mauvaise	de peinture	piquante	d	inodore
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>						
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	715,3 ± 15,3	29,6 ± 4,4	2 712,1 ± 27,5	é v e	2 000
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	33,4 ± 5,0	97,7 ± 3,9	62,2 ± 11,9	r	5 000
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	164,1 ± 5,3	7 760,0 ± 33,5	1 101,7 ± 14,9	s	10 000
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	24,8 ± 4,6	29,0 ± 3,6	32,3 ± 6,6	e	2 000
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	43,9 ± 4,3	91,8 ± 4,7	74,5 ± 7,3	m	500
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	e	500
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	27,7 ± 8,7	n	20
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	34,3 ± 9,2	70,6 ± 7,7	< 31,0	t	200

* Pour les deux étapes de prélèvement, le tableau 3.5 montre que les conductivités des eaux usées sortant de TNBS1 dépassent la norme nationale ($200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [35]. Leurs valeurs sont respectivement de $752 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et de $1\,410 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductivité maximale a une valeur 7 fois supérieure à cette norme [37]. L'importante quantité de produits chimiques entrant dans le cycle de production contribue à l'origine d'une telle charge [31]. Les pH et les températures ne dépassent pas les normes nationales prescrites. Les couleurs « marron violet » et « grise » ne respectent pas également la norme nationale (incolore) [35]. Pour les métaux lourds indésirables et toxiques, les teneurs en manganèse, fer, nickel, zinc, arsenic et plomb sont largement inférieures aux normes nationales.

En ce qui concerne la première étape de prélèvement, la concentration en chrome est relativement élevée par rapport à la norme ($2\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Elle a pour valeur de $715,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour la deuxième étape de prélèvement, la teneur en chrome ($2\,712,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dépasse la norme nationale de $2\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 3.5.1). Pour la santé, le chrome est le responsable de cancers des appareils respiratoires et digestifs. Par conséquent, nous nous contenterons d'étudier la pollution du chrome pour l'industrie concernée.

La teneur en sélénium ne respecte pas également la norme nationale de $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sa valeur est de $27,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 3.5.2).

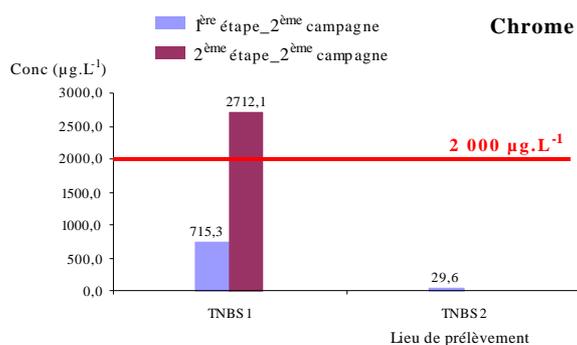


Figure 3.5.1. Variation de la concentration en chrome dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

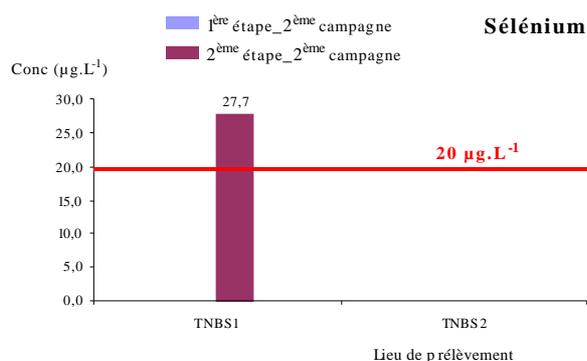


Figure 3.5.2. Variation de la concentration en sélénium dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

* Quant à l'échantillon d'eau usée prélevé dans TNBS2, à l'exception de la couleur (jaune) et de l'odeur (semblable à la peinture), les facteurs physiques respectent les normes nationales admissibles. Pour la première étape de prélèvement, la teneur en fer de l'eau usée sortant de TNBS2 est légèrement inférieure à la norme nationale ($10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Sa valeur est de $7\,760,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 3.5.3). L'obtention de cette valeur

peut s'expliquer par la composition de la peinture. En outre, cette valeur du fer peut avoir des impacts sur la santé bien que le fer en quantité faible soit indispensable à l'organisme humain. L'échantillon en question renferme également du plomb avec une concentration ($70,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) relativement faible par rapport à la norme nationale de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 3.5.4).

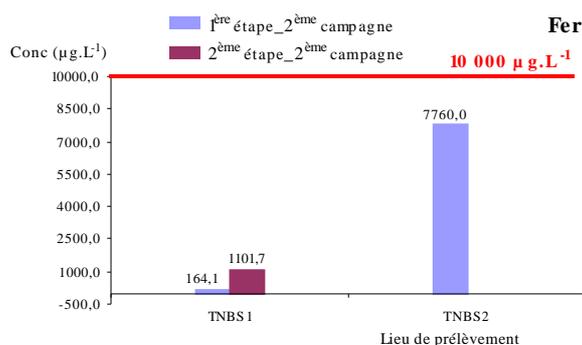


Figure 3.5.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

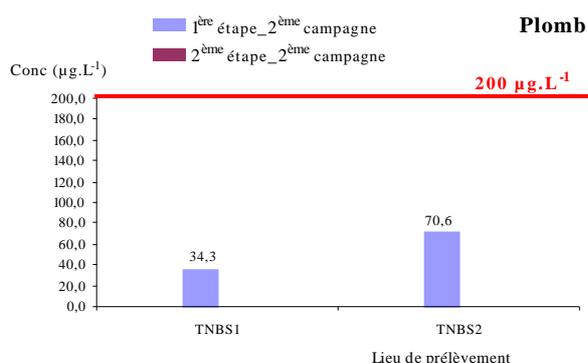


Figure 3.5.4. Variation de la concentration en plomb dans les eaux usées sortant de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

3.3.1.2. Caractérisation de la pollution des eaux usées déversées par la tannerie dans le cours d'eau

a) Première campagne de prélèvement

Les échantillons d'eaux échantillonnés le long du cours d'eau, notamment en amont et en aval du rejet, permettent de faire une étude en absence d'activités de l'usine. Le tableau 3.6 récapitule les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées.

La présence du chrome en aval du rejet a été observée. A TNAV200 et à TNAV350 après TNBS1 et TNBS2, les concentrations en chrome sont respectivement de $785,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $581,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 3.6.1). De fortes teneurs en fer (Figures 3.6.2), en sélénium, en brome, en rubidium, en strontium (Figure 3.6.3) et en plomb (Figure 3.6.4) dans l'échantillon d'eau prélevé à TNAV200 ont été constatées. Leurs concentrations sont respectivement de $1\,358,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, $118,8 \mu\text{g.L}^{-1}$, $233,9 \mu\text{g.L}^{-1}$, $121 \mu\text{g.L}^{-1}$, $185,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $165,2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

En amont du rejet, les présences du fer, du nickel, du cuivre, du zinc, du sélénium, du brome, du strontium et du plomb ont été également constatées. Les eaux du cours d'eau étaient inodores. Par contre, les odeurs des eaux prélevées en aval du rejet étaient nauséabondes. Ainsi, la nature du milieu récepteur elle-même contribue à ce phénomène.

Tableau 3.6. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de l'usine pendant la première campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux						
		1 ^{ère} campagne						
		TNAM800	TNAM200	TNBS1	TNBS2	TNAV200	TNAV300	TNAV350
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>								
pH				<i>P</i>	<i>P</i>			
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$							
Température	$^{\circ}\text{C}$			<i>a</i>	<i>a</i>			
Couleur		incolore	marron			presque jaune	jaune	jaune
Odeur		inodore	inodore	<i>s</i>	<i>s</i>	piquante	mauvaise	mauvaise
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>								
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	62,0 ± 18,2	< 18,0	<i>d</i>	<i>d</i>	< 18,0	< 18,0	< 18,0
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	<i>e</i>	<i>e</i>	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	43,0 ± 11,2	< 13,0			785,0 ± 29,6	39,8 ± 11,6	581,9 ± 25,1
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 11,0	< 11,0	<i>d</i>	<i>d</i>	< 11,0	< 11,0	44,3 ± 13,5
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	227,7 ± 15,0	438,3 ± 21,2	<i>é</i>	<i>é</i>	1 358,3 ± 29,3	554,3 ± 19,8	264,4 ± 15,8
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	29,9 ± 9,7	38,5 ± 11,0	<i>v</i>	<i>v</i>	< 8,5	45,5 ± 10,4	59,4 ± 12,0
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	50,0 ± 9,9	85,5 ± 13,1	<i>e</i>	<i>e</i>	71,4 ± 18,6	112,5 ± 12,4	91,2 ± 15,4
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	40,6 ± 11,0	51,0 ± 11,2	<i>r</i>	<i>r</i>	73,1 ± 15,2	122,9 ± 14,3	103,5 ± 16,0
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	<i>s</i>	<i>s</i>	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	55,3 ± 14,4	<i>e</i>	<i>e</i>	< 8,5	< 8,5	118,8 ± 22,1
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	53,3 ± 10,8	< 9,0	<i>m</i>	<i>m</i>	233,9 ± 22,5	51,6 ± 14,4	176,3 ± 17,7
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 10,7	< 10,7	<i>e</i>	<i>e</i>	121,0 ± 28,9	110,5 ± 22,7	111,7 ± 34,3
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	71,8 ± 14,6	50,8 ± 15,8	<i>n</i>	<i>n</i>	185,0 ± 23,5	100,7 ± 19,7	136,4 ± 22,1
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	126,9 ± 24,1	< 31,0	<i>t</i>	<i>t</i>	165,2 ± 38,5	98,0 ± 27,4	157,5 ± 35,7

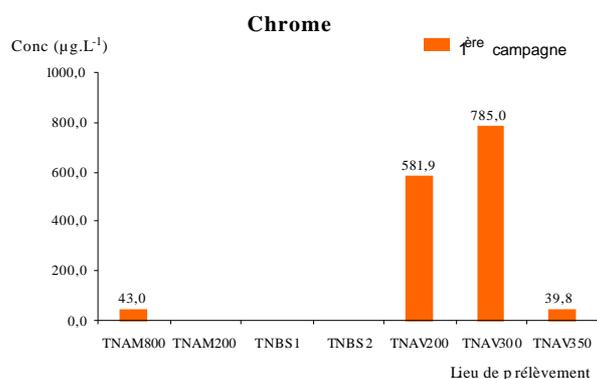


Figure 3.6.1. Variation de la concentration en chrome dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.

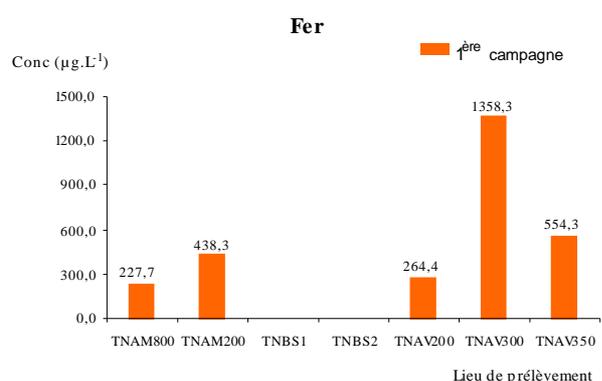


Figure 3.6.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.

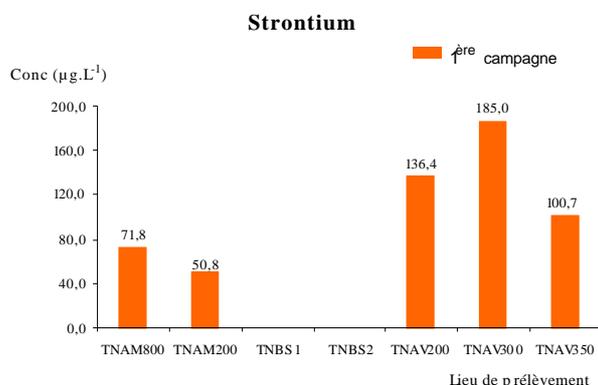


Figure 3.6.3. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.

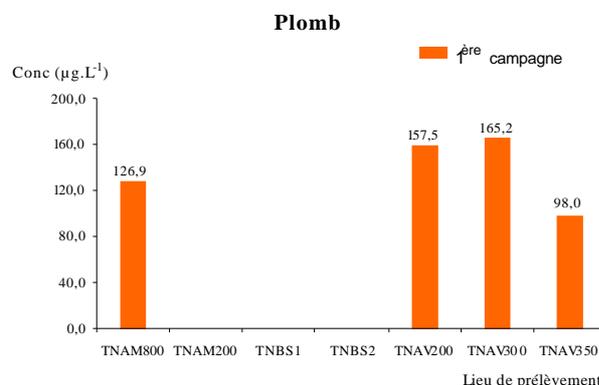


Figure 3.6.4. Variation de la concentration en plomb dans les eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant la première campagne.

b) Deuxième campagne de prélèvement

Les prélèvements d'eau ont été effectués en deux étapes. Le tableau 3.7 résume les résultats des mesures in situ et analytiques des échantillons d'eau prélevés.

* Lors de la première étape de prélèvement, les valeurs des conductivités des eaux échantillonnées en aval de l'usine diminuent jusqu'à $32,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure 3.7) à cause de la forte dilution le long du cours d'eau [38]. A 150 m après les deux bouches de sortie (TNAV150), la valeur élevée de la conductivité de $615 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ peut s'expliquer par la contribution de la nature du milieu récepteur elle-même [37].

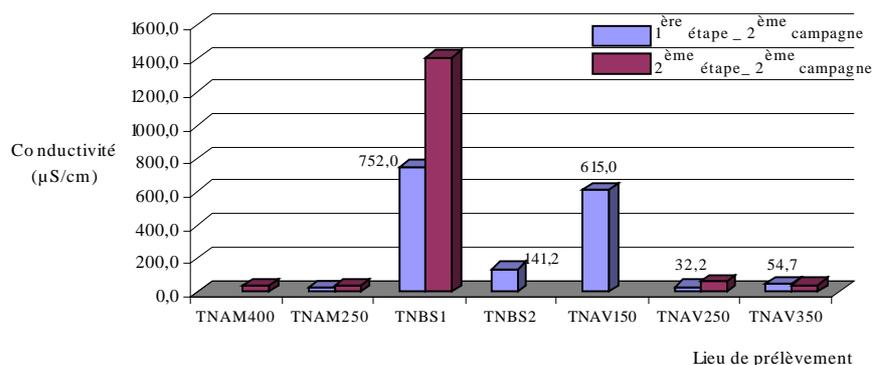


Figure 3.7. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TNBS1 et TNBS2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

De plus, l'influence de la coloration « marron » des eaux usées sortant de TNBS1 et de TNBS2 est constatée

En amont et en aval du rejet (à l'exception de TNAV350), les pH des eaux prélevées gardent la même valeur de 6,0. Et la température varie de $26,4 \text{ }^\circ\text{C}$ à $27,8 \text{ }^\circ\text{C}$. L'odeur

« mauvaise » de l'eau usée sortant de TNBS1 n'a pas d'influence sur le milieu récepteur (cf. tableau 3.7).

En outre, les valeurs des concentrations des éléments dans l'eau échantillonnée à 350 m après les bouches de sortie de l'usine (TNAV350) sont augmentées de certaines valeurs. Cette augmentation peut s'expliquer par la contribution de la nature du milieu récepteur elle-même.

* Quant à la deuxième étape de prélèvement, le déversement d'eau usée se fait uniquement par TNBS1. La valeur élevée de la conductivité, la coloration « grise », l'odeur « piquante » et les fortes concentrations des éléments de l'eau usée déversée par cette bouche de sortie de la tannerie n'ont pas d'influence sur les eaux prélevées en aval du rejet de l'usine. Les présences du titane ($2\,843,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$), du fer ($1\,101,7\ \mu\text{g.L}^{-1}$), du brome ($391,9\ \mu\text{g.L}^{-1}$) et du strontium ($172,5\ \mu\text{g.L}^{-1}$) dans l'eau usée sont significatives. Par ailleurs, presque les éléments présents dans l'eau usée industrielle existent déjà en amont du déversement.

Tableau 3.7. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux échantillonnées en amont et en aval du rejet de UTN.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux											
		2 ^{ème} campagne											
		1 ^{ère} étape						2 ^{ème} étape					
		TNAM 250	TNBS1	TNBS2	TNAV150	TNAV 250	TNAV350	TNAM400	TNAM250	TNBS1	TNBS2	TNAV250	TNAV350
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>													
pH		6,0	6,4	6,0	6,0	6,0	6,4	6,0	6,0	6,0	<i>P</i>	6,0	6,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	29,0	752	141,5	615	32,2	54,7	41,6	41,5	1 410		47,2	65,1
Température	°C	27,8	26,3	26,7	26,7	26,4	26,4	21,7	22,5	23,7	<i>a</i>	22,7	22,1
Couleur		incolore	<i>marron violet</i>	<i>jaune</i>	marron	incolore	incolore	incolore	incolore	<i>gris</i>		incolore	incolore
Odeur		inodore	<i>mauvaise</i>	<i>de peinture</i>	inodore	inodore	inodore	inodore	inodore	<i>piquante</i>	<i>s</i>	inodore	inodore
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>													
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	120,9 ± 9,1	32,9 ± 8,6	< 18,0	18,8 ± 4,4	20,6 ± 5,5	41,1 ± 7,7	35,8 ± 8,0	2 843,0 ± 41,6	<i>d</i>	38,6 ± 7,5	22,6 ± 7,0
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	<i>e</i>	< 14,0	17,4 ± 5,7
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	29,6 ± 4,4	715,3 ± 15,3	340,3 ± 8,8	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	2 712,1 ± 27,5		< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	17,8 ± 2,5	97,7 ± 3,9	33,4 ± 5,0	54,4 ± 4,9	13,3 ± 2,4	35,1 ± 4,8	14,2 ± 3,2	< 11,0	62,2 ± 11,9	<i>d</i>	18,4 ± 3,8	22,4 ± 5,6
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	82,0 ± 3,1	7 760,0 ± 33,5	164,1 ± 5,3	483,3 ± 8,0	40,0 ± 2,4	62,8 ± 3,5	171,3 ± 6,2	87,1 ± 6,9	1 101,7 ± 14,9	<i>é</i>	253,9 ± 6,0	357,6 ± 7,8
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	39,5 ± 3,3	29,0 ± 3,6	24,8 ± 4,6	21,2 ± 4,3	20,7 ± 3,4	25,4 ± 3,7	27,1 ± 4,1	32,6 ± 5,0	32,3 ± 6,6	<i>v</i>	24,9 ± 4,6	22,0 ± 5,1
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	22,4 ± 3,0	57,5 ± 4,7	31,8 ± 3,9	38,1 ± 5,8	18,1 ± 2,5	30,7 ± 4,2	42,7 ± 4,3	36,1 ± 5,5	78,3 ± 7,4	<i>e</i>	35,9 ± 5,6	40,0 ± 5,3
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	26,4 ± 2,4	91,8 ± 4,7	43,9 ± 4,3	46,1 ± 4,6	25,0 ± 3,1	63,8 ± 4,0	45,1 ± 3,8	56,4 ± 4,4	74,5 ± 7,3	<i>r</i>	34,1 ± 4,6	76,2 ± 4,3
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	<i>s</i>	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	< 8,5	16,5 ± 4,8	< 8,5	14,1 ± 3,8	23,0 ± 4,7	< 8,5	27,7 ± 8,7	<i>e</i>	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	21,3 ± 2,4	20,3 ± 3,3	151,4 ± 6,4	118,1 ± 5,7	18,5 ± 2,3	23,4 ± 4,4	28,2 ± 3,8	33,0 ± 4,6	391,9 ± 14,4	<i>m</i>	30,9 ± 4,2	38,8 ± 4,5
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	15,1 ± 3,6	< 10,7	36,7 ± 8,0	36,8 ± 7,4	< 10,7	< 10,7	< 10,7	< 10,7	88,1 ± 13,5	<i>e</i>	< 10,7	< 10,7
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	36,2 ± 3,5	34,0 ± 5,2	72,0 ± 6,9	66,3 ± 7,5	35,3 ± 4,4	44,7 ± 5,1	41,6 ± 5,4	47,4 ± 9,1	172,5 ± 12,2	<i>n</i>	47,1 ± 6,1	36,7 ± 6,6
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 31,0	70,6 ± 7,7	34,3 ± 9,2	57,3 ± 13,2	< 31,0	33,0 ± 9,3	< 31,0	33,2 ± 9,4	< 31,0	<i>t</i>	< 31,0	35,1 ± 8,9

3.3.2. Usines Textiles

3.3.2.1. Etude des paramètres physico-chimiques de la pollution par des eaux usées déversées par les bouches de sortie/bassins de décantation des usines textiles

Les tableaux 3.8, 3.9 et 3.10 rapportent les résultats des mesures in situ et analytiques des échantillons d'eaux usées prélevés dans les bouches de sortie et dans les bassins de décantation des usines textiles installées à Antananarivo.

i) Pour la première campagne de prélèvement, les échantillons d'eaux usées sont prélevés dans les bouches de sortie de quatre usines textiles (UTX1, UTX3, UTX7 et UTX8). Quant aux facteurs organoleptiques, la couleur et l'odeur de l'échantillon d'eau usée sortant de TX7BS respectent les normes nationales (respectivement incolore et inodore). Par contre, les couleurs et les odeurs (piquante) des eaux usées sortant de trois autres bouches de sortie des usines ne respectent pas les normes nationales.

Lors de la production, les couleurs des eaux usées déversées par les usines textiles dépendent de l'utilisation des colorants destinés à la coloration des produits finaux de ces usines. Par exemple, le colorant "bleu" pour la coloration des JEANS, ... Il faut cependant remarquer qu'après un procédé de traitement, la couleur bleue de l'eau usée prélevée dans TX1BD1 devient **incolore** en sortant de TX1BS.

En ce qui concerne les métaux lourds indésirables et toxiques, la teneur en cuivre ($229,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans l'eau usée sortant de TX3BS dépasse la norme belge ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$). Les concentrations en sélénium sont supérieures à la norme nationale ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le sélénium présent dans l'eau usée sortant de TX1BS a une concentration élevée de $117,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. A l'exception de UTX8, les concentrations en plomb dans les eaux usées sortant de TX1BD1, TX1BS, TX3BS et TX7BS ne respectent pas la norme belge ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le plomb de concentration $251,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'échantillon sortant de TX1BS dépasse la norme nationale ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$) et la norme belge ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). La concentration maximale en manganèse dans l'eau usée sortant de TX7BS est $288,8 \mu\text{g.L}^{-1}$.

ii) Pour la deuxième campagne de prélèvement, deux étapes ont été réalisées.

* Pour la première étape de prélèvement, les valeurs des conductivités des eaux usées sortant de TX1BD2, TX1BS, TX3BS, TX7BS, TX9BS et TX10BS2 sont relativement élevées par rapport à la norme nationale ($200 \mu\text{S.cm}^{-1}$). La valeur maximale

de ces conductivités est de $4\,670\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (cf. tableau 3.9). Elle est 23 fois supérieure à la valeur de cette norme. Les valeurs élevées de la conductivité indiquent la saturation des eaux usées en produits chimiques utilisés pendant le cycle de production.

D'après la visualisation des résultats, les valeurs de pH des eaux usées sortant de TX5BS, TX9BS2 et TX10BS2 sont respectivement de 8,0 ; de 7,6 et de 7,6.

Les températures des eaux usées sortant de TX1BD2, de TX1BS et de TX10BS1 ne respectent pas la norme nationale ($30\ ^\circ\text{C}$). Elles sont respectivement de $33,3^\circ\text{C}$, de $30,5^\circ\text{C}$ et de $34,6^\circ\text{C}$.

Toutes les couleurs des eaux usées déversées par les usines textiles ne respectent pas également la norme nationale (incolore).

A l'exception de UTX8 et UTX9, les eaux usées déversées par les autres bouches de sortie de UTX ont des odeurs nauséabondes (piquante ou mauvaise).

Quant aux métaux lourds indésirables et toxiques, toutes les teneurs en chrome, manganèse, fer, nickel et zinc respectent les normes nationales [35] et les normes belges [36]. La concentration maximale en fer ($1\,578,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'échantillon d'eau usée déversé par UTX3 est la plus significative par rapport à la norme belge ($2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Il en est de même de la teneur en cuivre ($123,4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'eau usée sortant de TX10BS2 qui est également significative par rapport à la norme belge ($200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). La présence du zinc de concentration $290,9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ est également remarquable. Par contre, les concentrations en sélénium dans les échantillons sortant de TX9BS2 et TX10BS2 dépassent la norme nationale ($20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Leurs valeurs respectives sont $35,8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $57,2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. De plus, les concentrations en plomb dans les eaux usées déversées par ces deux usines sont supérieures à la norme belge ($100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Elles sont respectivement de $125,7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $119,4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

* Quant à la deuxième étape de prélèvement, à l'exception de UTX4, toutes les conductivités des eaux usées sortant de TX1BS, TX2BS, TX6BS, TX8BS, TX9BS1, TX9BS2 et TX10BS1 dépassent la norme nationale ($200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). La valeur maximale de ces conductivités, égale à $2\,410\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, est 12 fois supérieure à la valeur de cette norme (cf. tableau 3.10).

Les valeurs élevées de pH des échantillons d'eaux usées sortant de TX6BS et de TX9BS2 sont respectivement de 8,0 et de 8,5. Le pH basique de l'eau usée provient de l'utilisation de soude caustique pendant le cycle de production [31].

Les couleurs et les odeurs des eaux usées sortant de UTX, les températures des eaux usées sortant de TX9BS2 (33,5°C) et de TX10BS1 (36,4°C) ne respectent pas les normes nationales.

La teneur en cuivre dans l'eau usée sortant de TX6BS est légèrement inférieure à la norme belge (200 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Sa valeur est égale à 174,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration en sélénium (45,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$) de l'échantillon sortant de TX9BS2 dépasse la norme nationale. Les teneurs en plomb des eaux usées déversées par UTX1 et UTX6 sont supérieures à la norme belge. Leurs valeurs sont respectivement égales à 100,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 133,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les valeurs maximales des concentrations du manganèse et du fer sont significatives par rapport aux normes belges. Leurs concentrations respectives sont égales à 256,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (TX10BS1) et 1 164,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (TX9BS2).

Tableau 3.8. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie et des bassins de décantation de UXT pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux								Normes nationales	Normes belges	
		1 ^{ère} campagne					2 ^{ème} campagne					
							1 ^{ère} étape					
		TX1BD1	TX1BS	TX3BS	TX7BS	TX8BS	TX1BD2	TX1BS	TX2BS			TX3BS
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>												
pH	µS.cm ⁻¹ °C						6,0	6,0	6,4	6,0	6,0 à 9,0	
Conductivité							1 786	1 838	212	1 497	200	
Température							33,3	30,5	29,3	25,4	30	
Couleur		bleu	incolore	bleu clair	incolore	noir	bleu nuit clair	bleu nuit clair	blanchâtre	bleu clair	incolore	
Odeur		piquante	piquante	piquante	inodore	piquante	piquante	piquante	mauvaise	peu piquante	inodore	
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>												
Chrome (Cr)	µg.L ⁻¹	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	2 000	1 000
Manganèse (Mn)	µg.L ⁻¹	28,8 ± 6,7	116,1 ± 21,7	65,3 ± 11,6	288,8 ± 17,3	< 11,0	83,6 ± 12,0	125,6 ± 8,1	36,4 ± 4,0	85,5 ± 7,5	5 000	1 000
Fer (Fe)	µg.L ⁻¹	222,1 ± 9,9	540,4 ± 27,9	393,4 ± 18,4	194,6 ± 17,2	372,4 ± 17,8	162,2 ± 7,7	231,1 ± 8,4	159,9 ± 4,3	1 578,5 ± 22,7	10 000	2 000
Nickel (Ni)	µg.L ⁻¹	26,6 ± 7,2	< 8,5	< 8,5	< 8,5	52,9 ± 9,4	36,4 ± 6,5	40,4 ± 7,7	19,6 ± 3,2	30,5 ± 5,9	2 000	500
Cuivre (Cu)	µg.L ⁻¹	44,3 ± 7,5	166,7 ± 23,4	229,1 ± 12,6	78,2 ± 11,5	97,1 ± 10,7	34,5 ± 6,8	< 7,9	34,6 ± 3,7	< 7,9	VNF ⁽¹⁾	200
Zinc (Zn)	µg.L ⁻¹	24,1 ± 7,1	128,5 ± 26,8	201,0 ± 12,3	< 7,5	56,1 ± 15,1	81,5 ± 5,9	162,4 ± 7,3	71,5 ± 3,4	95,7 ± 6,1	500	5 000
Arsenic (As)	µg.L ⁻¹	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	500	VNF ⁽¹⁾
Sélénium (Se)	µg.L ⁻¹	31,0 ± 9,4	117,5 ± 29,5	44,4 ± 12,8	66,0 ± 14,7	51,8 ± 13,6	< 8,5	< 8,5	9,8 ± 3,1	< 8,5	20	VNF ⁽¹⁾
Plomb (Pb)	µg.L ⁻¹	109,0 ± 23,6	251,0 ± 63,4	111,4 ± 31,3	104,2 ± 31,4	< 31,0	77,7 ± 16,4	73,5 ± 13,7	< 31,0	72,2 ± 16,7	200	200

⁽¹⁾ VNF = Valeur Non Fixée

Tableau 3.9. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie de UXT pendant la première étape de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux								Normes nationales	Normes belges
		2 ^{ème} campagne									
		1 ^{ère} étape									
		TX4BS	TX5BS	TX7BS	TX8BS	TX9BS2	TX9BS1	TX10BS2	TX10BS1		
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>											
pH		6,0	8,0	6,0	6,0	7,6	P a s	7,6	6,0	6,0 à 9,0	
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	287	892	1 259	794	2 110	d	4 670	337	200	
Température	°C	23,8	28,4	26,5	28,6	28,6	e	28,6	34,6	30	
Couleur		blanc	blanchâtre	blanchâtre	rouge	bleu		verdâtre	gris	incolore	
Odeur		piquante	piquante	piquante	inodore	inodore	d	piquante	piquante	inodore	
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>											
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	é v e	< 13,0	< 13,0	2 000	1 000
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	52,6 ± 3,5	18,4 ± 3,9	84,5 ± 7,8	26,4 ± 4,2	29,6 ± 8,4	r	131,1 ± 11,7	196,5 ± 4,4	5 000	1 000
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	161,4 ± 6,1	88,4 ± 4,6	601,1 ± 10,3	337,0 ± 7,3	60,0 ± 8,3	s	386,2 ± 11,4	151,6 ± 3,8	10 000	2 000
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	36,3 ± 3,8	28,2 ± 5,6	45,9 ± 5,4	25,8 ± 4,7	< 8,5	e	63,2 ± 9,4	29,6 ± 3,5	2 000	500
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	42,8 ± 3,9	64,5 ± 4,4	41,2 ± 5,5	73,5 ± 5,3	< 7,9		123,4 ± 10,4	29,0 ± 2,8	VNF⁽¹⁾	200
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	82,5 ± 3,4	98,1 ± 5,5	204,0 ± 6,6	35,2 ± 4,3	29,5 ± 6,5	m	290,9 ± 11,4	53,5 ± 3,0	500	5 000
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	e	< 8,0	< 8,0	500	VNF⁽¹⁾
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	35,8 ± 11,7	n	57,2 ± 12,1	11,5 ± 3,1	20	VNF⁽¹⁾
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	77,7 ± 6,8	< 31,0	63,3 ± 12,3	< 31,0	125,7 ± 20,2	t	119,4 ± 26,6	< 31,0	200	200

⁽¹⁾ VNF = Valeur Non Fixée

Tableau 3.10. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux usées prélevées dans les bouches de sortie de UXT pendant la deuxième étape de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux									Normes nationales	Normes belges
		2 ^{ème} campagne										
		2 ^{ème} étape										
		TX1BS	TX2BS	TX4BS	TX6BS	TX8BS	TX9BS2	TX9BS1	TX10BS2	TX10BS1		
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>												
pH		6,0	6,4	6,0	8,0	6,4	8,5	6,4	P a s	6,0	6,0 à 9,0	
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	2 120	737	178,2	773	426	2 410	588	d	1 351	200	
Température	°C	28,7	25,1	25,7	27,9	26,6	33,5	29,9	e	36,4	30	
Couleur		bleu clair	rose clair	blanchâtre	incolore	gris	bleu roi	incolore		bleu marine	incolore	
Odeur		mauvaise	mauvaise	piquante	mauvaise	mauvaise	mauvaise	piquante	d	piquante	inodore	
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>												
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	19,2 ± 5,1	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	é v e	< 13,0	2 000	1 000
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	124,0 ± 17,6	21,9 ± 3,9	55,4 ± 5,9	< 11,0	42,4 ± 5,4	64,8 ± 10,6	47,2 ± 3,6	r	256,2 ± 8,2	5 000	1 000
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	111,0 ± 13,1	128,0 ± 5,7	560,4 ± 8,2	364,5 ± 22,1	255,2 ± 6,8	1 164,1 ± 19,7	160,9 ± 5,3	s	203,3 ± 5,4	10 000	2 000
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	38,9 ± 10,7	34,8 ± 5,0	35,7 ± 4,7	< 8,5	47,6 ± 5,0	48,4 ± 8,1	26,2 ± 4,5	e	39,9 ± 5,5	2 000	500
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 7,9	50,9 ± 4,1	34,6 ± 5,7	174,9 ± 18,9	48,6 ± 5,0	82,4 ± 10,2	46,9 ± 3,9		56,9 ± 4,8	VNF⁽¹⁾	200
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	32,5 ± 6,6	46,7 ± 4,0	43,5 ± 3,8	128,0 ± 16,4	178,7 ± 6,0	83,3 ± 10,0	38,5 ± 4,1	m	199,7 ± 6,3	500	5 000
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	e	< 8,0	500	VNF⁽¹⁾
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	13,9 ± 4,4	< 8,5	< 8,5	45,8 ± 13,6	< 8,5	n	16,7 ± 5,3	20	VNF⁽¹⁾
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	100,5 ± 17,1	< 31,0	< 31,0	133,5 ± 37,5	< 31,0	92,9 ± 26,9	< 31,0	t	45,4 ± 10,9	200	200

⁽¹⁾ VNF = Valeur Non Fixée

Pour les deux campagnes de prélèvement, les figures 3.8.1 et 3.8.2 illustrent les variations des concentrations du sélénium et du plomb dans les eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation de UTX.

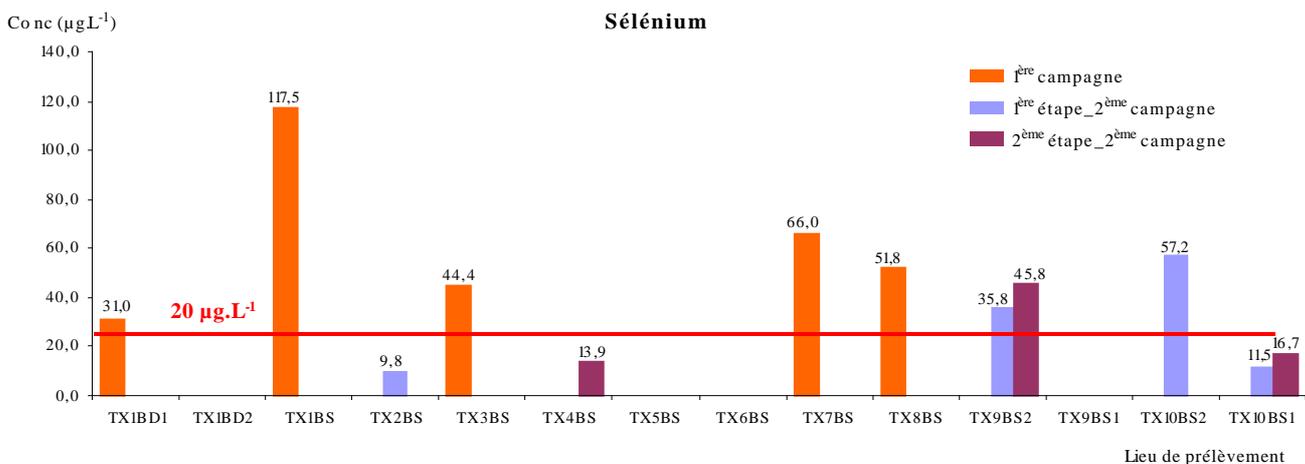


Figure 3.8.1. Variation de la concentration en sélénium dans les eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation de UTX pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

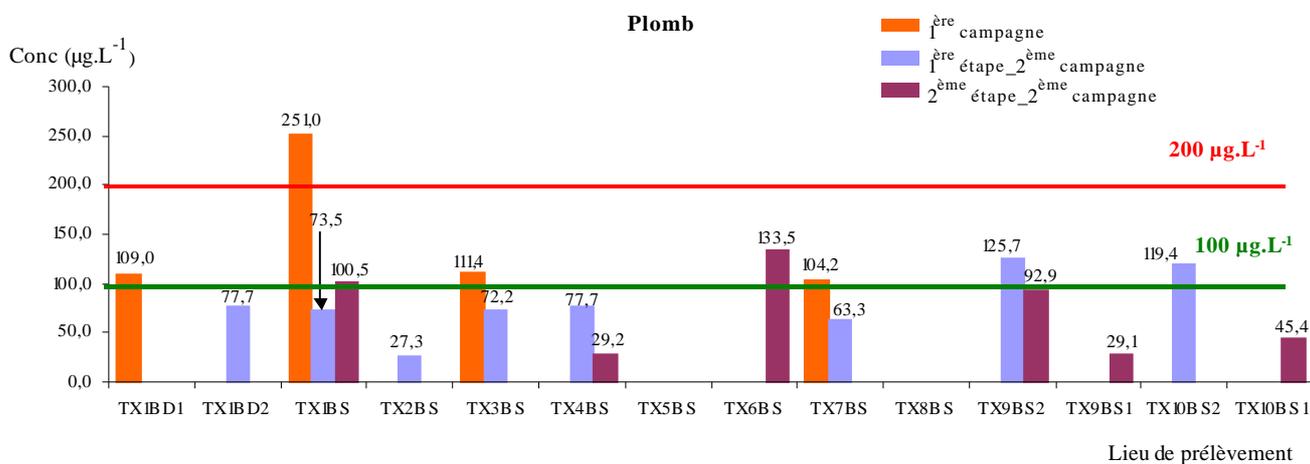


Figure 3.8.2. Variation de la concentration en plomb dans les eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation de UTX pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

En outre, les pH des eaux usées sortant des bouches de sortie des usines textiles installées à Antananarivo pour les rejets d'effluents industriels pendant les deux campagnes de prélèvement varient de 6,0 à 8,5. La répartition de ces pH est mentionnée dans les figures 3.9.1 et 3.9.2.

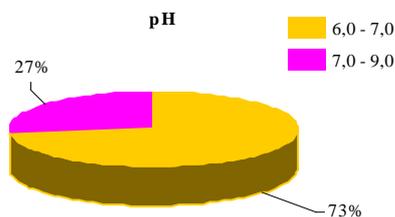


Figure 3.9.1. Pourcentage en pH des eaux usées des usines textiles pendant la première étape de la deuxième campagne.

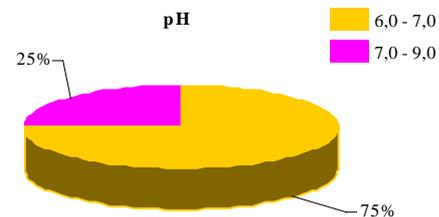


Figure 3.9.2. Pourcentage en pH des eaux usées des usines textiles pendant la deuxième étape de la deuxième campagne.

Ainsi, les pH ayant des valeurs comprises entre 6 et 7 ont des pourcentages de 73% pour la première étape de la deuxième campagne et de 75% pour la seconde étape. A cet effet, les usines textiles semblent utiliser des produits chimiques à base d'acide.

* Toutes les conductivités varient de $178,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $4\ 670 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La majorité des conductivités dépassent la norme nationale ($200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Les figures 3.9.3 et 3.9.4 donnent la répartition en pourcentage correspondant à ces conductivités.

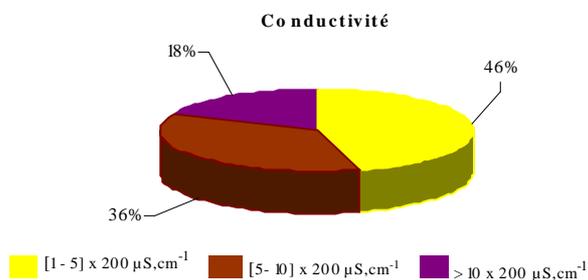


Figure 3.9.3. Pourcentage en conductivité des eaux usées des usines textiles pendant la première étape de la deuxième campagne.

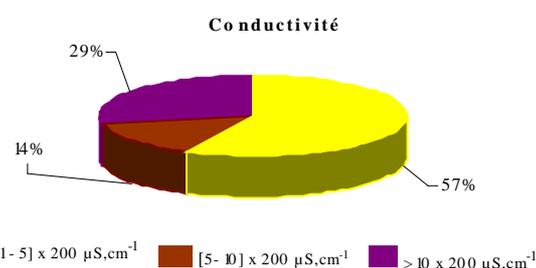


Figure 3.9.4. Pourcentage en conductivité des eaux usées des usines textiles pendant la deuxième étape de la deuxième campagne.

Ainsi, les conductivités mesurées ayant de la valeur comprise entre la valeur de la norme ($200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 5 fois supérieures à cette norme représentent 46% pour la première étape de la deuxième campagne et 57% pour la seconde étape.

* Concernant les métaux lourds indésirables et toxiques, les présences du manganèse, du fer, du cuivre et du zinc dans les échantillons d'eau usée de certaines usines sont significatives. Des quantités de sélénium et de plomb sont également déterminées.

3.3.2.2. Effets de déversement des eaux usées en amont et en aval des rejets des usines textiles

a) En aval du rejet de UTX1

Le tableau 3.11 rapporte les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de UTX1.

Tableau 3.11. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de UTX1 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux					
		2 ^{ème} campagne					
		1 ^{ère} étape				2 ^{ème} étape	
		TX1BD2	TX1BS	TX1AV30	TX1AV150	TX1BS	TX1AV20
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>							
pH		6,0	6,0	6,0	6,4	6,0	6,4
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 786	1 838	1 858	1 795	2 120	2 040
Température	°C	33,3	30,5	30,6	27,9	28,7	27,4
Couleur		<i>bleu nuit clair</i>	<i>bleu nuit clair</i>	<i>bleu nuit clair</i>	<i>gris noir</i>	<i>bleu clair</i>	<i>bleu clair</i>
Odeur		<i>piquante</i>	<i>piquante</i>	<i>piquante</i>	<i>piquante</i>	<i>mauvaise</i>	<i>mauvaise</i>
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>							
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	93,7 ± 23,5	< 18,0	< 18,0	86,0 ± 22,8
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	32,6 ± 10,2	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	83,6 ± 12,0	125,6 ± 8,1	239,5 ± 13,6	24,8 ± 4,5	124,0 ± 17,6	127,3 ± 16,0
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	162,2 ± 7,7	231,1 ± 8,4	426,5 ± 10,5	124,7 ± 5,6	111,0 ± 13,1	131,9 ± 14,7
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	36,4 ± 6,5	40,4 ± 7,7	50,6 ± 9,2	24,2 ± 6,3	38,9 ± 10,7	48,9 ± 8,2
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	34,5 ± 6,8	< 7,9	< 7,9	49,6 ± 4,5	< 7,9	< 7,9
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	81,5 ± 5,9	162,4 ± 7,3	87,4 ± 5,9	59,5 ± 4,8	32,5 ± 6,6	53,1 ± 6,3
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	37,5 ± 6,1	42,5 ± 6,0	53,5 ± 6,2	69,3 ± 4,9	29,7 ± 8,6	36,2 ± 8,5
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	42,1 ± 8,8	< 10,7	35,3 ± 8,7	166,7 ± 8,7	61,9 ± 11,7	30,5 ± 9,8
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	309,0 ± 11,5	313,0 ± 13,2	314,9 ± 11,4	153,9 ± 7,4	377,8 ± 15,9	326,1 ± 13,2
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	77,7 ± 16,4	73,5 ± 13,7	105,2 ± 13,8	32,3 ± 10,7	100,5 ± 17,1	89,8 ± 21,5

Pour les deux étapes de la deuxième campagne de prélèvement, les conductivités des eaux prélevées en aval du rejet de UTX1 ont des valeurs presque identiques à celles des eaux usées sortant de TX1BD2 et de TX1BS. Plus précisément, les conductivités des eaux prélevées à TX1AV20 et à TX1AV150 sont légèrement inférieures à celles des eaux usées.

Pour la première étape de prélèvement, une forte valeur de conductivité de l'eau prélevée à TX1AV30 est relevée. Cette conductivité a pour valeur de $1\,858\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (cf. tableau 3.11). De plus, la température de l'eau est égale à $30,6^\circ\text{C}$. La couleur « bleu nuit clair » et l'odeur « piquante » de l'eau usée influent également sur ce milieu récepteur. L'effet de déversement d'eau usée associé à la présence des agents polluants peut entraîner l'augmentation des concentrations du manganèse (Figure 3.10.1), du fer (Figure 3.10.2), du nickel, du zinc, du strontium et du plomb. Leurs teneurs sont respectivement de $239,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $426,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $50,6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $87,4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $314,9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $105,2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La présence du titane et du chrome est également notable.

En aval du rejet de l'usine, les pH des eaux usées n'ont pas d'influence sur l'eau réceptrice. Mais, une légère élévation de pH est mesurée dans les échantillons prélevés à TX1AV20 et à TX1AV150. Sa valeur est de 6,4. En outre, les eaux polluées par les déchets incinérés des produits finaux sont déversées dans un canal en terre puis elles semblent se jeter dans un cours d'eau. Par conséquent, à TX1AV150, la couleur de l'eau prélevée dans ce canal est "gris-noire".

Pour la deuxième étape de prélèvement, la température et les teneurs en strontium et plomb de l'eau prélevée à TX1AV20 sont légèrement inférieures à celles de l'eau usée. Par contre, les valeurs relatives des concentrations du manganèse ($127,3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), du fer ($131,9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), du nickel ($48,9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), du zinc ($53,1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et du brome ($36,2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de l'échantillon d'eau prélevé à cet endroit sont supérieures à celles de l'eau usée sortant de TX1BS. Ce phénomène serait dû à la contribution de la nature du récepteur elle-même. L'influence de la couleur et de l'odeur est observée.

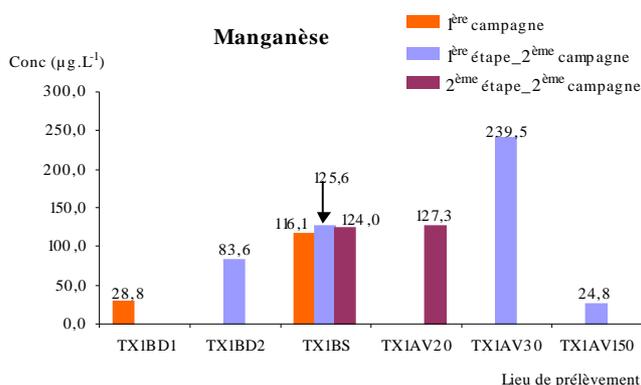


Figure 3.10.1. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en aval de TX1BD2 et TX1BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

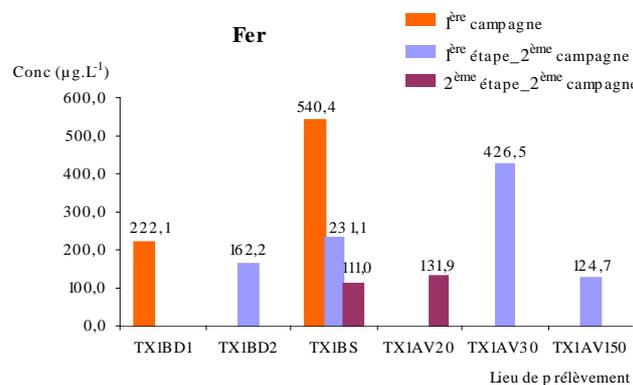


Figure 3.10.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en aval de TX1BD2 et TX1BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

b) En amont et en aval du rejet de UTX2

Il est à noter que le cours d'eau situé en aval du rejet de UTX1 est en amont du rejet de UTX2. Le tableau 3.12 montre les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX2.

Tableau 3.12. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX2 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux					
		2 ^{ème} campagne					
		1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape		
		TX2AM30	TX2BS	TX2AV30	TX2AM10	TX2BS	TX2AV10
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>							
pH		6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	225	212	292	537	737	558
Température	°C	30,4	29,3	30,6	27,5	25,1	28,3
Couleur		noir clair	blanchâtre	gris	incolore	rose clair	vert clair
Odeur		piquante	mauvaise	piquante	inodore	mauvaise	mauvaise
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>							
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	< 18,0	24,2 ± 8,0	< 18,0	31,6 ± 8,0
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	69,2 ± 4,6	36,4 ± 4,0	57,5 ± 4,4	83,6 ± 7,1	21,9 ± 3,9	74,9 ± 5,4
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	176,4 ± 4,2	159,9 ± 4,3	85,7 ± 4,6	801,5 ± 9,8	128,0 ± 5,7	530,4 ± 6,6
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	22,3 ± 3,3	19,6 ± 3,2	26,3 ± 4,4	39,6 ± 4,3	34,8 ± 5,0	30,3 ± 4,2
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	36,9 ± 2,9	34,6 ± 3,7	56,2 ± 4,2	70,5 ± 5,1	50,9 ± 4,1	36,9 ± 5,1
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	68,6 ± 3,0	71,5 ± 3,4	60,6 ± 4,3	49,1 ± 4,0	46,7 ± 4,0	30,4 ± 3,6
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	9,8 ± 3,1	< 8,5	< 8,5	< 8,5	12,6 ± 4,0
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	79,5 ± 3,4	64,5 ± 3,5	213,5 ± 6,3	51,6 ± 5,4	195,4 ± 7,3	64,9 ± 4,1
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	25,9 ± 4,6	13,2 ± 3,9	44,0 ± 6,6	22,3 ± 5,9	46,4 ± 6,5	18,7 ± 5,4
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	86,5 ± 4,8	65,5 ± 4,2	110,0 ± 6,5	90,4 ± 6,6	75,7 ± 6,3	82,2 ± 6,1
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 31,0	< 31,0	31,2 ± 9,0	< 31,0	< 31,0	45,1 ± 7,9

Les pH (6,4) des eaux sont partout les mêmes. Les éléments présents dans l'eau usée sortant de TX2BS existent déjà en amont qu'en aval du rejet de UTX2.

Pour la première étape de prélèvement, la conductivité (Figure 3.11.1), la température et les concentrations du manganèse, du nickel, du cuivre, du rubidium et du strontium dans les eaux prélevées à TX2AM30 et à TX2AV30 ont des valeurs légèrement supérieures à celles de l'eau usée (cf. tableau 3.12). La couleur "noire claire" des eaux en amont du rejet de UTX2 semble être due au déversement des eaux

utilisées après incinération des déchets des produits finaux de UTX1 installée en amont de cette usine.

Pour la deuxième étape de prélèvement, une augmentation des teneurs en manganèse (Figure 3.11.2), fer (Figure 3.11.3) et strontium (Figure 3.11.4) des eaux échantillonnées à TX2AM10 et TX2AV10 (par comparaison à celles dans l'eau usée) a été constatée. A cette période de prélèvement, nous nous sommes également entretenus avec les habitants. A cause du déversement d'eau usée dans le cours d'eau, ils se sont plaints de l'odeur nauséabonde aux alentours de ce dernier. Or, les cultivateurs utilisent également ce cours d'eau pour l'arrosage de leurs cultures (brèdes, salades,). En effet, ils ont senti cette odeur nauséabonde au moment de la cuisson de ces cultures et leurs goûts s'avèrent désagréables. Un traitement spécifique des eaux usées avant le rejet permet de résoudre le problème des riverains. Ainsi, des analyses de DCO, de DBO5 et des ions s'avèrent nécessaires pour pouvoir compléter cette présente étude et étudier les substances organiques afin de connaître le phénomène existant dans la vie aquatique.

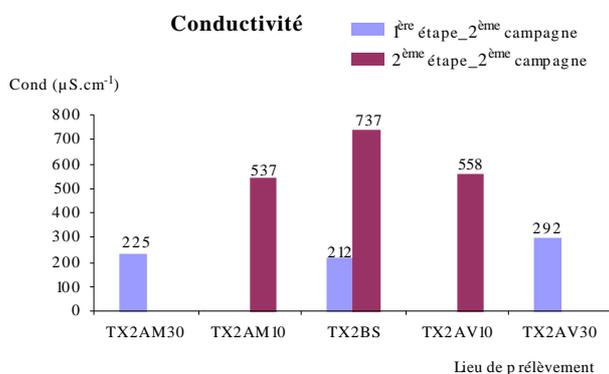


Figure 3.11.1. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

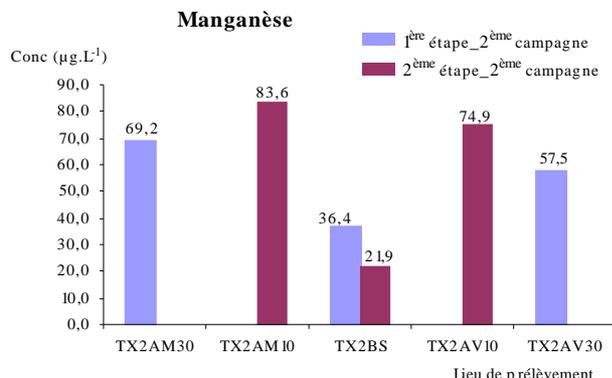


Figure 3.11.2. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

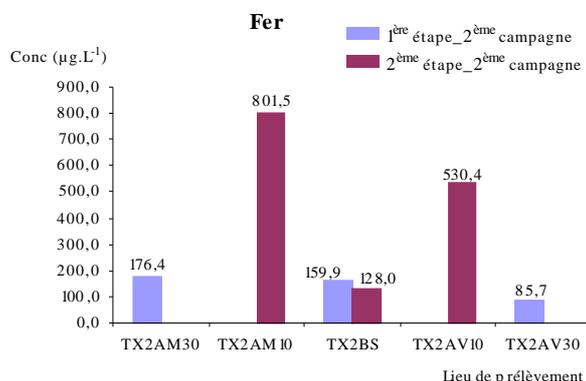


Figure 3.11.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

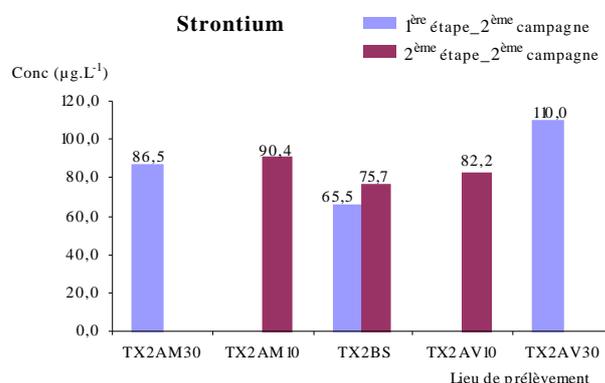


Figure 3.11.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX2BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

c) *En amont et en aval du rejet de UTX3*

Le tableau 3.13 récapitule les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX3 pendant les deux campagnes de prélèvement.

Tableau 3.13. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX3 pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux				
		1 ^{ère} campagne		2 ^{ème} campagne		
				1 ^{ère} étape		
		TX3BS	TX3AV10	TX3AM10	TX3BS	TX3AV10
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>						
pH				6,4	6,0	6,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$			441	1 497	1 191
Température	$^{\circ}\text{C}$			25,4	25,4	24,8
Couleur		<i>bleu clair</i>	<i>incolore</i>	<i>incolore</i>	<i>bleu clair</i>	<i>bleu gris</i>
Odeur		<i>piquante</i>	<i>inodore</i>	<i>inodore</i>	<i>peu piquante</i>	<i>peu piquante</i>
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>						
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	51,7 ± 11,6	< 18,0	< 18,0
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	65,3 ± 11,6	< 11,0	43,0 ± 4,5	85,5 ± 7,5	93,1 ± 6,6
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	393,4 ± 18,4	168,2 ± 11,8	171,1 ± 5,8	1 578,5 ± 22,7	1 020,4 ± 12,0
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	48,0 ± 4,6	30,5 ± 5,9	33,6 ± 6,4
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	229,1 ± 12,6	63,9 ± 12,0	49,9 ± 5,8	< 7,9	78,5 ± 5,5
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	201,0 ± 12,3	31,4 ± 9,9	57,4 ± 4,0	95,7 ± 6,1	73,2 ± 5,2
Arsenic (As)	$\mu\text{g/L}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	44,4 ± 12,8	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	261,4 ± 14,2	80,1 ± 12,3	44,7 ± 4,7	40,3 ± 6,7	51,7 ± 5,7
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	60,5 ± 16,7	< 10,7	77,5 ± 7,3	29,7 ± 8,9	< 10,7
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	135,9 ± 15,1	89,2 ± 15,9	219,6 ± 8,1	164,1 ± 10,4	187,1 ± 9,4
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	111,4 ± 31,3	< 31,0	36,4 ± 8,9	72,2 ± 16,7	70,7 ± 17,0

Lors de la première campagne de prélèvement, la couleur et l'odeur de l'eau usée sortant de TX3BS n'ont pas d'influence sur l'eau en aval du rejet. Les concentrations du cuivre, du zinc, du brome et du strontium dans l'échantillon d'eau prélevé à TX3AV10 sont faibles par rapport à celles de l'eau usée (Figures 3.12.1 à 3.12.4).

* Pour la première étape de la deuxième campagne, les valeurs du pH, de la conductivité, de la température et les concentrations du fer et du strontium dans l'eau prélevée à TX3AM10 sont significatives.

En aval du rejet, la valeur de la conductivité de l'eau échantillonnée à TX3AV10 est légèrement inférieure à celle de l'eau usée sortant de TX3BS. Son pH (égal à 6,0) influe sur ce milieu récepteur. Par ailleurs, un jaunissement des feuilles de rizières est observé. Ainsi, un problème à long terme peut servir dans les rizières si une correction de pH n'est pas opérée. L'acidité des rejets peut libérer des métaux lourds contenus dans le sol [31]. Ce phénomène peut s'expliquer par les fortes concentrations du manganèse, du fer, du nickel, du cuivre, du brome, du strontium et du plomb (cf. tableau 3.13). Par conséquent, ces éléments peuvent ensuite être absorbés par les végétaux et conduire à l'intoxication de la végétation [31].

En outre, la couleur « bleue » et l'odeur « peu piquante » de l'eau usée influent sur l'eau réceptrice.

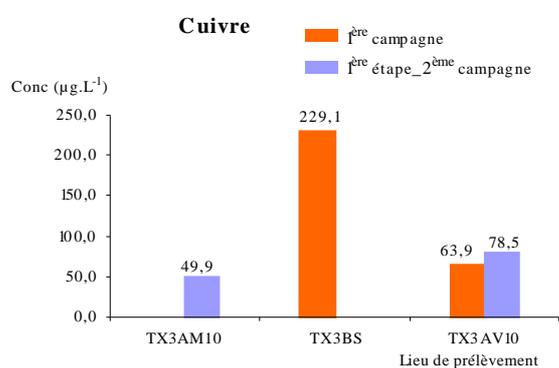


Figure 3.12.1. Variation de la concentration en cuivre dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

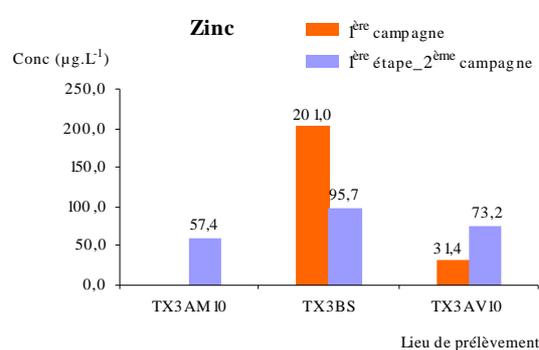


Figure 3.12.2. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

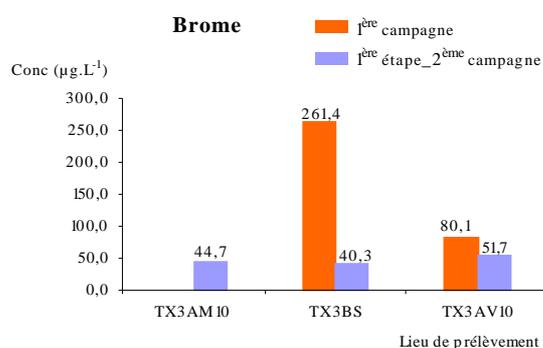


Figure 3.12.3. Variation de la concentration en brome dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

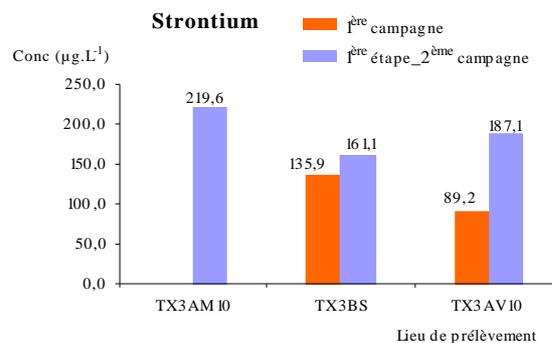


Figure 3.12.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX3BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

d) En amont et en aval du rejet de UTX4

Les prélèvements ont été effectués au cours des deux étapes de la deuxième campagne. Le tableau 3.14 montre les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX4.

Tableau 3.14. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX4 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux							
		2 ^{ème} campagne							
		1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape				
		TX4BS	TX4AV10	TX4AV200	TX4AM100	TX4AM10	TX4BS	TX4AV10	TX4AV200
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>									
pH		6,0	6,0	6,0	6,4	6,4	6,0	6,4	6,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	287	756	723	451	383	178,2	338	502
Température	°C	23,8	24,3	24,7	24,8	25,9	25,7	25,3	24,9
Couleur		blanc	Incolore	incolore	incolore	incolore	blanchâtre	incolore	blanchâtre
Odeur		piquante	Inodore	inodore	mauvaise	mauvaise	piquante	mauvaise	piquante
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>									
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	21,8 ± 5,4	< 18,0	< 18,0	37,9 ± 9,1	30,8 ± 9,9	< 18,0	38,8 ± 9,1	172,4 ± 12,2
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	14,1 ± 4,7	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	19,2 ± 5,1	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	52,6 ± 3,5	153,5 ± 5,8	150,7 ± 6,1	160,7 ± 5,0	278,8 ± 8,5	55,4 ± 5,9	161,9 ± 6,4	321,5 ± 8,0
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	161,4 ± 6,1	296,2 ± 7,5	208,2 ± 6,2	147,6 ± 4,6	1 865,8 ± 16,6	560,4 ± 8,2	479,5 ± 10,5	305,7 ± 7,5
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	36,3 ± 3,8	33,0 ± 5,8	27,5 ± 5,2	27,8 ± 4,9	34,2 ± 5,4	35,7 ± 4,7	28,4 ± 5,1	36,3 ± 5,2
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	42,8 ± 3,9	31,1 ± 3,9	23,5 ± 4,1	41,1 ± 4,2	44,4 ± 5,3	34,6 ± 5,7	59,5 ± 7,9	46,1 ± 7,3
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	82,5 ± 3,4	31,9 ± 3,8	30,1 ± 4,3	149,4 ± 4,4	35,7 ± 5,9	43,5 ± 3,8	64,0 ± 5,5	682,1 ± 10,0
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	< 8,5	12,2 ± 4,0	< 8,5	13,9 ± 4,4	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	27,5 ± 3,4	67,6 ± 5,5	69,5 ± 5,6	69,0 ± 4,2	93,7 ± 6,7	47,0 ± 4,5	88,5 ± 7,2	70,9 ± 5,9
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	17,2 ± 4,3	22,5 ± 6,6	23,2 ± 7,5	39,6 ± 5,6	37,8 ± 8,7	29,8 ± 6,2	32,2 ± 9,2	40,6 ± 9,7
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	120,0 ± 5,2	150,3 ± 7,3	162,1 ± 7,5	109,2 ± 6,1	130,8 ± 9,3	57,2 ± 6,6	116,1 ± 8,1	180,0 ± 9,7
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	77,7 ± 6,8	49,3 ± 12,3	46,1 ± 9,6	< 31,0	51,2 ± 13,3	< 31,0	52,6 ± 11,1	53,2 ± 11,1

Pour les deux étapes de prélèvement, en amont et en aval du rejet, les conductivités (Figure 3.13.1) et les concentrations du manganèse, du cuivre, du brome, du rubidium et du strontium sont supérieures à celles de l'eau usée sortant de TX4BS. Il en est de même pour les pH des échantillons d'eau prélevés à TX4AM100, à TX4AM10 et à TX4AV10 (Figure 3.13.2).

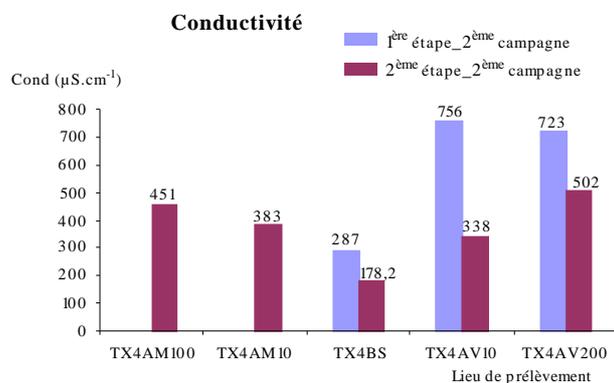


Figure 3.13.1. Variation de la conductivité des eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

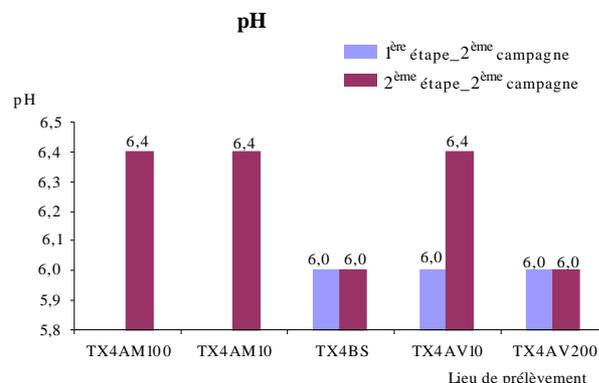


Figure 3.13.2. Variation du pH des eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Quant à la deuxième étape de prélèvement, de fortes présences de manganèse et de fer dans l'échantillon prélevé à TX4AM10 sont observées. Leurs concentrations respectives sont de 278,8 µ.L⁻¹ et 1 865,8 µg.L⁻¹. Les figures 3.13.3 et 3.13.4 illustrent cette situation.

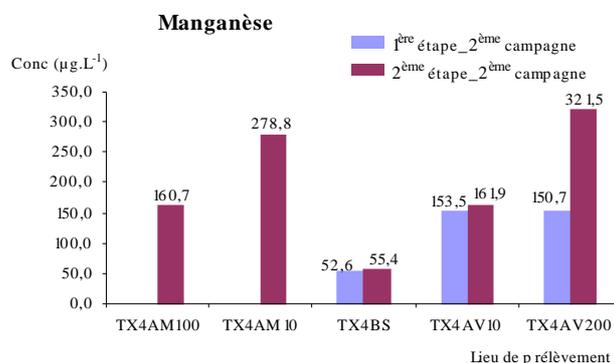


Figure 3.13.3. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

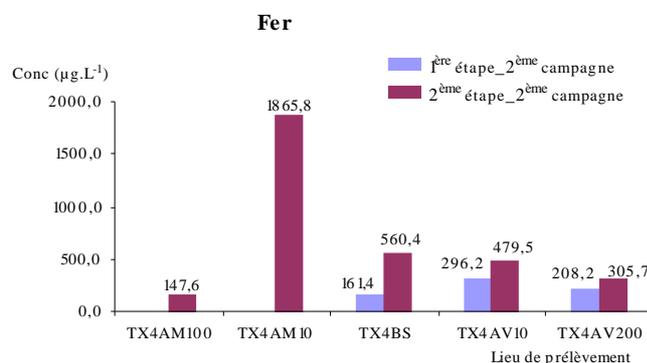


Figure 3.13.4. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX4BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Le propriétaire des potagers et de la rizière se trouvant directement après TX4BS s'est plaint du rejet d'eau usée. Durant plusieurs d'années, le cours d'eau en aval du déversement a été utilisé pour arroser ses potagers et pour satisfaire aux besoins de sa rizière. A l'époque, le rendement de production du riz était de 0%. Apparemment les teneurs en manganèse et en fer ne sont pas très élevées. Cependant, le cultivateur a été formel en désignant l'usine comme responsable des mauvais rendements dans ses cultures. A présent, il a trouvé des solutions en remplaçant les eaux usées par l'eau de source et le rendement approche les 100%. Par ailleurs, à 200 m après la bouche de sortie de l'usine (TX4AV200), l'influence de la couleur « blanchâtre » et l'odeur piquante de l'eau usée a été constatée. Les feuilles de végétation des potagers présentent des brûlures. A cet effet, la question se pose : « d'où vient la pollution dans ce cours d'eau ? ». Actuellement, étant

donné que nous disposons ne que des résultats sur les concentrations des métaux lourds, qui ne sont pas les seuls polluants possibles des eaux, il faudrait des analyses supplémentaires pour pouvoir répondre à la question sur l'origine véritable de la pollution des eaux dans la zone de culture près de l'usine. Ce qui fera justement un des objectifs de nos travaux futurs.

e) En amont et en aval du rejet de UTX5 et de UTX6

UTX5 seulement est en activité au cours de la première étape de la deuxième campagne de prélèvement mais un déversement d'eau claire et inodore est constaté dans TX6BS. A la deuxième étape de prélèvement, UTX6 reprendra ses activités mais UTX5 n'est pas fonctionnelle après sa fermeture. Le tableau 3.15 rapporte les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet des usines UTX5 et UTX6 pendant la deuxième campagne. D'après la visualisation du tableau 3.15, lorsque les deux usines sont en activité, leurs eaux usées ont un pH égal à 8,0. En ce qui concerne UTX5, les valeurs de la conductivité (Figure 3.14.1) et du pH (Figure 3.14.2) diminuent progressivement dans le cheminement du canal. Quant aux métaux, l'augmentation des concentrations du titane (Figure 3.14.3), du manganèse, du fer, du zinc (Figure 3.14.4), du brome et du strontium serait due à la nature même du canal. A TX5AV150, l'influence de la couleur « blanchâtre » et l'odeur « mauvaise » a été observée.

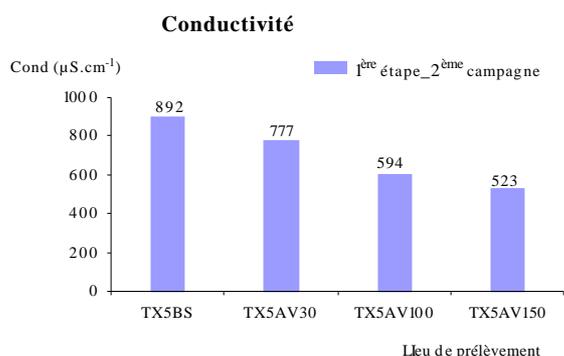


Figure 3.14.1. Variation de la conductivité des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

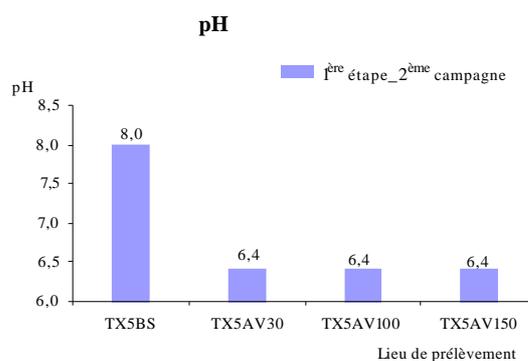


Figure 3.14.2. Variation du pH des eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

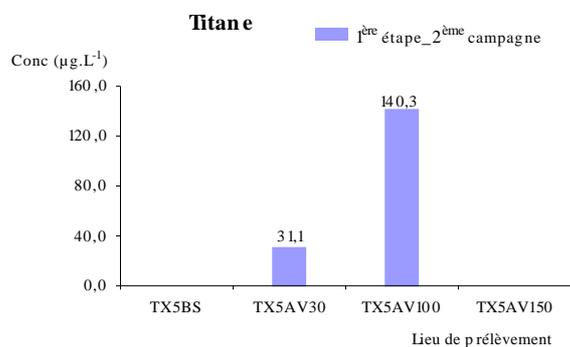


Figure 3.14.3. Variation de la concentration en titane dans les eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

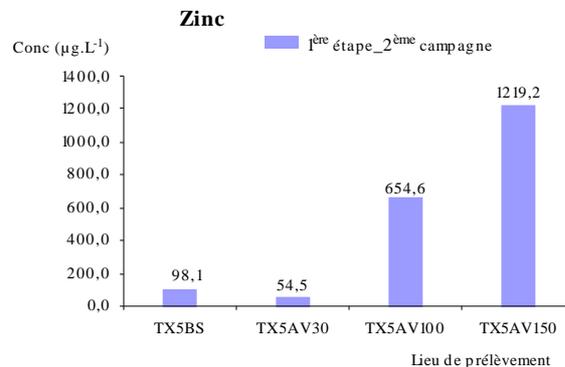


Figure 3.14.4. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en aval de TX5BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

Quant à UTX6, les valeurs du pH et de la conductivité des eaux prélevées en amont et en aval du rejet sont inférieures à celles de l'eau usée.

En ce qui concerne la deuxième étape de la deuxième campagne, les teneurs en brome et strontium des eaux prélevés à TX6AM2, à TX6AV2 et à TX6AV200 sont supérieures à celles de l'eau usée (Figures 3.15.1 et 3.15.2).

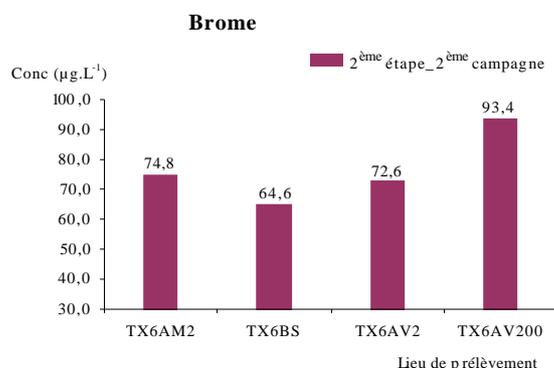


Figure 3.15.1. Variation de la concentration en brome dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

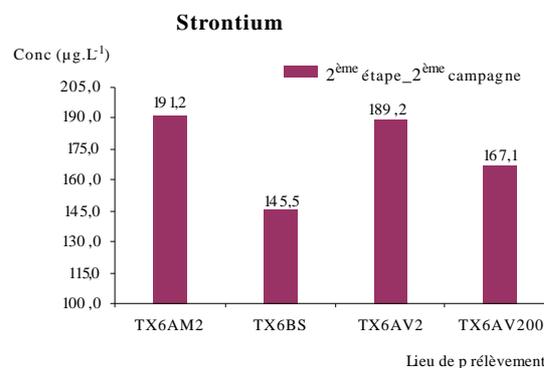


Figure 3.15.2. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

En aval du rejet, la concentration en fer augmente (Figure 3.15.3) et une diminution de la concentration en zinc est déterminée (Figure 3.15.4). De plus, à TX6AM2 et à TX6AV200, les échantillons d'eau sont incolores et inodores. Par contre, la mauvaise odeur de l'eau usée a un effet remarquable sur l'eau prélevée à TX6AV2.

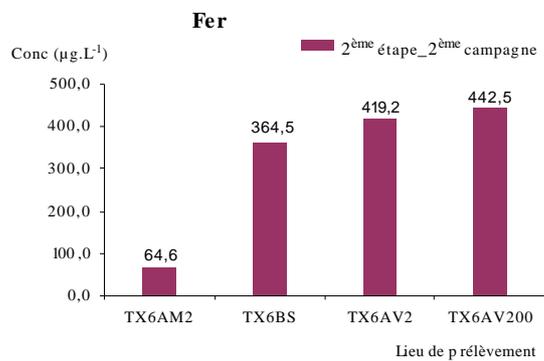


Figure 3.15.3. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

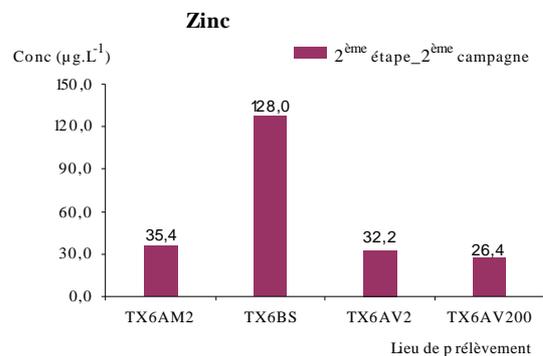


Figure 3.15.4. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX6BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Tableau 3.15. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX5 et UTX6.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux							
		UTX5				UTX6			
		2 ^{ème} campagne				2 ^{ème} campagne			
		1 ^{ère} étape				2 ^{ème} étape			
		TX5BS	TX5AV30	TX5AV100	TX5AV150	TX6AM2	TX6BS	TX6AV2	TX6AV200
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES</i>									
<i>ET PHYSIQUES</i>									
pH		8,0	6,4	6,4	6,4	6,4	8,0	6,4	6,4
Conductivité	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	892	777	594	523	191,5	773	285	310
Température	°C	28,4	28,3	28,9	28,7	26,5	27,9	26,5	26,7
Couleur		<i>blanchâtre</i>	gris	gris	blanchâtre	incolore	<i>incolore</i>	incolore	incolore
Odeur		<i>mauvaise</i>	mauvaise	mauvaise	mauvaise	inodore	<i>mauvaise</i>	mauvaise	inodore
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>									
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 18,0	31,1 ± 7,8	140,3 ± 14,5	< 18,0	42,0 ± 7,1	< 18,0	51,9 ± 8,7	< 18,0
Vanadium (V)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	18,4 ± 3,9	24,9 ± 4,3	27,8 ± 4,4	59,5 ± 4,4	< 11,0	< 11,0	69,6 ± 4,7	32,9 ± 4,9
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	88,4 ± 4,6	236,5 ± 7,6	208,3 ± 5,7	198,3 ± 5,8	64,6 ± 4,3	364,5 ± 22,1	419,2 ± 6,0	442,5 ± 7,0
Nickel (Ni)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	28,2 ± 5,6	25,3 ± 4,9	15,6 ± 3,8	27,0 ± 4,5	51,9 ± 3,3	< 8,5	19,5 ± 4,1	14,5 ± 3,8
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	64,5 ± 4,4	55,4 ± 6,2	52,1 ± 4,1	57,2 ± 4,2	39,7 ± 2,6	174,9 ± 18,9	36,3 ± 3,0	31,2 ± 3,7
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	98,1 ± 5,5	54,5 ± 4,3	654,6 ± 8,3	1 219,2 ± 12,9	35,4 ± 2,4	128,0 ± 16,4	32,2 ± 2,9	26,4 ± 2,9
Arsenic (As)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 8,5	< 8,5	15,9 ± 4,6	14,5 ± 4,6	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	47,7 ± 5,5	59,6 ± 4,4	119,5 ± 5,3	95,6 ± 5,1	74,8 ± 4,2	64,6 ± 19,5	72,6 ± 3,7	93,4 ± 4,0
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	32,9 ± 9,4	27,7 ± 5,3	32,6 ± 7,4	< 10,7	18,9 ± 4,5	< 10,7	16,8 ± 4,4	16,7 ± 4,6
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	76,6 ± 7,0	126,8 ± 7,6	191,5 ± 7,5	144,1 ± 7,2	191,2 ± 5,1	145,5 ± 26,1	189,2 ± 6,1	167,1 ± 5,9
Plomb (Pb)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	< 31,0	< 31,0	30,9 ± 9,7	43,3 ± 9,4	< 31,0	133,5 ± 37,5	< 31,0	< 31,0

f) *En aval du rejet de UTX7*

Le tableau 3.16 rapporte les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet des usines UTX7.

Tableau 3.16. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de UTX7 pendant la première et la deuxième campagnes.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux			
		1 ^{ère} campagne		2 ^{ème} campagne	
				1 ^{ère} étape	
		TX7BS	TX7AV200	TX7BS	TX7AV5
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>					
pH				6,4	6,8
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$			1 259	256
Température	$^{\circ}\text{C}$			26,5	26,0
Couleur		<i>incolore</i>	jaune vert	<i>blanchâtre</i>	incolore
Odeur		<i>inodore</i>	inodore	<i>piquante</i>	mauvaise
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>					
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	< 18,0	25,2 ± 6,2
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	288,8 ± 17,3	< 11,0	84,5 ± 7,8	75,0 ± 3,9
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	194,6 ± 17,2	157,4 ± 12,4	601,1 ± 10,3	281,8 ± 6,0
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	36,0 ± 10,4	45,9 ± 5,4	31,1 ± 3,8
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	78,2 ± 11,5	65,7 ± 13,4	41,2 ± 5,5	26,7 ± 3,0
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 7,5	60,1 ± 12,4	204,0 ± 6,6	46,4 ± 3,2
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	66,0 ± 14,7	72,4 ± 16,2	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	89,9 ± 12,4	107,0 ± 13,7	70,1 ± 6,9	47,8 ± 3,5
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	80,8 ± 20,7	70,5 ± 21,0	< 10,7	20,2 ± 4,4
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	136,8 ± 19,6	125,6 ± 18,2	218,7 ± 9,5	100,3 ± 5,3
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	104,2 ± 31,4	112,5 ± 33,0	63,3 ± 12,3	40,5 ± 6,9

Pour la première campagne de prélèvement, une légère augmentation de concentrations du sélénium, du brome (Figure 3.16.1) et du plomb (Figure 3.16.2) dans l'eau prélevée à TX7AV200 est déterminée. Le changement de couleur semble être dû à la nature même des effluents présents.

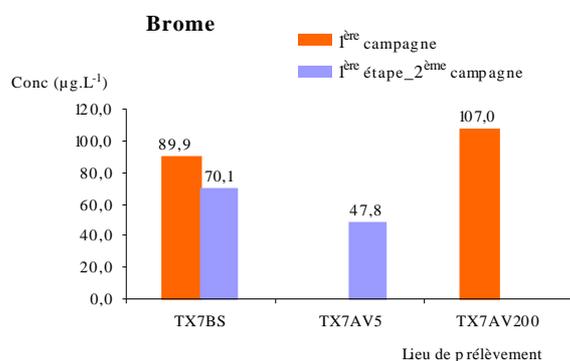


Figure 3.16.1. Variation de la concentration en brome dans les eaux en aval de TX7BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

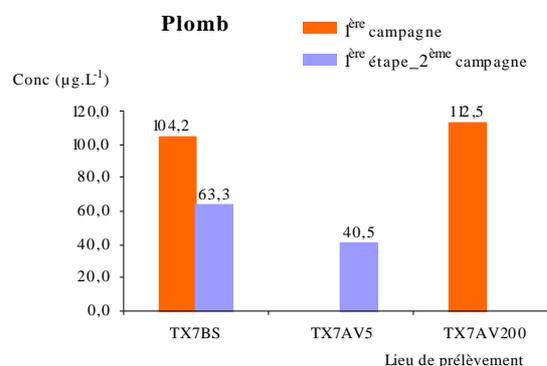


Figure 3.16.2. Variation de la concentration en plomb dans les eaux en aval de TX7BS pendant la première campagne et la première étape de la deuxième campagne.

Quant à la première étape de la deuxième campagne, la conductivité de l'échantillon d'eau prélevée à TX7AV5 diminue jusqu'à $256 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure 3.16.3). Contrairement à cette situation, la valeur du pH a augmenté de 6,8 (Figure 3.16.4). Tous les éléments présents dans cet échantillon sont en faible quantité. De plus, la couleur « blanchâtre » de l'eau usée n'influe pas sur l'eau réceptrice.

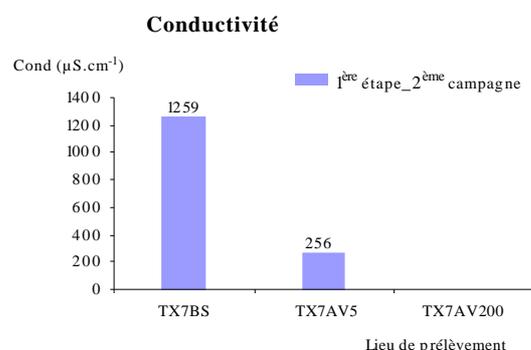


Figure 3.16.3. Variation de la conductivité des eaux en aval de TX7BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

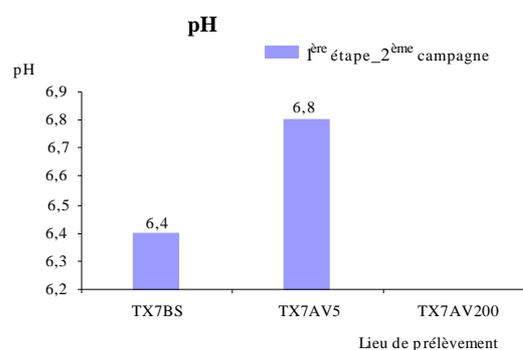


Figure 3.16.4. Variation du pH des eaux en aval de TX7BS pendant la première étape de la deuxième campagne.

g) En aval du rejet de UTX8

Pour la première campagne de prélèvement, la couleur « noire » de l'eau usée sortant de TX8BS n'influe pas sur l'eau prélevée à TX8AV400. Des quantités importantes de manganèse, de fer, de brome et de strontium ont été déterminées dans cet échantillon d'eau.

Concernant la première étape de la deuxième campagne, la valeur de la conductivité ($1304 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de l'échantillon d'eau prélevé à TX8AV150 est 2 fois celle de l'eau usée ($794 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Une élévation de pH à 6,4 et de température à $30,7^\circ\text{C}$ est

également constatée (cf. tableau 3.17). A TX8AV400, la couleur « rouge » de l'eau usée influe sur le milieu récepteur. Par contre, l'odeur piquante s'explique par la contribution de la nature du récepteur elle-même. De plus, des fortes présences de manganèse, de fer, de brome et de strontium ont été constatées.

Quant à la deuxième étape de prélèvement, le pH des échantillons prélevés garde la même valeur de 6,4. L'influence de la mauvaise odeur de l'eau usée en aval du rejet a été observée. En effet, les gens qui habitent aux alentours de cet endroit se sont plaints d'une odeur nauséabonde.

Les figures 3.17.1 à 3.17.4 illustrent les variations des concentrations en manganèse, en fer, en brome et en strontium dans les eaux en aval de TX8BS pendant les deux campagnes de prélèvement.

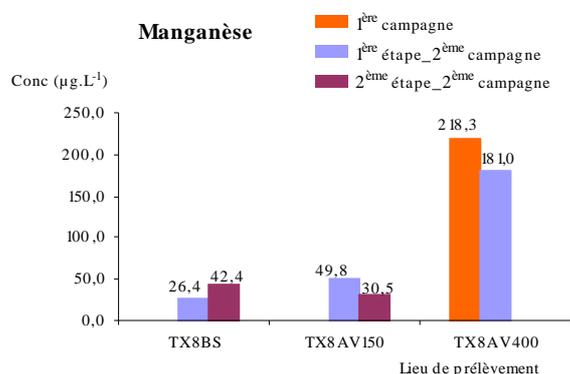


Figure 3.17.1. Variation de la concentration en manganèse dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

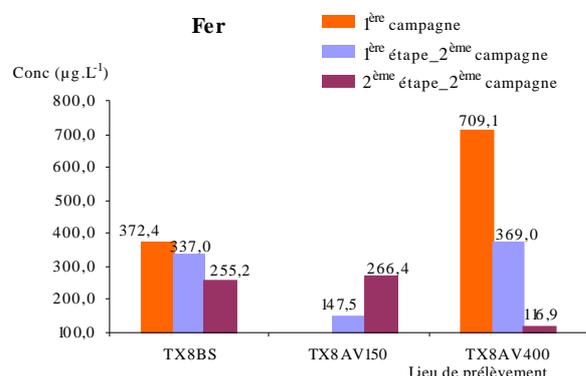


Figure 3.17.2. Variation de la concentration en fer dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

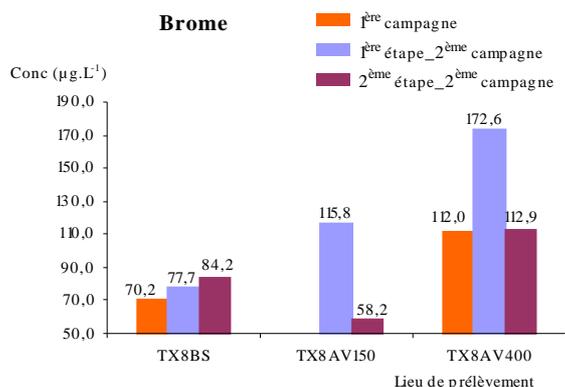


Figure 3.17.3. Variation de la concentration en brome dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

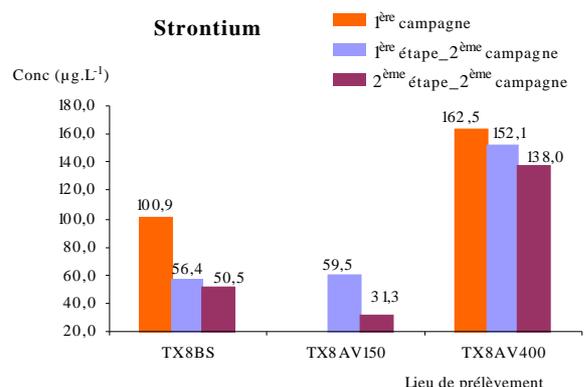


Figure 3.17.4. Variation de la concentration en strontium dans les eaux en aval de TX8BS pendant la première campagne et les deux étapes de la deuxième campagne.

Tableau 3.17. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en aval du rejet de l'usine UTX8 pendant la première et la deuxième campagnes.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux							
		1 ^{ère} campagne		2 ^{ème} campagne					
				1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape		
		TX8BS	TX8AV400	TX8BS	TX8AV150	TX8AV400	TX8BS	TX8AV150	TX8AV400
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>									
pH				6,0	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$			794	1 304	747	426	281	369
Température	$^{\circ}\text{C}$			28,6	30,7	26,4	26,6	29,1	24,0
Couleur		<i>noir</i>	<i>incolore</i>	<i>rouge</i>	<i>rouge</i>	<i>rouge clair</i>	<i>gris</i>	<i>incolore</i>	<i>incolore</i>
Odeur		<i>piquante</i>	<i>mauvaise</i>	<i>inodore</i>	<i>inodore</i>	<i>piquante</i>	<i>mauvaise</i>	<i>mauvaise</i>	<i>mauvaise</i>
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>									
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	< 18,0	< 18,0	48,5 ± 9,0	26,4 ± 8,5	< 18,0	41,4 ± 8,6
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 11,0	218,3 ± 13,8	26,4 ± 4,2	49,8 ± 4,6	181,0 ± 6,2	42,4 ± 5,4	30,5 ± 3,9	< 11,0
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	372,4 ± 17,8	709,1 ± 19,2	337,0 ± 7,3	147,5 ± 5,0	369,0 ± 9,5	255,2 ± 6,8	266,4 ± 7,5	116,9 ± 5,2
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	52,9 ± 9,4	37,1 ± 12,0	25,8 ± 4,7	30,6 ± 4,4	29,0 ± 5,3	47,6 ± 5,0	49,0 ± 4,2	37,6 ± 4,9
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	97,1 ± 10,7	96,9 ± 11,4	73,5 ± 5,3	72,4 ± 5,7	28,0 ± 4,1	48,6 ± 5,0	52,0 ± 4,0	57,6 ± 6,7
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	56,1 ± 15,1	45,6 ± 13,8	35,2 ± 4,3	69,7 ± 6,4	24,2 ± 4,5	178,7 ± 6,0	98,3 ± 4,4	87,7 ± 4,8
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	51,8 ± 13,6	46,2 ± 14,1	< 8,5	< 8,5	19,5 ± 5,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	70,2 ± 11,0	112,0 ± 15,3	77,7 ± 6,6	115,8 ± 6,1	172,6 ± 6,7	84,2 ± 5,9	58,2 ± 4,3	112,9 ± 5,7
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 10,7	65,3 ± 21,6	23,1 ± 7,2	< 10,7	68,1 ± 8,2	131,0 ± 10,1	61,5 ± 7,1	39,2 ± 7,3
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	100,9 ± 15,5	162,5 ± 18,5	56,4 ± 7,2	59,5 ± 7,8	152,1 ± 7,8	50,5 ± 7,5	31,3 ± 5,3	138,0 ± 7,6
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 31,0	< 31,0	< 31,0	< 31,0	76,2 ± 11,7	< 31,0	35,9 ± 8,4	< 31,0

h) En amont et en aval du rejet de UTX9

Pour les deux étapes de prélèvement, les conductivités des eaux diminuent progressivement en aval du rejet (cf. tableau 3.18). Cette diminution est due à la forte dilution le long de la rivière [38]. Les pH ont presque les mêmes valeurs. La haute température (33,5 °C) semble poser moins de danger car la pluie joue un rôle important pour le refroidissement des eaux de la rivière. Elle a ainsi le temps de regagner une valeur admissible. Les couleurs "bleu" et "bleu roi" et les odeurs nauséabondes des eaux usées n'ont pas d'influence sur les eaux en amont et en aval du rejet. Elles sont incolores et inodores. Mais, nous pouvons dire que la couleur « marron claire » de la rivière d'Ikopa semble provenir du dessablement effectué par les riverains au moment du prélèvement. Ce phénomène se traduit par la couleur des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de l'usine.

Pour la première étape de prélèvement, les échantillons d'eau prélevés à TX9AM2(10) et à TX9AV2(10) renferment en majeure partie du fer (Figure 3.18.1). Leurs teneurs sont respectivement de 1134,6 µg.L⁻¹ et de 546,0 µg.L⁻¹.

Concernant la deuxième étape de prélèvement, à TX9AV1(5), une augmentation des concentrations du titane (148,7 µg.L⁻¹), du manganèse (76,0 µg.L⁻¹), du fer (1 514,2 µg.L⁻¹), du nickel (123,6 µg.L⁻¹) et du zinc (572,0 µg.L⁻¹ illustrée par la figure 3.18.2) a été déterminée. Cette augmentation peut être due à la présence d'autres effluents. Une trace de chrome a été constatée.

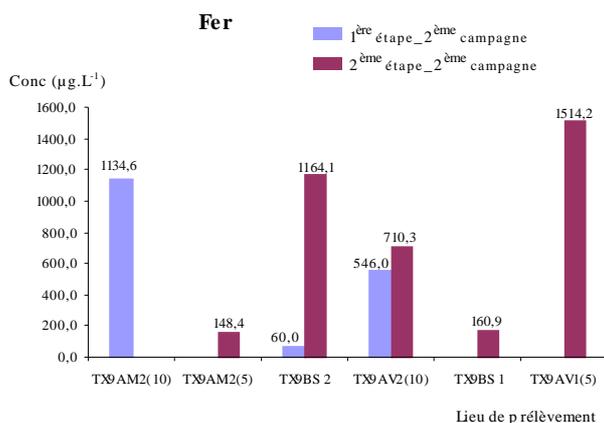


Figure 3.18.1. Variation de la concentration en fer dans les eaux en amont et en aval de TX9BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

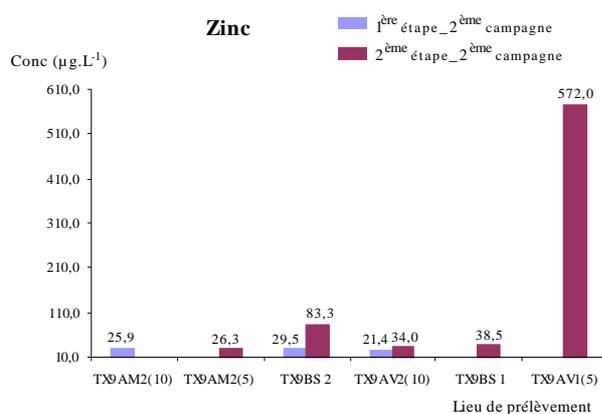


Figure 3.18.2. Variation de la concentration en zinc dans les eaux en amont et en aval de TX9BS pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Tableau 3.18. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet des usines UTX9 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux							
		2 ^{ème} campagne							
		1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape				
		TX9AM2(10)	TX9BS2	TX9AV2(10)	TX9AM2(5)	TX9BS2	TX9AV2(10)	TX9BS1	TX9AV1(5)
<i>FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES</i>									
pH		6,0	7,6	6,0	6,0	8,5	6,4	6,4	6,0
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	23,4	2 110	46,5	22,3	2 410	39,4	588	23,9
Température	$^{\circ}\text{C}$	26,6	28,6	26,6	26,3	33,5	26,2	29,9	26,1
Couleur		incolore	bleu	incolore	marron clair	bleu roi	marron clair	incolore	marron clair
Odeur		inodore	inodore	inodore	inodore	mauvaise	inodore	piquante	inodore
<i>FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX</i>									
Titane (Ti)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 18,0	< 18,0	< 18,0	21,4 ± 5,0	< 18,0	27,3 ± 6,7	< 18,0	148,7 ± 9,7
Vanadium (V)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Chrome (Cr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	31,0 ± 4,8
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	54,0 ± 4,4	29,6 ± 8,4	60,6 ± 3,5	< 11,0	64,8 ± 10,6	67,9 ± 4,0	47,2 ± 3,6	76,0 ± 3,8
Fer (Fe)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	1 134,6 ± 12,3	60,0 ± 8,3	546,0 ± 7,1	148,4 ± 3,5	1 164,1 ± 19,7	710,3 ± 8,5	160,9 ± 5,3	1 514,2 ± 12,0
Nickel (Ni)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	23,0 ± 3,7	< 8,5	22,4 ± 3,5	24,3 ± 2,8	48,4 ± 8,1	26,7 ± 3,5	26,2 ± 4,5	123,6 ± 4,4
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	26,5 ± 3,5	< 7,9	17,6 ± 3,2	23,3 ± 2,1	82,4 ± 10,2	40,1 ± 4,7	46,9 ± 3,9	29,3 ± 2,9
Zinc (Zn)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	25,9 ± 4,2	29,5 ± 6,5	21,4 ± 2,6	26,3 ± 2,5	83,3 ± 10,0	34,0 ± 3,0	38,5 ± 4,1	572,0 ± 7,0
Arsenic (As)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 8,5	35,8 ± 11,7	< 8,5	< 8,5	45,8 ± 13,6	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Brome (Br)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	25,0 ± 3,9	164,2 ± 12,6	29,0 ± 4,1	18,5 ± 2,3	160,3 ± 12,4	25,5 ± 4,4	71,4 ± 4,1	21,9 ± 3,1
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	< 10,7	124,2 ± 16,9	21,1 ± 5,3	< 10,7	220,5 ± 27,3	< 10,7	97,0 ± 7,6	< 10,7
Strontium (Sr)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	45,1 ± 5,6	191,4 ± 12,5	31,7 ± 4,4	17,7 ± 3,0	262,3 ± 25,1	27,8 ± 5,2	59,9 ± 5,4	30,2 ± 4,3
Plomb (Pb)	$\mu\text{g.L}^{-1}$	39,9 ± 10,6	125,7 ± 20,2	39,7 ± 6,9	< 31,0	92,9 ± 26,9	< 31,0	< 31,0	< 31,0

i) En amont et en aval du rejet de UTX10

Le tableau 3.19 rapporte les résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de l'usine UTX10 pendant les deux étapes de prélèvement.

* Pour les deux étapes de prélèvement, des faibles valeurs de conductivités des échantillons d'eau prélevés le long de la rivière ont été mesurées, plus précisément, en amont qu'en aval du rejet (cf. tableau 3.19). Les pH gardent partout la même valeur égale 6,0. En aval du rejet, les températures élevées (34,6°C et 36,4°C) des eaux usées au moment de la production n'influent pas sur l'eau réceptrice.

* Quant à la première étape de prélèvement, la couleur « marron claire » de l'eau réceptrice en amont et en aval du rejet de l'usine signifie que les couleurs « verdâtre » et « grise » des eaux usées sortant de TX10BS1 et TX10BS2 n'ont pas d'influence sur elle. Comme il s'agit de la saison de pluie, la couleur marron est obtenue par l'écoulement de l'eau mélangée par les boues dans cette rivière.

Beaucoup de réclamations provenaient des habitants à cause des odeurs nauséabondes.

A TX10AV2(5), les concentrations du manganèse et du fer dans l'échantillon sont respectivement de 110,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et de 473,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Aucune trace de plomb n'est observée.

* Pour la deuxième étape de prélèvement, l'effet de la couleur "bleue marine" de l'eau usée sortant TX10BS1 sur l'eau réceptrice est constaté.

Le manganèse, le fer, le cuivre, le strontium et le plomb se présentent en quantité importante dans l'eau prélevée à TX10AM2(20) (TX10BS2 n'est pas fonctionnelle dans cette période de prélèvement). De fortes présences de titane, de manganèse, de fer, de cuivre et de zinc sont également constatées dans l'eau échantillonnée à TX10AV1(15). En effet, ce phénomène peut être dû par la présence des agents polluants dans ces milieux récepteurs.

Dans les échantillons d'eau prélevés à TX10AM2(20), à TX10AV2(5), à TX10AM1(20), TX10AV1(15), les concentrations en fer sont respectivement de 531,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 485,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 1 869,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 2 769,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tableau 3.19. Résultats des mesures in situ et analytiques des eaux prélevées en amont et en aval du rejet de UTX10 pendant les deux étapes de la deuxième campagne.

Paramètres	Unités	Résultats expérimentaux											
		2 ^{ème} campagne											
		1 ^{ère} étape						2 ^{ème} étape					
		TX10AM2(2)	TX10BS2	TX10AV2(5)	TX10AM1(20)	TX10BS1	TX10AV1(15)	TX10AM2 (20)	TX10BS2	TX10AV2(5)	TX10AM1 (20)	TX10BS1	TX10AV1(15)
FACTEURS ORGANOLEPTIQUES ET PHYSIQUES													
pH		6,0	7,6	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0		6,0	6,0	6,0	6,0
Conductivité	µS.cm ⁻¹	46,4	4 670	190,7	58,4	337	57,1	38,0		34,9	32,2	1 351	203
Température	°C	24,0	28,6	24,4	24,4	34,6	23,8	21,9	<i>P</i>	22,0	22,3	36,4	22,9
Couleur		marron clair	verdâtre	marron clair	marron clair	grise	marron clair	marron	<i>a</i>	marron	marron	bleu marine	bleu clair
Odeur		Inodore	piquante	inodore	inodore	piquante	mauvaise	inodore	<i>s</i>	inodore	inodore	piquante	piquante
FACTEURS INDESIRABLES : MÉTAUX													
Titane (Ti)	µg.L ⁻¹	27,6 ± 5,7	79,9 ± 24,6	30,4 ± 5,4	< 18,0	30,7 ± 6,5	35,9 ± 5,4	< 18,0	<i>d</i>	< 18,0	38,5 ± 5,2	71,7 ± 9,3	219,9 ± 28,2
Vanadium (V)	µg.L ⁻¹	< 14,0	257,2 ± 34,2	< 14,0	< 14,0	15,2 ± 3,9	< 14,0	< 14,0	<i>d</i>	< 14,0	< 14,0	56,1 ± 13,4	< 14,0
Chrome (Cr)	µg.L ⁻¹	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0		< 13,0	< 13,0	< 13,0	< 13,0
Manganèse (Mn)	µg.L ⁻¹	13,7 ± 2,4	131,1 ± 11,7	110,7 ± 4,3	15,2 ± 2,4	196,5 ± 4,4	< 11,0	221,7 ± 17,4	<i>d</i>	61,8 ± 17,4	63,5 ± 3,6	256,2 ± 8,2	151,8 ± 13,4
Fer (Fe)	µg.L ⁻¹	59,7 ± 3,6	386,2 ± 11,4	473,0 ± 8,9	48,7 ± 3,0	151,6 ± 3,8	96,7 ± 6,1	531,8 ± 18,6	<i>é</i>	485,7 ± 25,1	1 869,7 ± 11,9	203,3 ± 5,4	2 769,5 ± 33,4
Nickel (Ni)	µg.L ⁻¹	25,4 ± 3,8	63,2 ± 9,4	25,0 ± 3,4	26,4 ± 3,1	29,6 ± 3,5	28,4 ± 3,4	648,5 ± 18,2	<i>v</i>	71,8 ± 19,5	19,9 ± 3,0	39,9 ± 5,5	45,2 ± 10,8
Cuivre (Cu)	µg.L ⁻¹	24,2 ± 2,4	123,4 ± 10,4	31,3 ± 2,8	21,8 ± 2,2	29,0 ± 2,8	28,1 ± 2,6	158,1 ± 13,8	<i>e</i>	175,9 ± 25,3	22,9 ± 2,3	56,9 ± 4,8	304,4 ± 18,2
Zinc (Zn)	µg.L ⁻¹	47,7 ± 2,6	290,9 ± 11,4	53,7 ± 4,0	36,4 ± 2,4	53,5 ± 3,0	35,5 ± 2,7	79,0 ± 13,8	<i>r</i>	118,1 ± 16,2	19,8 ± 2,6	199,7 ± 6,3	201,2 ± 15,0
Arsenic (As)	µg.L ⁻¹	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	<i>s</i>	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sélénium (Se)	µg.L ⁻¹	< 8,5	57,2 ± 12,1	< 8,5	< 8,5	11,5 ± 3,1	11,0 ± 3,0	< 8,5	<i>e</i>	< 8,5	< 8,5	16,7 ± 5,3	< 8,5
Brome (Br)	µg.L ⁻¹	22,8 ± 3,6	575,5 ± 15,2	38,4 ± 4,6	15,7 ± 2,6	59,9 ± 3,3	14,4 ± 2,6	< 9,0	<i>m</i>	68,4 ± 20,0	17,0 ± 3,5	237,8 ± 6,2	69,2 ± 15,3
Rubidium (Rb)	µg.L ⁻¹	< 10,7	< 10,7	17,5 ± 4,4	13,6 ± 3,7	32,9 ± 5,7	< 10,7	< 10,7	<i>e</i>	< 10,7	< 10,7	< 10,7	< 10,7
Strontium (Sr)	µg.L ⁻¹	42,4 ± 4,0	148,3 ± 21,3	50,7 ± 4,7	37,2 ± 3,9	48,2 ± 4,1	42,9 ± 4,1	134,9 ± 25,8	<i>n</i>	110,9 ± 34,0	37,3 ± 4,0	88,6 ± 6,4	105,2 ± 23,6
Plomb (Pb)	µg.L ⁻¹	< 31,0	119,4 ± 26,6	< 31,0	< 31,0	< 31,0	< 31,0	102,6 ± 31,5	<i>t</i>	159,7 ± 44,4	31,2 ± 6,5	45,4 ± 10,9	92,4 ± 28,4

Ainsi, la principale source de polluants de l'air identifiée dans la zone urbaine d'Antananarivo est la circulation des automobiles. Par ailleurs, les eaux usées industrielles sont, pour la plupart, déversées sans prétraitement ni épuration dans les réseaux publics à Antananarivo. Cette situation permet d'évaluer la contamination éventuelle de l'environnement urbain par les polluants en ayant recours à la technique d'analyse de la fluorescence X. Dans la suite, la collaboration entre l'IMRA et Madagascar-INSTN permet de comparer la perturbation des polluants dans l'environnement urbain et dans l'environnement rural en analysant une plante médicinale, le *Noronhia*, qui se trouve dans la côte Est de Madagascar.

Chapitre 4

Analyse élémentale des
échantillons de feuilles de

Noronhia

4.1. Introduction

4.1.1. Etudes de *Noronhia*

4.1.1.1. Enquête ethnobotanique

Durant la réalisation du projet de recherche scientifique de l'IMRA, des expéditions en forêt ont été menées dans la zone centrale de la côte Est de Madagascar (province de Toamasina) durant lesquelles ont été effectuées des enquêtes ethnobotaniques destinées à récolter des plantes décrites comme antimalariaïques [39]. Le genre *Noronhia*, de la famille des *OLEACEAE*, caractérisé par son bois dur et ses feuilles coriaces, pousse dans les forêts tropicales sempervirentes de Madagascar

4.1.1.2. Présentation du matériel végétal

Noronhia est distribué sur l'ensemble de la forêt sempervirente humide et sub-humide depuis le niveau de la mer jusqu'à 1 500 m d'altitude (26 espèces) ainsi que dans la forêt et le fourré décidus secs et sub-arides (16 espèces) [40].

Le *Noronhia* est un arbre très caractéristique à cause de ses feuilles couvertes d'écailles rigides et dures, difficiles à rayer avec les ongles. Elles sont à l'origine des noms vernaculaires de la plante dans les différents dialectes malgaches. Les troncs sont faits d'un bois très dur et c'est la raison pour laquelle l'arbre a été largement utilisé dans la fabrication de pièces pour les meubles ou piliers pour les maisons [39].

4.1.1.3. Choix du site

A Mahanoro et surtout à Analalava-Mahavelona, *Noronhia* a laissé quelques pieds rescapés. *Noronhia* a été présent dans des forêts reliques seulement à Tampolo Fenoarivo - Atsinanana et à Andevoranto - Ambila,.

A Tampolo, les parcelles abritant le plus de *Noronhia* ont été sélectionnées [40] :

- Parcelle J5 ($17^{\circ} 17' 02'' S$; $49^{\circ} 25' 76'' E$) qui

- appartient à une variante de forêt périodiquement inondée;
- se trouve en bordure de mer ;
- est caractérisée par des arbres de petite taille, de forte densité.

- Parcelle G4 ($17^{\circ} 17' 02'' S$; $49^{\circ} 25' 61'' E$) qui représente une variante de forêt littorale haute, montrant une authentique forêt dense humide se localisant plus à l'intérieur de la forêt.

- Parcelle A3 (17° 17' 12" S ; 49° 29' 32" E) qui est située à l'entrée de Tampolo tout en faisant toujours partie intégrante de la station.

Dans ce travail, les prélèvements ont été effectués pendant trois descentes.

Première descente : mois de janvier 2005 ⇔ période cyclonique, première enquête pour vérifier l'existence de l'espèce.

Deuxième descente : mois d'avril 2005 ⇔ un seul pied de *Noronhia* a porté des graines.

Troisième descente : mois d'octobre 2005 ⇔ un seul pied a porté des graines.

4.1.1.4. Choix des espèces à étudier

Les deux espèces rencontrées dans la forêt de Tampolo ont fait l'objet d'une analyse élémentale. Il s'agit de l'espèce *divaricata* et l'espèce *ovalifolia*.

4.1.1.5. Description des espèces à étudier

a) *Noronhia divaricata*

Arbre au feuillage persistant ; rameaux assez fins (1 - 2 mm) de diamètre aux extrémités. Feuilles opposées, assez coriaces, d'un vert plus ou moins sombre en dessus, jaunâtre clair en dessous ; pétiole court (2 - 5 mm), jaunâtre puis un peu rougeâtre à la base, finement grenu ; limbe obovale, la plus grande largeur au milieu et au-dessus, en coin aigu à la base, arrondi ou obtus au sommet. Panicules axillaires pédonculées, irrégulières, lâches, 3 - 9 flores, pédoncule de longueur variable, grêle ainsi que le rachis ; bractées étroites, de moins de 1 mm de long ; pédicelles de 3 - 10 mm de long, grêles. Calice petit (2 mm, étalé) ; segments ciliolés, presque égaux, semi-orbiculaires, égalant le tube large.

Corolle urcéolée, presque globuleuse, supérieur entier, épaissi et ondulé.

Anthères plus larges (1,5 mm) au sommet qu'à la base au stigmate, plus étroit (0,6 mm) au sommet que le stigmate lui-même. Drupe sphérique ou largement ovoïde (1 - 1,5 mm de diamètre), rougeâtre apiculée, finement grenue ; endocarpe assez mince (à peine 2 mm), assez fragile. Graine brune, à réseau ombilical bien apparent ; cotyles épais, plans convexes ; radicule petite, à peine saillante [41].

Ainsi, le *Noronhia divaricata* est illustré par la figure 4.1.



Figure 4.1. *Noronhia divaricata*

b) *Noronhia ovalifolia*

Petit arbre à feuillage persistant, à port de grand Buis ; rameaux blanchâtres, assez minces (1 - 2 mm de diamètre aux extrémités) mais rigides. Feuilles coriaces, rigides et planes, d'un vert très glauque en dessous, teintées jaunâtre en dessus ; en pointe émoussée. Fleurs solitaires ou fasciculées en petit nombre à l'aisselle des feuilles supérieures ; pédicelles articulés et portant des bractées à la base, grêles longs de 10 - 13 mm ; sans tube de 9 -10 mm de long, à peu près large à la base qu'au sommet ; lobes épais et obtus, plus larges (10 - 12 mm) à la base que hauts (6 mm) et réfléchis sur l'orifice du tube ; coronule très épaisse et très charnue, haute de 2 mm, pourvue à l'intérieur de 4 cloisons radiales, délimitant 4 puits, dans lesquels s'ouvrent les sacs des anthères.

Anthères ne dépassant pas le bord supérieur de la coronule, obovales, larges de 1 mm au sommet arrondi ; connectif noir, en spatule étroite et creusé en cavité logeant le stigmate sur la face interne. Pistil de 3 mm, l'ovaire un peu atténué sur le style qui atteint 2 mm de long ; loges et ovules du genre. Drupe subglobuleuse (16 mm de diamètre environ), ornée d'un apicule conique ; endocarpe dur, mais épais (2 mm à peine) ; graine du genre, à réseau ombilical bien visible ; cotyles très épais, hémisphériques ; radicule conique [42].

La figure 4.2 illustre le *Noronhia ovalifolia*.



Figure 4.2. *Noronhia ovalifolia*

4.1.2. Objectif de l'étude

L'objectif est d'étudier la variation de la concentration des éléments en fonction de l'âge de la feuille allant du Bourgeon Floral (FB) jusqu'aux Feuilles Matures (FM) en passant par les Feuilles Jeunes (FJ) quand le prélèvement a été possible à l'exception de l'unique pied de *Noronhia ovalifolia* du site d'Analalava-Foulpointe [40]. Une comparaison entre les deux espèces *Noronhia ovalifolia* et *Noronhia divaricata* a été également faite pour expliquer la différence de l'aspect externe de leurs feuilles.

4.2. Matériels et Méthodes

4.2.1. Protocole d'échantillonnage de feuilles de *Noronhia*

A une espèce de *Noronhia* ayant un dph ≥ 10 cm, à la hauteur du fût, les premières branches ont été récoltées à moins que l'espèce n'ait été un singleton du site comme le cas d'Analalava – Foulpointe. Les feuilles de chaque branche ont été classées en trois catégories selon leur âge : allant du bout où la branche a été coupée, les feuilles sont considérées comme mature (M), ensuite celles jugées comme jeunes (J) et enfin les bourgeons floraux (BF) [40].

4.2.2. Préparation des échantillons de feuilles

Chaque lot de feuilles a été séparément lavé à l'eau bidistillée et séché à l'étuve à 40° C pour une durée de 2 h. A l'aide de ciseaux inoxydables, les feuilles sont réduites en paillettes par lot. La masse de 0,2 g de chaque lot de feuille a été mesurée à l'aide d'une microbalance de marque *METTLER TOLEDO*. Les échantillons de feuilles de *Noronhia* ont été dissous en solution dans une bombe d'attaque en Teflon avec des mélanges de 3 000 µL de HNO₃ (1N) et 1 000 µL de H₂O₂. La bombe avec son contenu a été bien fermée hermétiquement et incubée dans un four à 165 °C pendant 8 h [43]. Suite à cette dissolution, une dilution égale à 5 a été faite dans un petit flacon en polyéthylène. Autrement dit, 200 µL issus de la dissolution finale ont été dilués dans 795 µL d'eau bidistillée et 5 µL d'yttrium pris comme étalon interne. 5 µL de cette solution préparée ont été pipettés sur le réflecteur et séchés dans un dessiccateur.

4.2.3. Protocole d'analyse

L'analyse des échantillons de feuilles de *Noronhia* a été effectuée au département de Technique de la Fluorescence X et Environnement de Madagascar-INSTN. La méthode de la fluorescence X à réflexion totale (*TXRF*) a été utilisée pour mesurer les échantillons de feuilles afin de déterminer les éléments présents et leurs concentrations correspondantes. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- le générateur de rayons X *KRISTALLOFLEX 710H* de marque *SIEMENS* fonctionne à une tension de 45 kV et à un courant de 30 mA ;
- le tube à rayons X est de type D FK-60 à anode en molybdène ;
- le détecteur utilisé est le détecteur Si(Li) (décrit dans a) du paragraphe 3.2.4.1.)

Le temps de comptage pour chaque mesure des échantillons de feuilles est de 300 s. Le programme *AXIL* est utilisé pour l'analyse qualitative des échantillons et pour la détermination quantitative des concentrations des éléments dosés par la méthode de l'étalon interne. La limite de détection minimale $(C_{LD})_i$ de l'élément *i* est donnée par la formule (1.49).

$$(C_{LD})_i = 3 C_i \frac{\sqrt{(N_B)_i}}{(N_{net})_i}$$

Le tableau 4.1 donne les valeurs expérimentales de la limite de détection des éléments pour les raies-K par la méthode à réflexion totale.

Tableau 4.1. Valeurs de la limite de détection des éléments pour les raies K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Elément	Numéro atomique	$(C_{LD})_i$ [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
K	19	5,00
Ca	20	4,20
Ti	22	2,04
Cr	24	1,31
Mn	25	1,10
Fe	26	1,10
Ni	28	1,00
Cu	29	1,10
Zn	30	1,20
As	33	1,44
Se	34	1,52
Br	35	1,59
Rb	37	1,60
Sr	38	1,70

La courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique est illustrée dans la figure 4.3.

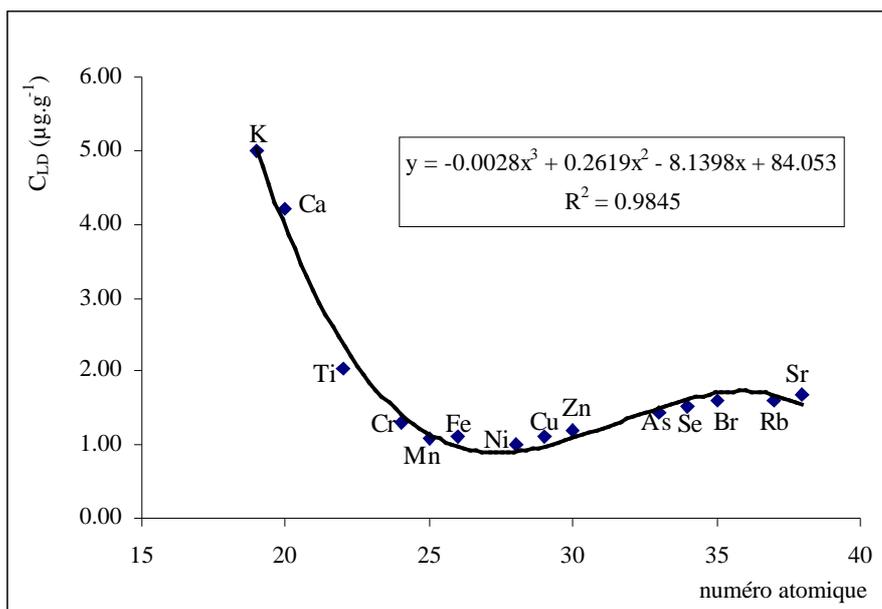


Figure 4.3. Courbe de variation de la limite de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode à réflexion totale.

4.3. Résultats et Discussion

Par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale, les résultats d'analyses des échantillons ont montré la présence des divers éléments tels que le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le brome (Br), le rubidium (Rb), le strontium (Sr). Les tableaux 4.2 à 4.7 résumant les concentrations des éléments présents dans les échantillons prélevés dans les sites d'Andevoranto et de Tampolo.

4.3.1. Sites d'Andevoranto et de Tampolo

4.3.1.1. Echantillons de feuilles de *Noronhia* d'une parcelle à Andevoranto

Le tableau 4.2 rapporte les concentrations moyennes des échantillons de feuilles de *Noronhia ovalifolia* d'une parcelle à Andevoranto.

Tableau 4.2. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* d'une parcelle à Andevoranto.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8 543,51 \pm 18,17	8 378,95 \pm 127,65	2 277,24 \pm 7,81
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5 195,47 \pm 37,02	5 832,38 \pm 1,91	13 350,78 \pm 57,63
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	< 2,04	< 2,04
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	< 1,31	4,44 \pm 0,07
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	13,20 \pm 0,67	14,67 \pm 0,19	36,79 \pm 0,69
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	45,32 \pm 1,56	62,91 \pm 0,53	52,25 \pm 1,65
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,86 \pm 0,92	5,81 \pm 0,38	< 1,10
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11,50 \pm 1,65	13,86 \pm 1,25	22,05 \pm 1,76
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4,42 \pm 0,31	6,89 \pm 0,41	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	14,22 \pm 0,37	13,12 \pm 0,60	5,28 \pm 2,49
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	40,89 \pm 1,81	48,49 \pm 0,51	127,30 \pm 1,99

Le potassium et le calcium constituent les éléments majeurs dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* d'une parcelle à Andevoranto. La teneur en potassium a diminué en allant de FB jusqu'à FM en passant par FJ, plus précisément, au cours du cycle de développement des feuilles. Par contre, la teneur en calcium a varié en sens contraire. **Il n'y a pas de plomb à aucun stade.** La préparation de tisane à des fins médicinales à partir des feuilles peut donc bien se faire [40]. Les éléments mineurs sont le manganèse, le fer, le

zinc le rubidium et le strontium. Parmi ces éléments, les teneurs en manganèse et zinc ont augmenté le long du développement de la feuille. La variation de la concentration en strontium est notable.

4.3.1.2. Echantillons de feuilles de *Noronhia divaricata* d'une parcelle à Andevoranto

Le tableau 4.3 donne les concentrations moyennes en éléments constituant les feuilles de *Noronhia divaricata* d'une parcelle à Andevoranto.

Tableau 4.3. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia divaricata* d'une parcelle à Andevoranto.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8 286,11 \pm 224,16	3 987,82 \pm 32,54	7 619,16 \pm 99,99
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4 664,90 \pm 78,84	10 842,98 \pm 1,17	7 058,41 \pm 45,02
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	18,11 \pm 0,28	10,48 \pm 0,82
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	< 1,31	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11,52 \pm 0,75	31,52 \pm 0,57	13,50 \pm 0,68
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	63,03 \pm 1,63	110,50 \pm 1,91	37,62 \pm 1,26
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,10 \pm 1,35	25,17 \pm 1,43	2,92 \pm 0,44
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	9,93 \pm 0,62	22,77 \pm 0,05	10,84 \pm 0,53
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8,15 \pm 0,22	< 1,59	3,57 \pm 0,16
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11,27 \pm 1,09	5,51 \pm 1,58	10,05 \pm 1,67
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	40,74 \pm 0,14	128,10 \pm 2,03	59,97 \pm 0,24

Le potassium et le calcium sont également les éléments majeurs présents dans les feuilles de *Noronhia divaricata* d'une parcelle d'Andevoranto. Les concentrations de ces éléments varient en sens contraire comme pour l'espèce de *Noronhia ovalifolia* sauf que pour *Noronhia divaricata* les concentrations en calcium ou en potassium ont augmenté ou ont diminué de FB à FM en passant respectivement par un maximum ou un minimum [40].

4.3.1.3. Echantillons de feuilles de *Noronhia ovalifolia* dans le site de Tampolo

Les tableaux 4.4 et 4.5 donnent les concentrations des éléments dans les échantillons de feuilles de *Noronhia ovalifolia* à Tampolo.

Tableau 4.4. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* de J5.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10 306,05 \pm 109,76	4 235,91 \pm 15,27	5 677,29 \pm 3,56
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3 233,37 \pm 92,05	11 182,04 \pm 101,81	9 103,42 \pm 154,00
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	< 2,04	< 2,04
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	< 1,31	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,43 \pm 0,91	7,34 \pm 1,69	< 1,10
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	28,81 \pm 0,48	36,16 \pm 2,51	28,36 \pm 3,38
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,10	< 1,10	< 1,10
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,31 \pm 0,26	8,76 \pm 0,04	< 1,20
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,59	5,34 \pm 1,27	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,90 \pm 0,62	< 1,60	< 1,60
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	39,05 \pm 0,66	136,00 \pm 2,19	129,48 \pm 1,46

Le potassium et le calcium sont toujours les éléments majeurs dans feuilles de *Noronhia ovalifolia* et de *Noronhia divaricata*. Le calcium augmente au fur et à mesure de son développement contrairement au potassium [40].

Les teneurs en fer et strontium sont plus notables.

 Tableau 4.5. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* de A3.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5 470,29 \pm 99,80	3 434,25 \pm 77,61	3 972,45 \pm 35,72
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6 615,42 \pm 37,99	15 697,77 \pm 304,08	17 314,23 \pm 21,10
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	< 2,04	10,48 \pm 0,82
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	5,65 \pm 1,91	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,77 \pm 0,48	13,41 \pm 1,86	13,39 \pm 0,51
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	48,25 \pm 0,92	44,91 \pm 2,48	47,34 \pm 0,88
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,10	< 1,10	< 1,10
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3,60 \pm 0,34	< 1,20	< 1,20
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,28 \pm 0,35	3,67 \pm 0,55	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3,92 \pm 0,53	< 1,60	< 1,60
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	121,73 \pm 0,39	272,17 \pm 3,51	364,16 \pm 0,21

D'après le tableau 4.5, les teneurs en calcium sont très élevées par rapport aux teneurs en potassium dans FJ et FM de *Noronhia ovalifolia* de A3.

4.3.1.4. Echantillons de feuilles de *Noronhia divaricata* dans le site de TampoloTableau 4.6. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia divaricata* de F3.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8 051,88 \pm 28,42	7 861,64 \pm 50,23	5 514,66 \pm 9,32
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	9 254,21 \pm 23,05	7 046,56 \pm 31,52	11 925,72 \pm 20,15
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	< 2,04	< 2,04
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	< 1,31	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	15,96 \pm 1,16	12,65 \pm 1,11	21,62 \pm 2,03
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	25,56 \pm 0,47	27,41 \pm 0,76	31,38 \pm 1,96
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,77 \pm 0,80	7,64 \pm 2,54	5,06 \pm 2,44
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11,81 \pm 2,59	9,57 \pm 0,74	8,32 \pm 1,24
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4,08 \pm 0,19	4,03 \pm 0,71	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10,79 \pm 0,22	15,09 \pm 0,97	6,96 \pm 0,37
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	194,49 \pm 2,55	164,27 \pm 0,03	262,39 \pm 2,15

Les feuilles de *Noronhia divaricata* de F3 contiennent en quantité majeure du potassium et du calcium. La variation des concentrations de ces éléments se fait en sens inverse. Le strontium est toujours en quantité mineure.

Tableau 4.7. Concentrations des éléments dans les feuilles de *Noronhia divaricata* de G4.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes	
		FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4 342,86 \pm 14,53	3 660,89 \pm 8,92
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10 914,39 \pm 58,52	16 365,67 \pm 84,21
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	10,48 \pm 0,82
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4,11 \pm 0,23	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	9,38 \pm 1,20	12,60 \pm 0,01
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	22,56 \pm 1,46	50,20 \pm 2,42
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,10	< 1,10
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4,97 \pm 0,16	5,48 \pm 1,00
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,59	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,60	5,61 \pm 0,06
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	146,89 \pm 1,13	245,27 \pm 3,34

Il n'y avait pas la partie FB des feuilles de *Noronhia divaricata* de G4 dans le site de Tampolo. Nous remarquons d'après le tableau 4.7 que la variation des concentrations du calcium et du potassium se fait également en sens inverse.

Les autres éléments (Fe, Cu, Zn, Br, Sr) présents dans les feuilles ne présentaient pas de différence très significative pour les deux phases FJ et FM.

4.3.2. Concentrations en éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* et de *Noronhia divaricata*

4.3.2.1. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* suivant leur âge

Tableau 4.8. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* suivant leur âge.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8 106,61 \pm 1998,21	5 349,70 \pm 2 166,85	3 975,66 \pm 1 388,06
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5 014,75 \pm 1 386,61	10 904,063 \pm 4 032,32	13 256,14 \pm 3 352,71
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	< 2,04	3,49 \pm 4,94
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	1,88 \pm 2,66	1,48 \pm 2,09
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8,8 \pm 3,11	11,80 \pm 3,20	16,72 \pm 15,20
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	40,79 \pm 8,55	47,99 \pm 11,13	42,65 \pm 10,30
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1,95 \pm 2,76	1,93 \pm 2,73	< 1,10
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	7,13 \pm 3,27	7,54 \pm 5,72	7,35 \pm 10,39
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3,56 \pm 2,63	5,3 \pm 1,31	< 1,59
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8,01 \pm 4,46	4,37 \pm 6,18	1,76 \pm 2,48
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	67,22 \pm 38,54	152,22 \pm 92,03	206,98 \pm 111,14

Les deux éléments minéraux, calcium et potassium, constituent les éléments majeurs avec une teneur moyenne supérieure à 1 000 μg d'éléments par gramme de feuilles sèches analysées [39]. Les éléments mineurs avec une teneur moyenne inférieure à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sont le chrome, le manganèse, le fer, le cuivre, le zinc, le brome, le rubidium et le strontium.

4.3.2.2. Concentrations moyennes des éléments constituant de feuilles de *Noronhia divaricata* suivant leur âge

Tableau 4.9. Concentrations moyennes des éléments dans les feuilles de *Noronhia divaricata* suivant leur âge.

Eléments	Unités	Concentrations moyennes		
		FB	FJ	FM
Potassium (K)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8 168,99 ± 117,11	5 397,44 ± 1 748,47	5 598,23 ± 1 617,03
Calcium (Ca)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6 959,55 ± 2 294,65	9 601,31 ± 1 806,71	11 783,26 ± 3 801,00
Titane (Ti)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 2,04	6,03 ± 8,53	6,98 ± 4,94
Chrome (Cr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	< 1,31	1,37 ± 1,93	< 1,31
Manganèse (Mn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	13,74 ± 2,22	17,85 ± 9,75	15,90 ± 4,05
Fer (Fe)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	44,29 ± 18,73	53,49 ± 40,36	39,73 ± 7,82
Cuivre (Cu)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5,93 ± 0,16	10,93 ± 10,53	2,66 ± 2,07
Zinc (Zn)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10,87 ± 0,93	12,43 ± 7,54	8,21 ± 2,18
Brome (Br)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6,11 ± 2,03	1,34 ± 1,89	1,19 ± 1,68
Rubidium (Rb)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11,03 ± 0,23	6,86 ± 6,23	7,54 ± 1,85
Strontium (Sr)	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	117,61 ± 76,87	146,42 ± 14,77	189,21 ± 91,65

Le potassium et le calcium sont également les éléments majeurs présents dans les feuilles de *Noronhia divaricata* suivant leur âge. La concentration en strontium est significative par rapport aux concentrations des autres éléments. Les figures 4.4 et 4.5 illustrent les variations des concentrations moyennes du calcium et du potassium dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* et *Noronhia divaricata* suivant leur âge.

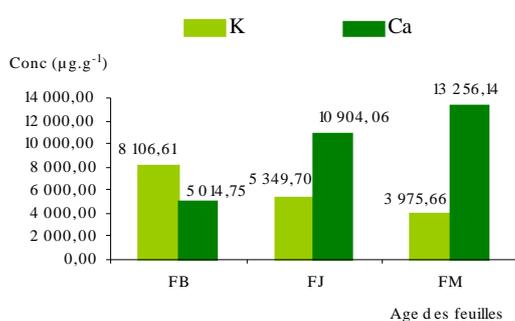


Figure 4.4. Variation des concentrations moyennes du potassium et du calcium dans les feuilles de *Noronhia ovalifolia* suivant leur âge.

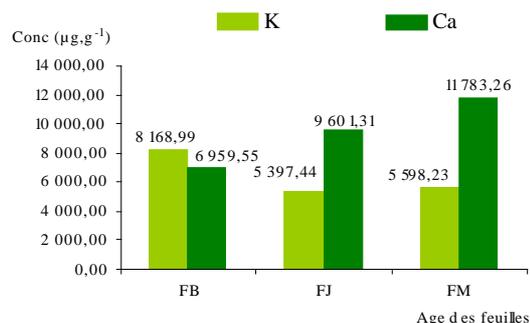


Figure 4.5. Variation des concentrations moyennes du potassium et du calcium dans les feuilles de *Noronhia divaricata* suivant leur âge.

Ainsi, la présente étude met en exergue que par comparaison à l'environnement rural, l'environnement urbain est perturbé par les éléments polluants des échantillons environnementaux. Ainsi, *Noronhia* est un candidat présentant un avenir intéressant comme phyto-médicament.

Conclusion

La protection de l'environnement est devenue une des préoccupations majeures de plusieurs dirigeants. La technique de la fluorescence X a permis d'effectuer les analyses multiélémentales des échantillons d'aérosols, d'eaux usées industrielles et des feuilles de *Noronhia*. Cette technique présente entre autres l'avantage d'être simple, rapide et précise.

Les résultats d'analyses des échantillons d'aérosols prélevés dans le site d'Andrefan'Ambohijanahary à Antananarivo ont montré que les concentrations moyennes des éléments dans les matières particulaires PM10 en 2000 sont plus grandes pendant le jour que la nuit. Ce phénomène est dû aux activités humaines diurnes. Le total des concentrations moyennes en plomb ($137 \pm 4 \text{ ng.m}^{-3}$ pendant le jour et $51 \pm 2 \text{ ng.m}^{-3}$ durant la nuit) ne dépassent pas les valeurs guides de l'OMS et de l'*US EPA*. Par contre, la distribution des densités massiques de PM10 dans les aérosols prélevés le jour ($194 \mu\text{g.m}^{-3}$) et la nuit ($145 \mu\text{g.m}^{-3}$) dépassent la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar. Le site étudié pendant la période de prélèvement (avril en juin 2000) est classé zone saturée, de jour comme de nuit suivant les normes canadiennes.

La comparaison des résultats obtenus en 2000 et en 2002 (où il y a une immobilisation de toutes les voitures de la capitale) a permis de déterminer l'origine de la pollution atmosphérique par les deux polluants classiques de l'air (Pb et PM10). Une nette décroissance du niveau de la pollution atmosphérique a été constatée. Les concentrations moyennes en plomb sont quasi-nulles. L'origine de la pollution par le plomb provient donc des automobiles. L'élimination du plomb est donc un premier pas critique vers un plan de gestion solide de la qualité. D'où il est nécessaire d'introduire l'essence sans plomb. Ainsi, la préservation de la qualité de l'air s'avère nécessaire en diminuant ou en éliminant les effets néfastes de la pollution de l'air sur la santé humaine et sur l'environnement (le taux, la durée d'exposition et la dimension des particules).

Des scientifiques ont révélé que les effluents d'eaux usées ont un certain nombre d'incidences négatives sur la santé humaine et sur l'environnement. Des analyses quantitatives des métaux lourds dans les eaux sont effectuées mais certains d'entre eux sont à l'état de trace. Les métaux lourds figurent parmi les micropolluants les plus dangereux même en quantités très faibles. La mesure d'autres paramètres comme le pH, la conductivité, la température, la couleur ainsi que l'odeur contribuent également à la caractérisation des effluents industriels.

Quant à l'usine de Tannerie, la concentration en chrome de $2\,712,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dépasse la norme nationale de $2\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$. La présence du chrome en aval du rejet est également observée. Les effets de cet élément sur la santé sont les cancers des appareils respiratoire et

digestif. Par conséquent, nous nous contenterons d'étudier la pollution du chrome pour l'industrie concernée.

Les effluents de plusieurs usines textiles ont fait l'objet d'étude lors des deux campagnes effectuées à Antananarivo. Les différents points suivants ont été observés. Le pH des eaux varie de 6,0 à 8,5. Ainsi, le pH basique (égal à 8,5) des eaux usées déversées par l'usine semble provenir de l'utilisation de soude caustique nécessaire à la production. La valeur maximale de la conductivité égale à $4\,670\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dépasse largement la norme nationale ($200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'utilisation importante d'une quantité de produits chimiques dans le cycle de production peut contribuer à l'origine de cette élévation des conductivités. Les couleurs des eaux usées sortant des bouches de sortie et des bassins de décantation dépendent des colorants utilisés par les usines. En aval du rejet, beaucoup de réclamations sont émises par les habitants à cause des odeurs nauséabondes. A cet effet, l'élimination de ces odeurs nécessite une étude approfondie. En ce qui concerne les métaux lourds, les concentrations en sélénium sont supérieures à la norme nationale ($20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). La concentration élevée en sélénium est de $117,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Le plomb ayant une concentration maximale de $251,0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dépasse la norme nationale ($200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et la norme belge ($100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). La teneur en fer a une valeur maximale de $1\,578,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi, l'assainissement des eaux usées industrielles est une étape décisive pour préserver notre environnement. C'est le traitement des eaux usées qui permettra de préserver la qualité de notre environnement, en particulier celle des eaux de surface et des eaux souterraines.

L'étude effectuée par l'Institut Malgache de Recherches Appliquées en collaboration avec Madagascar-INSTN s'inscrit dans un projet de recherche scientifique dont l'objet est d'évaluer l'activité antimalarique d'extraits de plantes médicinales malgaches utilisées en médecine traditionnelles pour traiter le paludisme [39]. L'analyse élémentaire des différentes parties aériennes de l'arbre de l'espèce *Ovalifolia* et de l'espèce *Divaricata* du genre *Noronhia* de la Famille *OLEACEAE* par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale a permis d'identifier et de quantifier les éléments présents. Le potassium et le calcium sont les éléments majeurs constituants des feuilles. La variation de leurs concentrations se fait en sens inverse au cours du cycle de développement des feuilles. Il n'y a pas de plomb dans aucune partie de la feuille. La préparation de tisanes à des fins médicinales à partir des feuilles peut donc se faire [40]. Pour conclure, *Noronhia* est donc un candidat présentant un avenir intéressant comme phyto-médicament. L'évaluation de son potentiel de régénération en est une condition sine qua none pour son devenir.

Références Bibliographiques

- [1] BROLL N. (1985) Analyse quantitative par fluorescence X. Théorie et pratique de la méthode des coefficients d'influence fondamentaux. Thèse pour obtenir le grade de Docteur es-Sciences Physiques. Université de Louis Pasteur, Strasbourg, 3-4.

- [2] ELTAYEB M. A. H. (1993) *Application of X-Ray emission spectrometry to some environmental problems in Africa. Thesis of Doctor in Science (chemistry). University of Antwerp (UIA) - Belgium, 2-2 - 5-18.*

- [3] JEKINS R., GOLDE R. W., GEDCKE D. (1995) *Quantitative X-Ray Spectrometry. Seconde Edition, Vol. 20, Marcel Dekker. New York, 385-422.*

- [4] INJUK J., R. E. VAN GRIEKEN (1995) *Optimisation of total-reflection X-Ray Spectrometry for aerosol analysis. Spectrochimica Acta. Part B50, 1787.*

- [5] VAN GRIEKEN R. E., MARKOWICZ A. (1992) *Handbook of X-Ray Spectrometry. Methods and Techniques. Practical Spectroscopy Series, Vol. 14, 453-456.*

- [6] RAKOTONDRAMANANA H. T. (2000) L'étude quantitative de la distribution granulométrique des éléments toxiques, indésirables et PM10 dans l'air de la ville d'Antananarivo par la méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale. Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle. Faculté des Sciences - Université d'Antananarivo, Madagascar, 32.

- [7] REUS U., FREITAG K., HAASE A., ALEXANDRE J. -F. (1983) Technologie : Spectrométrie à fluorescence de rayons X en réflexion totale. La méthode et ses applications. *Spectra* 2000 N° **143**, 42.

- [8] KLOCKENKÄMPER R. *Total-reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry. Principles and Applications. Spectroscopy International, Vol. 2 N° 2.*

- [9] YAP C. T. (1988) *Applied Spectroscopy, Vol. 42 N° 7, 1251.*

- [10] WOBRAUSCHEK P., KREGSAMER P., STRELI C. and AINGINGER H. (1991) *X-Ray Spectrometry*, Vol. **20**, 24.
- [11] AINGINGER H. *Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF)*. *Spectrochimica Acta*, Vol. **46B** N° 10, 1317.
- [12] ERTEL D. (1993) *X-Ray Fluorescence Analysis. Nuclear Analytical Techniques Applied to Environmental Pollution Studies and Monitoring*, 22-23.
- [13] WOBRAUSCHEK P., KREGSAMER P., LADISICH W., RIEDER R. and STRELI C (1993). *Spectrochimica Acta*, Vol. **48B** N° 2, 143.
- [14] WOBRAUSCHEK P. *Use of Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis in the Life Sciences*, 66.
- [15] WHO (1999) *Guidelines for Air quality. Geneva*, 9-42.
- [16] IAEA (1993) *Applied Research on Air Pollution using Nuclear Related Analytical Techniques. Report on the First Research Co-ordination Meeting. NAHRES-19 Vienna – Austria*, 19-249
- [17] KATZ M. and CLAYTON G. D. (1953). *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, 53-1136.
- [18] OFFICE NATIONAL POUR L'ENVIRONNEMENT (1997) Bulletin statistique sur l'Environnement. Publication Annuelle n° **1**, Madagascar, 47.
- [19] OFFICE NATIONAL POUR L'ENVIRONNEMENT (1997) Rapport sur l'environnement urbain : Cas de la zone d'Antananarivo, Madagascar, Banque Mondiale - IDA 2125 MAG, 15.
- [20] *QIT MADAGASCAR MINERALS* (2001) *Baseline Environmental Survey QMM's Mineral Sands Project Study, Madagascar. Part 3 - Air Quality*, Document d'appui 24, 16

- [21] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Air Quality Standard*. USA.
- [22] OMS (1999). Etude sur la qualité de l'air en milieu urbain. Dakar.
- [23] RASAMUEL M. F. (2003) Application de la technique d'analyse par fluorescence X à réflexion totale à l'étude quantitative de la distribution granulométrique des éléments toxiques, indésirables et PM10 dans l'air de la région de Vinaninkarena et de la ville d'Antsirabe. Mémoire de D.E.A.. Faculté des Sciences -Université d'Antananarivo, Madagascar, 40.
- [24] VALKOVIC V. *Quality Control in X-ray emission spectroscopy*. Seibersdorf.
- [25] STROPNIK B., BYRNE A. R., SMODIS B. (1993) *Air Pollution Monitoring by EDXRF in the Salik Valley. Part 1*, Joseph Stephan, 329.
- [26] DARGIE M., MARCKOWICZ A., TAJINI A. A., VALKOVIC V. (1996) *Optimized sample preparation procedures for the analysis of solid materials by total reflection XRF*. Seibersdorf.
- [27] RAKOTONDRAMANANA H.T., RANDRIAMANIVO L.V., RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, RASOLOFONIRINA M. (2003) Application de la fluorescence X à réflexion totale a l'étude des matières particulaires et des métaux lourds de la pollution de l'air dans la ville d'Antananarivo, Madagascar. *Revue Pollution Atmosphérique*, N° 178, Paris, France, 274-282.
- [28] RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, RANDRIAMANIVO L.V., RASOAZANANY E.O., RAZAFY ANDRIANARIVO R., RAKOTONDRAMANANA H.T., RASOLOFONIRINA M. (1997) Méthodes de détection de fraude des carburants par addition de pétrole. *Bull. Acad. Malg.*, Antananarivo, Madagascar, 75.
- [29] [http:// www.eau-rhin-meuse.fr/patrimoine /pollu/pol10.htm](http://www.eau-rhin-meuse.fr/patrimoine/pollu/pol10.htm).
- [30] [http:// marsal.univ-tln.fr/pHdos/pholac.html/definitionpH](http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/pholac.html/definitionpH).

- [31] BENANI N. (2004) L'Etude des paramètres de la pollution des Eaux et Etude préliminaire des sites potentiels de décharge pour la ville d'Antsirabe. Rapport, Madagascar, 10.
- [32] [http:// marsal.univ-tln.fr/pHdos/pHdos10/La_conductimetrie.htm](http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/pHdos10/La_conductimetrie.htm).
- [33] RODIER J.. L'analyse de l'eau. 7^e édition, Dunod, 1005-1108.
- [34] DESBORDES A. (2000) Pollutions des eaux souterraines en Picardie. Mem. Maîtrise BG. Fac. Sciences, Amiens, 1-50 plus annexes.
MIQUEL G. (2001) Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.
- [35] JOURNAL OFFICIEL DE MADAGASCAR (2003) Classification des eaux de surface et Réglementation des rejets d'effluents liquides. Décret n° 2003/464.
- [36] JOURNAL OFFICIEL DU ROYAUME DE BELGIQUE (1985) Arrêté royal du déterminant les conditions sectorielles de déversement des eaux usées provenant du secteur de l'ennoblissement du textile dans les eaux de surface ordinaire et dans les égouts publics (MB. 05.12.1985).
- [37] **RASOAZANANY E.O.**, RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, RAZAFY ANDRIANARIVO R., RANDRIAMANIVO L.V., RABOANARY R. (2007) *Pollution of the environment by tannery and textile waste waters in the areas of Antananarivo, Madagascar, Proceedings of the Third International Conference on High Energy Physics (HEP-MAD 07) in Antananarivo, Madagascar, SLAC-Stanford, 1-5.*
- [38] NASSALI H., BEN BOUIH H., SRHIRI A., DHAHBI M. (2005) Influence des rejets des eaux usées sur la composition des eaux de surface et des sédiments superficiels du lac Merja Fouarate au Maroc. *Afrique Science* 01(1), 154.

- [39] RAFATRO H., ROBIJAONA R. B., RAKOTOZAFY A., RATSIMAMANGA S., RANDRIAMANIVO R. L., **RASOAZANANY E. O.**, RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA (2007) Données bioécologiques pour la gestion de l'exploitation du *Noronhia (oleaceae)*, plante endémique de Madagascar. 37°2 Le Magazine, EM & S Montpellier, 14-18.
- [40] ROBIJAONA R. B. (2005) Chimie analytique par spectrométrie X utilisant la fluorescence X à réflexion totale pour la sauvegarde de *Noronhia ovalifolia* et *Noronhia divaricata*, deux espèces endemiques de Madagascar et plantes antipaludiques menacées de la forêt littorale de Tampolo et d'Andevoranto. Thèse de Doctorat d'Ingénieur. Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo - Université d'Antananarivo, Madagascar, 20-132.
- [41] SCOTT-ELLIOT (1890) *In Jour. Linn. Soc.*, XXIX, 32.
- [42] H. Perr. (1949) *In Mém. Inst. Sc. Madag.*, Sér. B, II, 301.
- [43] IAEA (1997) *Sampling, storage and sample preparation procedures for X-ray fluorescence analysis of environmental materials*. IAEA-TECDOC 950, 25.

Annexes

INCIDENCE SOCIALE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Il s'agit donc des méthodologies d'études des effets de la pollution atmosphérique sur la santé. Elles se classent en deux grandes catégories.

A.1. Toxicologie

a- la toxicologie analytique qui consiste à étudier la composition chimique d'un mélange et à en déduire le risque encouru à partir de la toxicité supposée connue des composants. Cette méthode est peu efficace et finalement peu utilisée à cause de la complexité et la très grande variabilité du phénomène « pollution atmosphérique ».

b- la toxicologie expérimentale

Elle repose sur les expériences « in vitro » consistant à observer en laboratoire les mutations cancérogènes de cellules tests mises au contact de condensas contenant les produits incriminés d'une part, et les expériences « in vivo » réalisées sur des animaux (généralement des rats ou des hamsters) auxquels on fait respirer un air contenant à dose élevée des polluants étudiés. Ces méthodes sont le moyen d'aborder qualitativement l'aspect fondamental d'une pathologie, mais ne permettent en aucun cas, par elle-mêmes de conclure sur un éventuel impact sanitaire et encore moins de le quantifier.

A.2. Epidémiologie

Les méthodes épidémiologiques revêtent les trois catégories suivantes :

* l'étude de cohortes composées de sujets exposés et non exposés dont on observe respectivement l'occurrence de la maladie.

* l'étude de cas témoins qui, à l'inverse, consiste à comparer l'exposition des cas (atteints de la maladie) et des témoins (non atteints).

Le potentiel de ces méthodes classiques est limité dans le cas où le niveau de la pollution atmosphérique concernerait toute la population avec des expositions de bas niveaux.

* De ce fait, une troisième catégorie, dite « épidémiologie écologique » s'est développée. Elle utilise les lois de régressions statistiques et fait appel à un logiciel devenir complexe pour tenir compte des nombreuses variables « confondantes » comme la température, les saisons, la pollinisation, etc., ... Elle permet également d'estimer le niveau de corrélation entre la variation temporelle de certaines données sanitaires et celles de la pollution atmosphérique.

QUE SONT LES EAUX USEES ?

Les eaux usées ou eaux résiduaires d'une collectivité peuvent se composer des déchets liquides et des déchets transportés par les eaux provenant des résidences, des commerces, des industries et des institutions, ainsi que des eaux souterraines, des eaux de surface et des eaux pluviales qui peuvent être présentes. Nous distinguons plusieurs catégories d'eaux usées :

- **Eaux usées domestiques** : les eaux usées provenant des appareils de plomberie d'un bâtiment et qui ne sont pas mêlées à des eaux souterraines, à des eaux de surface, à des eaux pluviales, à des eaux de refroidissement ou à des eaux usées industrielles;

- **Eaux usées urbaines** : les eaux usées ménagères ou le mélange des eaux usées ménagères avec des eaux usées industrielles et/ou des eaux de ruissellement.

- **Eaux usées ménagères** : les eaux usées provenant des établissements et services résidentiels et produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères.

- **Eaux usées industrielles** : toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux usées ménagères et les eaux de ruissellement.

- **Eaux pluviales** : Eaux qui proviennent des pluies ou autres précipitations naturelles.

EFFETS NOCIFS ET BENEFIQUES DES METAUX LOURDS ET CERTAINS ELEMENTS SUR LA SANTE HUMAINE

Titane

Le titane est très diversement répandu dans la nature où il se rencontre sous forme d'oxydes de titane, d'oxydes associés au fer et de silico-titanate de calcium.

Le métal est donc entraîné par les eaux superficielles par les lessivages et l'érosion des sols et il suit ensuite les phénomènes habituels de précipitation et de sédimentation. Il est recherché pour les peintures en raison de sa stabilité à la lumière, de son pouvoir réfléchissant et de son absence de toxicité [33].

Vanadium

Cet élément est assez répandu dans les minerais de fer et de cuivre la houille et les lignites, les pétroles. Il est assez largement utilisé dans l'industrie chimique comme catalyseur, dans l'industrie métallurgique (ferro-vanadium) pour la fabrication des peintures. Il est à signaler que la présence du vanadium dans certaines eaux de surface à des teneurs de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre. Lorsqu'il est retrouvé dans les eaux de consommation la concentration ne dépasse pas habituellement $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'absorption gastro-intestinale est très faible et il n'a pas été prouvé que cet élément était essentiel pour l'organisme. L'élimination se fait principalement par le rein [33].

Chrome

Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mis à part la fabrication des aciers spéciaux. Par contre, ses dérivés sont très utilisés : les industries chimiques utilisent les dichromates.

Les sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants (vert de chrome, rouge de chrome, etc). Le chrome est présent en petite quantité dans la nature et se concentre préférentiellement dans les roches basiques, à la différence des roches siliceuses.

L'oxydation des composés chromeux étant instantanée, le chrome peut se trouver à l'état trivalent (chromites) ou hexavalent (chromates et dichromates) [34].

Manganèse

Le manganèse est nécessaire à l'homme pour la croissance, pour le métabolisme des glucides et des lipides et comme catalyseur dans certaines réactions enzymatiques. Du point de vue gustatif, le manganèse peut donner un goût désagréable à l'eau. Par ailleurs, même à des doses faibles ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), il est susceptible de former une couche noire sur les canalisations qui lorsqu'elle se détache donne un aspect peu engageant à l'eau [33].

Fer

Les eaux de surface peuvent contenir jusqu'à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fer qui peut avoir pour origine la lixiviation des terrains traversés ou les pollutions industrielles.

Le fer de l'eau ne présente aucun inconvénient du point de vue physiologique. Les besoins pour l'organisme humain se situent entre 2 et 3 mg/j. Les seules intoxications signalées ont été liées à l'absorption de sulfates de fer chez les enfants. La symptomatologie quelquefois sévère, est essentiellement à caractère digestif.

Les limites adoptées dans les réglementations ont été retenues pour pallier les inconvénients ménagers et non pour éviter les accidents toxiques ; les eaux ferrugineuses contenant plus de 5 mg.L^{-1} pourraient être ingérées sans danger. En fait, si l'on veut éviter tous les inconvénients (goût, couleur, précipité, tâches sur les linges), l'eau de distribution ne devrait pas avoir une teneur en fer supérieur à $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ [33].

Nickel

Dans les pollutions d'origine industrielle, on le retrouve généralement associé aux cyanures, au mercure, à l'arsenic, au chrome, etc. Le fait que le nickel ne soit généralement pas retrouvé dans les eaux souterraines ou en quantités très faibles indique que la présence de ce métal est principalement liée aux activités humaines [34].

Cuivre

Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg.L^{-1} sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc). En

dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [34].

Zinc

Le zinc est employé dans de nombreux alliages, pour la galvanisation des pièces métalliques, dans la fabrication de pigments de teinture, de vernis

Le zinc retrouvé dans les eaux de distribution à des teneurs pouvant dépasser 1 mg.L^{-1} provient des canalisations de laiton ou de fer galvanisé, attaquées par les eaux agressives ou riches en chlorures et sulfates [34].

Plomb

Il peut être présent sous forme de carbonates, de phosphates, mais surtout de sulfure. Ce dernier sel, très peu soluble, peut cependant se transformer en hydroxyde ou en carbonate, après avoir été oxydé en sulfate.

La présence de plomb à des teneurs plus élevées que la normale, qu'il soit solubilisé ou fixé sur les matières en suspension dans les eaux de surface, doit être relié à une cause externe. Ce métal est en effet si répandu et si utilisé dans l'industrie que les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées. Les activités humaines (emploi de plomb tétraéthyl dans les carburants comme antidétonant, utilisation de combustibles fossiles) entraînant la formation d'aérosols plombifères constituent, actuellement, la principale source de plomb dans l'hydrosphère [34].

Arsenic

Cet élément, non métallique, est largement réparti dans la biosphère. Il se présente sous forme de sulfures. L'arsenic est employé dans la métallurgie (alliages). Les dérivés arsenicaux sont utilisés dans les tanneries, dans la fabrication de peinture.

Sa présence dans l'environnement, et par voie de conséquence dans l'eau, est à relier à un certain nombre de pollutions : rejets d'eaux résiduaires industrielles, traitement de minerais arsenicaux (cuivre), combustion de charbon ou de déchets, utilisation d'engrais phosphatés, d'herbicides, d'insecticides et de détergents [34].

MISE EN EVIDENCE DES ELEMENTS POLLUANTS DE L'AIR ATMOSPHERIQUE ET DES EAUX USEES INDUSTRIELLES A ANTANANARIVO ET ANALYSE D'UNE PLANTE FORESTIERE DE LA CÔTE EST DE MADAGASCAR.

Résumé

Le présent travail a pour objectifs de déterminer les éléments polluants de l'air, des eaux usées industrielles de l'environnement urbain (Antananarivo) et dans les feuilles d'une plante forestière dite *Noronhia* de l'environnement rural (Côte Est de Madagascar) et d'identifier les sources de ces polluants. La méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires a été utilisée pour les mesures des éléments présents dans les échantillons, la pHmétrie et la conductimétrie pour les mesures du pH et de la conductivité électrique. En 2000, les concentrations moyennes en plomb dans les aérosols prélevés à Andrefan'Ambohijanahary à Antananarivo sont de $137 \pm 4 \text{ ng.m}^{-3}$ pendant le jour et de $51 \pm 2 \text{ ng.m}^{-3}$ durant la nuit. Elles sont inférieures aux normes adoptées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA). Les concentrations moyennes diurne et nocturne en PM10 (égales respectivement à $194 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $145 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les aérosols sont largement supérieures à la valeur guide de $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS à Dakar (1999). Par conséquent, le site d'Andrefan'Ambohijanahary est classé zone saturée suivant la classification adoptée par le gouvernement canadien. En 2002, l'immobilisation de presque toutes les voitures dans la capitale montre que le rapport de diminution de la concentration en plomb en 2002 par rapport à la période 2000 est égal à 38. Le présent travail confirme l'introduction de l'essence sans plomb à Madagascar. Des mesures physico-chimiques des échantillons d'eaux usées dans les différents sites d'Antananarivo ont été faites. Le chrome est un métal toxique pour l'environnement associé à la tannerie. Sa concentration de $2\,712,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ est supérieure à la norme nationale de $2\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$. La présence du chrome dans les échantillons en aval du rejet est aussi constatée. Quant aux usines textiles, la valeur élevée de la conductivité, égale à $4\,670 \mu\text{S.cm}^{-1}$, de l'échantillon d'eau usée déversé par cette usine dépasse largement la norme nationale de $200 \mu\text{S.cm}^{-1}$. L'utilisation importante d'une quantité de produits chimiques dans le cycle de production peut contribuer à l'origine de cette élévation de conductivité. Le pH basique (égal à 8,0) de l'eau usée semble provenir de l'utilisation de soude caustique nécessaire à la production. Le plomb ayant une concentration maximale de $251,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ne respecte pas la norme nationale ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$) et la norme belge ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'analyse des feuilles de *Noronhia* de la côte Est de Madagascar a été réalisée dans le but d'inciter les promoteurs du développement de Madagascar à choisir l'orientation de la valorisation d'une plante endémique de Madagascar. Le calcium et le potassium, constituent les éléments majeurs avec une teneur moyenne supérieure à $1\,000 \mu\text{g}$ d'éléments par gramme de feuilles sèches analysées. Il n'y a pas de plomb dans aucune partie de la feuille. La présente étude met en exergue que par comparaison à l'environnement rural, l'environnement urbain est perturbé par les éléments polluants des échantillons environnementaux. Ainsi, *Noronhia* est un candidat présentant un avenir intéressant comme phyto-médicament.

Mots clés : Pollution, Air, eau usée, feuille de *Noronhia*, usine, fluorescence X à réflexion totale, métal lourd, élément polluant.

Abstract

*The present work has for objectives to determine the polluting elements of air, of the industrial waste waters of the urban environment (Antananarivo) and in the leaves of a plant forest called Noronhia of the rural environment (East Coast of Madagascar) and to identify the sources of these pollutants. The method of analysis by total reflection X-ray fluorescence at the « Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires » have been used for the measures of the present elements in the samples, the pHmeter and the conductimeter for the measures of pH and the electric conductivity. In 2000, the average concentrations of lead in the aerosols collected in Andrefan'Ambohijanahary in Antananarivo are $137 \pm 4 \text{ ng.m}^{-3}$ during the day and $51 \pm 2 \text{ ng.m}^{-3}$ during the night. They are lower than the guideline values adopted by the World Health Organization (WHO) and by the United States Environmental Protection Agency (US EPA). The average PM10 concentrations diurnal and nocturnal (equal to $194 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $145 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectively) in the aerosols are extensively superior to the guideline values $70 \mu\text{g.m}^{-3}$ adopted by the WHO in Dakar (1999). Therefore, the site of Andrefan'Ambohijanahary is to be classified saturated zone according to canadian government rule. In 2002, the immobilization of nearly all cars in the capital show that the report of reduction of the concentration of lead in 2002 in relation to the period 2000 is equal to 38. The present work confirms the introduction of unleaded gasoline in Madagascar. Physico-chemical measures of the samples of waste waters in the different sites of Antananarivo are made. The chromium is a toxic metal for the environment associated to the tannery. Its concentration of $2\,712.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ is superior to the national norm of $2\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$. The presence of the chromium in the downstream samples is also noted. Regarding to the textile factories, the higher value of the conductivity (equal to $4\,670 \mu\text{S.cm}^{-1}$) of the waste water sample discharged by this factory exceeds extensively the national norm of $200 \mu\text{S.cm}^{-1}$. The use of important quantity of chemical products in the cycle of production can contribute the origin of this elevation of conductivity. The basic pH (equal to 8.0) of waste water seems to come from the use of caustic sodium necessary to the production. Lead having a maximal concentration of $251.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ doesn't respect the national norm of $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ and Belgium norm ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). The analysis of the leaves of *Noronhia* of the East coast of Madagascar has been devoted to incite the promoters of the development of Madagascar to choose the orientation of the valorization of an endemic plant of Madagascar. The mineral elements, calcium and potassium, constitute the major elements having an average content superior to $1\,000 \mu\text{g}$ of elements by gram of analyzed dry leaves. There is no lead in none part of leaf. The present study puts in inscription that by comparison to the rural environment, the urban environment is disrupted by the polluting elements of the environmental samples. Thus, *Noronhia* is a candidate presenting an interesting future like phyto-medicine.*

Keywords : Pollution, air, waste water, *Noronhia*, leaves, factory, total reflection X-ray fluorescence, heavy metal, polluting element.

Directeurs de Thèse

Professeur RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA
Professeur RABOANARY Roland

Impétrante

RASOZANANY Elise Octavie
Tél. : 032 02 569 87
E-mail : eorasozanany@yahoo.com
Lot V.O.15 bis logt n° 11 Manakambahiny
101 Antananarivo - Madagascar