DEPARTEMENT DE BIOLOGIE-GEOLOGIE
FACULTE PLURIDISCIPLINAIRE DE NADOR
UNIVERSITE MOHAMMED I

Cours 'Pollution des Ecosystèmes'

SVI-S6

Pr. Mourad BAGHOUR

2019/2020

Chapitre 1– Pollution du sol

1. Généralités
2. Caractéristiques physico-chimiques du sol
3. Les différents types de polluants du sol et leurs origines

Chapitre 2 - Pollution de l'eau

1. Méthodes de mesure de la pollution de l'eau
2. Exemples de pollution des ressources en eau

Chapitre 3- Pollution atmosphérique

1. Généralités

1.2. Les différents types de polluants

1.3. Effet de serre et changement climatique

Chapitre 4 – Biorémédiation de polluants organiques

1. Introduction à la phytorémediation
2. Les techniques physico-chimiques de décontamination
3. Les voies biologiques de décontamination des sites pollués

Chapitre 5. Phytoremédiation des métaux lourds

1. Généralités sur les métaux lourds
2. Phytoextraction, Rhizofiltration et Phytostabilisation des métaux lourds
3. Phytovolatilisation du sélénium et du mercure

Chapitre 6. Phytoremédiation des composés organiques

1. Généralités sur les composés organiques
2. phytotransformation des composés organiques
3. Phytorémediation ex-planta des composés organiques
4. Phytorémediation du trichloroéthylène
5. Phytorémediation des hydrocarbures, des explosifs et des pesticides

Chapitre 1– Pollution du sol

1. *Généralités*

Le sol est l'épiderme, la couche superficielle de la Terre, épaisse de quelques millimètres à plusieurs dizaines de mètres. Le sol est la couche externe de la croûte terrestre caractérisée par la présence de nombreux êtres vivants.

Le comportement d'un sol face à une infiltration de polluants sera affecté par ces propriétés. Il sera donc nécessaire de caractériser le sol pour prévoir ou comprendre le comportement des polluants et les conséquences possibles de la pollution

Composition du sol :

- Mélange de matières minérales
- Matières organiques en décomposition (humus).
- Eau
- Air

Le sol est le siège d'un échange intense de matière et d'énergie entre l'air, l'eau et les roches. Le sol, en tant que partie de l'écosystème terrestre, occupe une position clé dans les cycles globaux des matières.

Le sol possède des constituants minéraux, venant de l'altération de la roche-mère, des constituants organiques, venus de la décomposition d'êtres

vivants, et des constituants gazeux circulant dans ses interstices. De plus, le rôle du sol est fondamental, nous l'avons vu, dans la production primaire, puisqu'il fournit aux végétaux chlorophylliens les ions minéraux dont ils ont besoin.

En effet, la présence de polluants dans le sol pose des problèmes de toxicité dès lors que ces polluants peuvent migrer (sous l'effet de l'écoulement des eaux, de la manipulation de la terre, de plantations, de l'acidification du milieu...).

2. *Caractéristiques physico-chimiques du sol*

A. Les propriétés chimiques du sol sont :

i) La capacité d'échange cationique et anionique
ii) Le pH
iii) La matière organique
iv) La teneur en éléments nutritifs

i) Capacité d'échange cationique et anionique

La capacité d'échange ionique constitue l'une des propriétés chimiques les plus importantes du sol.

Elles mesurent la capacité d'un sol à retenir et fournir des éléments nutritifs à une culture :

- CEC: la capacité de retenir des cations
- CEA: la capacité de retenir des anions

Capacité d'échange anionique: Quantité d'anions retenus par les constituants solides du sol et susceptibles d'être échangés avec d'autres anions.

Capacité d'échange cationique : Quantité de cations retenus par les constituants solides du sol et susceptibles d'être échangés avec d'autres cations

Capacité d'échange cationique et anionique est utile car elle permet de caractériser les sols du point de vue de la régulation de la composition ionique de la solution du sol.

Elle est intéressante car elle est reliée à des processus très important comme la nutrition minérale des végétaux et la rétention des polluants métalliques.

ii) Le pH

Le pH d'un sol est une mesure de l'acidité du sol, ou la concentration hydrogène (H+).

Le pH est important pour plusieurs raisons :

- La disponibilité des éléments nutritifs
- Les problèmes de toxicité

Plus les ions H+ sont retenus aux particules de sol, plus le sol est acide.

Un point majeur pour le maintien d'un bon pH est que la disponibilité optimale des éléments nutritifs en dépend; il en est de même pour l'activité chimique et biologique du sol. Les pH situés entre 6,0 et 7,0 sont les meilleurs compromis.

Contrairement aux éléments nutritifs, les métaux sont plus solubles et donc assimilables à des pH acides. L'exemple le plus courant est une toxicité par l'Aluminium. Dans les pH plus élevés, l'Aluminium est non soluble et donc n'entre pas dans la solution du sol. Dès qu'il est en solution, il est prélevé avec les autres cations/anions et peut être toxique.

iii) La matière organique

Le terme «matières organiques du sol» regroupe l'ensemble des constituants organiques morts ou vivants, d'origine végétale, animale ou microbienne, transformés ou non, présents dans le sol. Elles représentent en général 1 à 10 % de la masse des sols.

La Matière organique joue un rôle fondamental pour les autres compartiments de l'environnement en participant au maintien de la qualité de l'eau par leur forte capacité de rétention des polluants organiques (pesticides…) et minéraux (éléments traces métalliques).

Mais elles peuvent être aussi source de polluants potentiels, comme les nitrates et les phosphates. Elles influencent également la qualité de l'air, par le stockage ou l'émission de gaz à effet de serre.

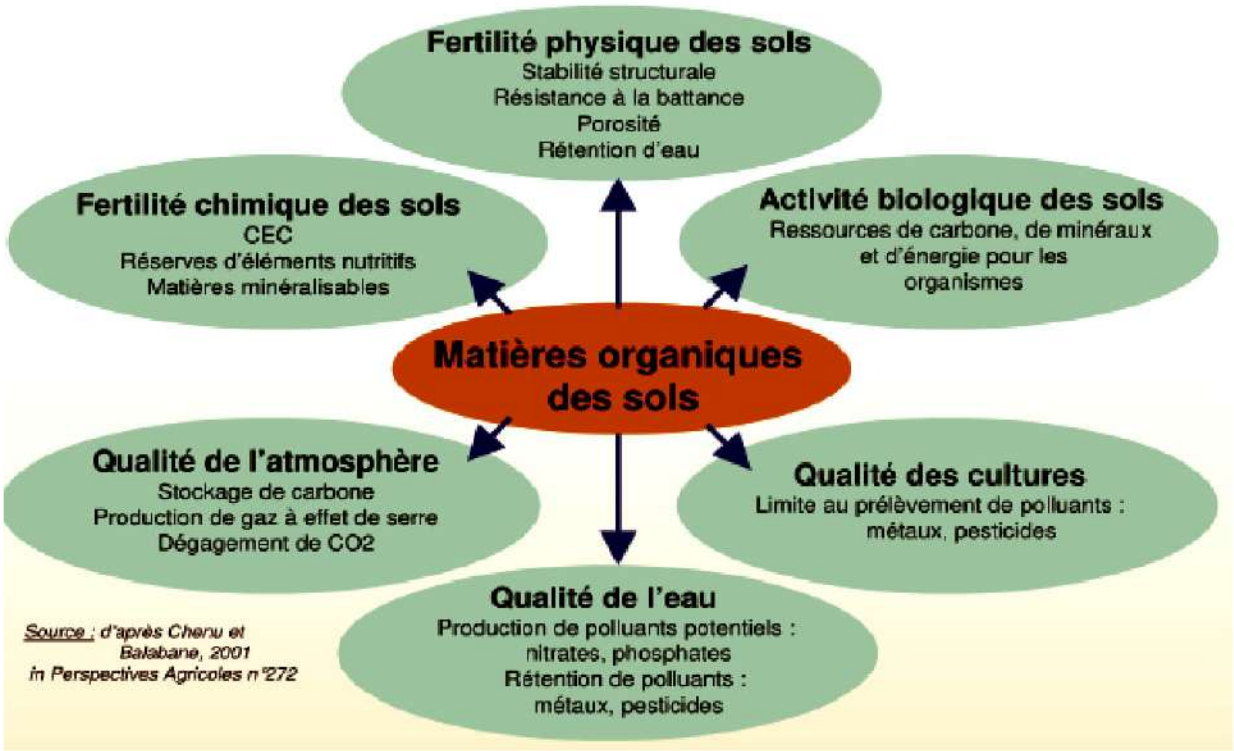


Figure : Rôles et fonctions des Matières organiques

iv) La teneur en éléments nutritifs et en métaux lourds

Les 15 éléments minéraux : N, P, K, Ca, Mg, la plus grande partie de S et les oligoéléments (Bore, Cuivre, Fer, Manganèse, Molybdène, Zinc) proviennent du sol ou les racines les absorbent sous formes ioniques, à partir de solutions très diluées. L'azote est, pour la plupart des plantes, prélevé dans le sol sous forme minerale (nitrique ou ammoniacale), mais pour les légumineuses, il est prélevé dans l'air du sol par les bactéries des nodosités racinaires.

Les métaux lourds imposent une contrainte particulièrement importante à la croissance et au développement des plantes, ainsi qu'aux microorganismes qui leur sont associés.

B. Principales propriétés physiques des sols :

Les propriétés physiques du sol influant sur le transfert des contaminants vers les nappes sont la texture, la structure, la porosité et la conductivité hydraulique

Texture :

Texture du sol : proportion des particules minérales de différentes tailles qui composent le sol

Limites granulométriques fréquemment admises :

Argile : < 0.002 mm

Silt (limon) : 0.002 – 0.05 mm

Sable : 0.05-2 mm

Gravier : > 2 mm

La texture du sol, c'est-à-dire la proportion de sable, de limon et d'argile, permettra notamment de connaître la perméabilité du sol qui définit le niveau de dispersion des polluants.

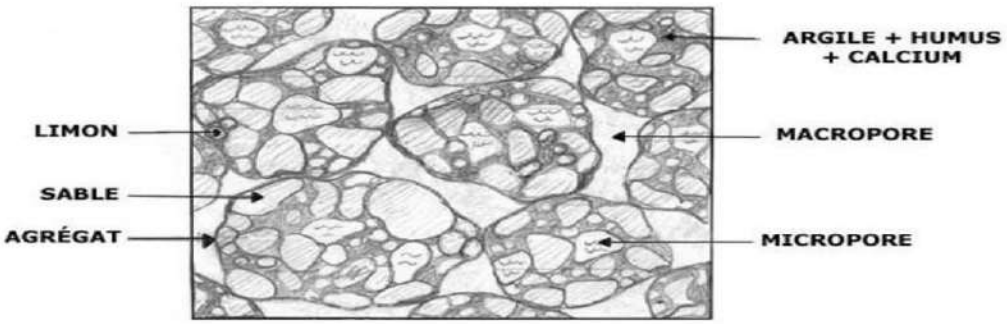
Structure :

On définit la structure du sol comme le mode d'organisation des différentes particules de sable, de limon et d'argile entre elles.

La structure d'un sol désigne le mode d'assemblage, à un moment donné, des constituants d'un sol.

La structure, contrairement à la texture qui ne change pas, est un état qui évolue dans le temps.

- Structure compacte : Eléments sableux noyés dans une masse d'argile, sol asphyxiant imperméables à l'eau et à l'air, Forte résistance à la pénétration des racines, Difficile à travailler
- Structure particulaire : Elément sableux de taille variable sans liaison, sols filtrants : retiennent peu d'eau et d'élément nutritifs, Forment une croûte (battance) si le sable est très fin ou accompagné de silt.
- Structure en agrégats : Eléments sableux et silteux liés en agrégats par un ciment argilo-humique, sols perméables assurant une bonne aération, Laissent s'écouler l'eau excédentaire, mais en retiennent suffisamment dans les agrégats, pénétration aisée des racines.



Porosité:

* Porosité n. n: Volume des pores du sol / Volume total de sol

Elle est définie comme étant le volume des vides du sol (ces vides sont occupés par l'air, l'eau) en % de son volume total

Caractères de la porosité

La porosité dépend notamment de la texture : les sols sableux sont plus grossièrement poreux que les argileux, mais la porosité est plus importante dans les sols riches en humus (tourbe).

Conductivité hydraulique :

Conductivité hydraulique : capacité qu'a le sol à laisser circuler de l'eau. Elle est le résultat des forces de frottement de l'eau dans les pores du sol, forces résistant à l'écoulement.

La conductivité hydraulique ou **perméabilité** est étroitement liée aux structures géologiques (dépôts argileux dans des sables par exemple).

Le transport d'un polluant est indissociable de l'écoulement du fluide qui le véhicule. Le devenir d'une pollution est donc sous la dépendance des lois et des paramètres descriptifs de l'écoulement de la phase fluide.

La connaissance de cette propriété a de nombreuses applications comme la détermination des temps d'écoulement de l'eau souterraine essentielle par exemple à définir le transport d'un contaminant dans un aquifère.

Si on dispose d'une valeur ou d'une estimation probable de perméabilité, il est possible d'évaluer le temps que mettrait une particule de polluant se déplaçant à la vitesse moyenne de l'eau pour parvenir à un point donné de sa trajectoire estimée.

3. *Les différents types de polluants du sol et leurs origines*

a) Définitions :

Le sol est une ressource très faiblement renouvelable au sens où sa dégradation peut être rapide (quelques années ou décennies) alors qu'il lui faut plusieurs milliers d'années pour se former et se régénérer.

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain …).

Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluant(s) ou contaminant(s) susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques de l'écosystème constitué par le sol.

Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une reconcentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux

Les trois principales voies de dispersion des polluants à partir du sol, responsables de la contamination d'autres compartiments de l'environnement sont : la **lixiviation**, le **ruissellement** et la **volatilisation**.

La pollution du sol peut être **diffuse** ou **locale** (pollution ponctuelle ou accidentelles), d'origine industrielle, agricole (utilisation excessive d'engrais, de pesticides, herbicides... qui s'infiltrent dans les sols).

Les **pollutions ponctuelles** ou accidentelles, se caractérisant par des déversements très localisés, dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées

Les **pollutions diffuses**, impliquant des polluants à faibles concentrations sur des grandes surfaces. La pollution des sols par des PCB et des HAP par dépôt atmosphériques est un exemple, de même que les pollutions dues aux pesticides lors de leur usage agricole.

Les effets de la pollution des sols dépendent de leur structure et de leur texture. Certains sols ont la capacité de filtrer, d'absorber et de recycler des quantités importantes de déchets; dans d'autres sols, certains constituants toxiques ne sont pas retenus et se retrouvent dans les fleuves et dans les nappes phréatiques.

Les sols sableux sont favorables au lessivage, alors que les sols argileux épais retiennent mieux les déchets. Ainsi toutes les activités humaines sur les sols doivent tenir compte des propriétés des sols et de la position des nappes et des cours d'eau du milieu.

b) Origine de la pollution des sols

Les diverses activités humaines (de l'agriculture aux industries) ont appauvri les sols en matières organiques, en éléments minéraux, les ont transformés et pollués. Parmi l'origine de ces polluants on cite :

- ***L'agriculture***

L'agriculture est la première utilisatrice des sols. Aujourd'hui, 12 % des terres émergées dans le monde sont cultivées.

Le développement d'une **agriculture plus intensive a contribué à la pollution des sols** notamment suite à l'usage intensif d'engrais de synthèse et de produits phytosanitaires pour lutter contre les mauvaises herbes et les

parasites. Ces produits contiennent des éléments qui ne sont pas tous dégradables. Ils peuvent donc rester dans le sol ou être entraînés par la pluie vers les nappes phréatiques ou les rivières ou être transférés vers les plantes, les animaux et l'homme.

- ***Les autres activités humaines responsables de la dégradation du sol***

Les autres causes de pollutions ou de dégradations des sols dues aux activités humaines sont :

- la **mise en décharge de déchets** et l'épandage de déchets notamment les boues de stations d'épuration (sites permettant de traiter les eaux usées) et les composts urbains, qui contaminaient les sols,
- les **rejets de polluants organiques et de métaux par les sites industriels**, anciens ou actuels, ou par les véhicules (gaz d'échappement des voitures, des camions…),
- l'érosion accélérée due à la perte de couverture végétale par exemple en cas de **déforestation** ou **incendie de forêts**, qui se traduit par une dégradation et une transformation du relief,
- la **mise en culture de prairies et de forêts**, le labour et la moindre restitution des résidus de culture (pailles…) qui diminuent la biodiversité et les matières organiques contenues dans les sols

La nature des produits polluants peut être fortement variée, mais les plus fréquemment rencontrés sont les hydrocarbures, les solvants chlorés, les chlorures, les sulfates, quelques métaux lourds particulièrement mobiles (chrome hexavalent par exemple), et autres sous-produits de l'industrie.

Les polluants sont groupés en deux types : Les polluants organiques et les polluants inorganiques (minéraux et métaux lourds).

i) Les polluants organiques

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensemble d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimique,…), urbaines (transports, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

Mis à part les hydrocarbures aliphatiques et les pesticides, d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans les sols. Ils peuvent être regroupés dans les 4 familles suivantes:

- Les polychlorobiphényls (PCB)
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Les polychorodibenzo-dioxines (PCDD) et polychorodibenzo-furanes (PCDF)
- Les composés organiques volatils (COV)

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire saturée. La toxicité de ces composés est inférieure à celle des Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et, une fois émis dans l'environnement, ils sont plus sensibles aux phénomènes d'altération et persistent donc moins dans le milieu ;

- Pesticides

Les concentrations les plus élevées en pesticides vont se trouver dans les sols agricoles, dont les concentrations moyennes des autres polluants sont faibles. Malgré les flux importants de pesticides leurs stocks dans les

sols sont relativement faibles par rapport aux autres polluants, en particulier les HAP.

- Les polychlorobiphényls (PCB):

Produits à partir des encres d'imprimerie et dans les peintures. Ils ont été très utilisés comme isolants dans les transformateurs électriques. On les trouve dans la plupart des boues de station d'épuration à des concentrations moyennes comprises entre 0,4 et 10 mg PCB / kg

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP):

Sont formés par la fusion de plusieurs noyaux benzéniques. Ces composés peuvent être d'origine naturelle et sont présent dans des combustibles fossiles à des concentrations importantes. Ils se forment à des températures entre 500 et 700 °C

Les HAP constituent une pollution de fond de la plupart des boues de station d'épuration dont la concentration moyenne se situe entre 15 et 20 mg HAP kg^{-1}.

- Les polychorodibenzo-dioxines (PCDD) et polychorodibenzo-furanes (PCDF):

Produits par des phénomènes thermiques principalement à partir de produits organiques chlorés, par exemple, lors de l'incinération de déchets ou résidus organiques et de la combustion d'essences plombées.

- Les composés organiques volatils (COV) :

Qui sont des composés contenant du carbone et présentant une pression de vapeur. Ils sont présents dans des combustibles et dans des fumées, mais les principales sources de pollution sont liées à des activités industrielles (dégraissage de pièces métalliques dans la métallurgie, fabrication d'adhésifs, nettoyage de vêtements).

Les hydrocarbures aliphatiques halogénés de faible poids moléculaire utilisés come solvants. Les composés aromatiques volatils, tels que le benzène, le toluène, les éthylbenzènes et les xylènes (BTEX), sont les constituants caractéristiques des pollutions par des combustibles dérivés du pétrole.

ii) Les Polluants inograniques (Métaux lourds)

Les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds sont souvent considérés comme immobiles, mais ce n'est certainement pas toujours le cas.

La mobilité dépend des facteurs suivants :

1. La spéciation (la forme de la composition physico-chimique de métaux) ;
2. La composition du sol ;

3. Les conditions du sol, en particulier le pH et le potentiel d'oxydo-réduction.

Il existe différentes formes de composés (physico-chimiques) de métaux. L'ensemble de toutes les formes de composés d'un métal à un endroit donné est appelé la «spéciation».

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds et métalloïdes sont présents de façon naturelle dans les sols. Toutefois, les concentrations les plus importantes de métaux lourds dans les sols sont liées à l'activité humaine.

En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles.

I) Origine naturelle

Les métaux lourds et métalloïdes sont présents naturellement dans les roches, Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol

La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge.

II) Origine anthropique

Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont : **a)** la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), **b)** la pollution liée aux activités agricoles et **c)** la pollution industrielle.

a) La pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc....).

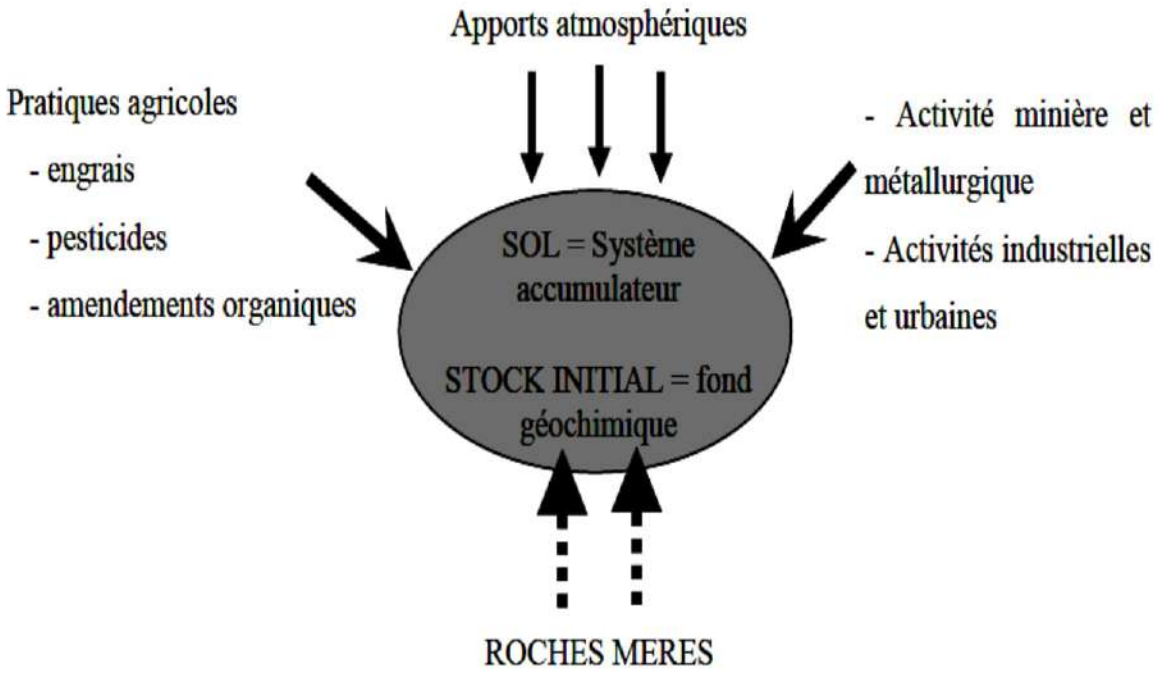


Figure 1: Origine des métaux lourds dans le sol (D'après Robert et Juste, 1999)

b) Origine agricole

Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction de métaux lourds dans le sol. Les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration.

Par le traitement des cultures avec des produits à base de cuivre (fongicides) ou les apports d'engrais, de lisiers, de boues ou de composts qui peuvent contenir du cadmium, du zinc, du plomb, du mercure ou du chrome.

c) La pollution industrielle

La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie

Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium.

iii) Les autres contaminants inorganques

Certains composés inorganiques sont susceptibles d'être considérés comme des contaminants, dans la mesure où leur présence le sol ou dans l'eau souterraine est susceptible de la rendre impropre. Citons :

- Les nitrates et nitrites ;
- Les fluorures
- Les cyanures

Les nitrates et nitrites proviennent généralement de l'industrie des engrais ou de leur épandage agricole.

Les fluorures se rencontrent dans différentes industries chimiques, et dans la métallurgie de l'aluminium

Les cyanures se trouvent sur certains sites industriels où ils sont des sous-produits indésirables (usines à gaz, carbochimie) ; eaux de lavage des hauts fourneaux, pétrochimie (plastiques, pesticides, teintures). Ils se trouent également là où ils sont utilisés comme réactifs ou comme base de synthèse (traitement de surfaces, galvanoplastie, traitement des minerais d'or et d'argent).

Chapitre 2 - Pollution de l'eau

1. *Méthodes de mesure de la pollution de l'eau*

L'estimation de la qualité physico-chimique d'une eau ne peut pas s'effectuer par la mesure d'un seul paramètres, mais d'un ensemble des paramètres de nature diverses.

i) Turbidité

C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi des pollutions qui troublent l'eau.

On mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur.

On mesure la turbidité par la méthode normalisée NFU par spectrométrie, c'est à dire mesure de l'absorption de la lumière par l'eau.

NFU: Formazine Nephelometric Unit

1 NFU = 1 NTU, au-delà 1 NFU = 0,6 NTU.

NTU < 5 => eau claire

NTU < 30 => eau légèrement trouble

NTU > 50 => Eau trouble.

Une importante turbidité de l'eau entraine une réduction de sa transparence qui réduit la pénétration du rayonnement solaire utile à la vie aquatique (photosynthèse).

ii) Matières en suspension

On appelle **matières en suspension** les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes,...) qui donnent un aspect trouble à l'eau (turbidité).

MES s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique. En trop grande quantité elles constituent donc une **pollution solide** des eaux.

La quantité de matières en suspension totale **(MEST)** se mesure par filtration d'un litre d'eau et pesage des résidus séchés. Le résultat s'exprime en mg/l. (On estime qu'un habitant rejette environ 90 grammes par jour de MES dans ses eaux usées).

iii) Les matières décantables

Les matières décantables : Leur mesure donne la quantité de solides non dissous présents dans l'eau.

Pendant 30 minutes on laisse un échantillon d'eau au repos déposer dans un cône d'Imhoff.

Ceci permet de mesurer la quantité de sédiments en mg par litre

iv) La température

La température de l'eau influe sur beaucoup d'autres paramètres.

C'est en premier lieu le cas pour l'oxygène dissous indispensable à la vie aquatique : Plus la température de l'eau s'élève, plus la quantité d'oxygène dissous diminue.

Une température trop élevée des eaux d'une rivière peut donc aboutir à des situations dramatiques de manque d'oxygène dissoute pouvant entraîner : la disparition de certaines espèces, la réduction de l'auto épuration, l'accumulation de dépôts nauséabonds (odeurs), la croissance accélérée des végétaux (dont les algues).

v) Conductivité

La mesure en µS/cm ou mS/cm (micro ou milli Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre.

Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau. La mesure s'effectuer à 20° C ou avec un conductimètre avec compensateur automatique de température

Si l'eau très pure est un isolant qui oppose une grande résistance au passage de l'électricité, il n'en est plus de même lorsqu'elle est chargée en sels minéraux d'origine naturelle (calcium, magnésium, sodium, potassium).
Les polluants augmentent la conductivité électrique

A cette minéralisation naturelle liée à la nature des sols s'ajoutent aussi les polluants. La conductivité permet d'apprécier globalement l'ensemble des produits en solution dans l'eau.

La mesure de la conductivité est un moyen assez simple de détection d'une anomalie indiquant la présence probable d'une pollution, par comparaison de la valeur mesurée avec celle que l'on était en droit d'attendre.

Un conductimètre est l'appareil de base de toute personne qui s'intéresse à la qualité des cours d'eau.

vi) pH

pH: Ce paramètre donne le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une eau. Le pH (potentiel hydrogène), est le reflet de la concentration d'une eau en ions H+ : pH = - log [H+].
L'eau des cours d'eaux avoisine en général la neutralité représentée par un pH de 7. Le pH doit être compris entre 6 et 8 pour permettre la vie aquatique

Une mesure de pH, différente de la valeur habituelle du cours d'eau, peut être l'indice d'une arrivée de pollution, en générale industrielle, en amont du point de mesure.
Le pH varie légèrement selon la température.
L'analyse doit donc s'effectuer à 25° C

vii) Dureté

Une eau est dite douce lorsqu'elle est peu chargée en calcium et en magnésium. La somme des deux constitue le Titre Hydrotimétrique.

A l'inverse une eau sera dite dure. (> à 10 Th).

Plus l'eau est riche en calcium et magnésium, plus elle est dure.

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	supérieur à 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

La dureté de l'eau est généralement exprimée en degrés français (°f ou °fH). Elle est parfois exprimée en degrés allemands (°dH).

viii) L'Oxygène dissous

La présence d'oxygène dans l'eau est indispensable à la respiration des êtres vivants aérobies. L'oxygénation de l'eau provient d'abord du contact de sa surface avec l'atmosphère.

Elle est favorisée par les remous (Tourbillon de l'eau), les cascades et surtout la température de l'eau. Car plus l'eau s'échauffe, moins l'oxygène y est soluble

La teneur en oxygène des eaux d'une rivière peut donc varier en cours de journée de plusieurs mg/l suivant la température et la présence ou non de végétaux aquatiques (jusqu'aux environs de 20mg/l en cas d'eutrophisation).

La teneur en oxygène des eaux d'une rivière varie aussi selon la profondeur : très faible en eau profonde, pouvant approcher le taux de saturation près de la surface.

Pour mesurer l'oxygène dissous d'un cours d'eau, il est possible d'utiliser un oxymètre, matériel disposant d'une sonde spéciale. Il existe

aussi des trousses colorimétriques utilisant des réactifs chimiques. C'est un paramètre très important pour la vie dans la rivière.

ix) Chlorures

Ils ne sont pas nocifs, mais constituent un important indicateur d'arrivée de pollution. Ils ne sont pas éliminés par les stations d'épuration. Dans la nature ils sont souvent indicateurs d'arrivée d'effluents urbains. A titre indicatif, dans l'eau du robinet le maximum admis est de 250 mg/l. de chlorures.

x) Matière organiques

La MATIÈRE ORGANIQUE (MO) contenue dans les eaux est la partie non encore décomposée de la pollution organique (matières vivantes mortes ou déjections d'organismes vivants).

On définit la matière organique comme la matière carbonée qui est généralement produite par les par des êtres vivants, végétaux, animaux, ou micro-organismes

Elles sont donc naturellement présentes dans l'eau, mais à faible concentration. S'il y en à plus, il y a pollution provenant de rejets d'eaux usées domestiques mal épurés, d'effluents agricoles, etc.

La MO peut se rencontrer dans l'eau soit dissoute, soit sous forme particulaire visible.

La dégradation de la MO consomme et réduit l'oxygène dissoute de l'eau nécessaire à la vie aquatique.

Pour quantifier les matières organiques présentes dans l'eau (il s'agit de pollution s'il y a excès), il n'y a pas de mesures directes mais des méthodes pour quantifier par des techniques normalisées l'oxygène nécessaire à leur décomposition :

La charge de pollution organique est quantifiable par des techniques normalisées : la DCO (*Demande Biologique en Oxygène*), la DBO5 (*Demande Chimique en Oxygène*).

- ***Méthode de la DBO5*** *(Demande Biologique en Oxygène)*

La DBO5 ou Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours (à 20° dans l'obscurité), représente la quantité d'oxygène consommée par le processus naturel de décomposition de la matière organique décomposable présente dans un litre d'eau (la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes pour oxyder (dégrader) l'ensemble de la matière organique présente dans un échantillon d'eau maintenu à 20 °C, à l'obscurité, pendants 5 jours).
Le résultat est donné en mg/L de O2.

Pour mesurer la DBO5, on réalise une première mesure de la concentration en dioxygène dans l'échantillon d'eau. On répète cette mesure 5 jours plus tard. La DBO5 représente la différence entre les deux concentrations mesurées. Le résultat est donné en mg/L de O2.

La DBO5 d'une eau de surface non polluée, varie normalement de 2 à 20 mg/l. Au delà, on peut suspecter une pollution.

- ***Méthode de la DCO*** *(Demande Chimique en Oxygène)*

Contrairement à la DBO5, qui ne prend en compte que les matières organiques biodégradables, la DCO est une mesure globale des matières organiques et de certains sels minéraux oxydables (pollution organique totale) présents dans l'eau.

Cette technique mesure en laboratoire la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation chimique (pendant 2 heures) des matières organiques ou minérales présentes dans l'eau.

Le résultat est donné en mg/L. de O2 .

La mesure de la DCO est surtout utilisées pour la surveillance des eaux usées urbaines et industrielles.

xi) Mesure de Métaux lourds

a) *ICP: Inductively Coupled Plasma:* un plasma couplé par induction

La masure de la concentration en métaux lourds se réalise par spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma) est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée dans les différents laboratoires d'analyse de contrôle industriel ou de recherche.

b) *Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques*

La **spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine** d'éléments à l'état de traces (quelques ppm).

La **spectrométrie d'absorption atomique** (*Atomic absorption spectroscopy* en anglais ou **AAS**) est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon

xii) Mesure Polluants Organiques Persistants (POPs)

La séparation des POPs sera effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse ou, si disponible, la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS).

Actuellement, seule la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution (= la chromatographie gazeuse capillaire) peut réaliser une séparation suffisante.

2. *Exemples de pollution des ressources en eau*

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore.

Les modifications de la structure d'un peuplement végétal et animal se traduisent en termes de « perte de biodiversité ». Parmi les substances responsables de ce phénomène, les métaux et les polluants organiques jouent un rôle déterminant. Ils sont notamment mis en cause dans les cas de mort et d'inhibition de la croissance ou de la reproduction d'animaux aquatiques et terrestres

Les effets de la pollution de l'eau se manifestent principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous :
- La présence de produits toxiques :
- Une prolifération d'algues :
- Une modification physique du milieu récepteur :
  - Augmentation de la turbidité de l'eau
  - Augmentation de la température

- Modification de la salinité

• La présence de bactéries ou virus dangereux

Quatre types de pollutions existent : la pollution physique, la pollution nutritive, la pollution organique et la pollution toxique.

a) Pollution physique

Les pollutions physiques proviennent essentiellement des centrales thermiques et nucléaires et des usines utilisant l'eau comme liquide de refroidissement.

L'eau prélevée dans le milieu naturel va être rejetée par ces structures à une température plus élevée.

Une élévation anormale de la température: du cours d'eau et par conséquent : (1) une mortalité chez les espèces ne supportant pas la nouvelle température et (2) la prolifération d'autres espèces favorisées par la nouvelle température de l'eau.

b) Pollution organique

La pollution organique réfère aux substances polluantes contenant du carbone comme les BPC, organochlorés comme les DDT, etc…

c) Pollution nutritive

Cette pollution provient de la surabondance, dans les écosystèmes aquatiques, d'éléments nutritifs, tels que le phosphore et l'azote.

d) Pollution toxique

Les principaux toxiques rencontrés dans l'environnement lors des pollutions chroniques ou aiguës sont généralement des métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, zinc,...), des halogènes (chlore, brome, fluor, iode), des molécules organiques complexes d'origine synthétique (pesticides,...) ou naturelle (hydrocarbures).

e) Pollutions accidentelles et pollutions chroniques :

On distingue également les pollutions accidentelles et les pollutions chroniques. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, comme une marée noire.

Alors qu'une pollution chronique correspond au rejet de manière permanent de faibles doses de polluants dans l'écosystème (émissions urbains, activités agricoles,…).

Chapitre 3- La pollution atmosphérique

1. *Généralités*

Les différentes substances ont des durées de vie dans l'atmosphère qui sont extrêmement variables

Substance	Polluants
CH4	année
CO	mois
SO2	jours à mois
Ozone	qq jours
COVNM	heures à jours
Aerosols 1-10 μm	minutes à jours
Aerosols $\leq 1\mu$m	jours à semaines

Tableau. Durée de vie indicative de certaines subtances polluantes dans l'atmosphère

Un aérosol est un ensemble de fines particules, solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange de substances chimiques, en suspension dans un milieu gazeux. Émis par les activités humaines ou naturelles (volcans, incendies de forêt).

Les polluants atmosphériques sont répartis en deux catégories : Les polluants primaires et les polluants secondaires.

Les polluants primaires directement émis par les activités humaines (usines, voiture…) comme le comme le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NOX), etc. Par exemple, le CO est un polluant primaire.

Les polluants secondaires sont des polluants qui ne sont pas émis, mais sont formés suite à l'interaction des polluants primaires entre eux ou de leur transformation physico-chimique sous l'effet de conditions météorologiques particulières (rayonnement solaire, températures…).

Par exemple, l'ozone résulte de réactions chimiques impliquant notamment les oxydes d'azote et les composés organiques volatiles (COV).

2. *Les différents types de polluants*

2.1. Les polluants réglementés

7 polluants sont actuellement réglementés et font l'objet de mesures continues dans l'air réalisées par les associations de surveillance de la qualité de l'air.

– le dioxyde de soufre : SO2

– le monoxyde de carbone : CO

– le dioxyde d'azote : NO2

– l'ozone : O3

– les particules (PM10) : PM10 : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 10 µm issues de combustions qui ne sont pas totales.

– le benzène : C6H6

– le plomb : Pb

Prochainement, d'autres substances vont s'ajouter à la liste :

– les hydrocarbures aromatiques polycycliques : (HAP)

– le cadmium : Cd

– l'arsenic : As

– le nickel : Ni

– le mercure : Hg

2.2. Les composés organiques volatiles (COV).

Il est fréquent de distinguer séparément le méthane (CH4) qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air, des autres COV pour lesquels on emploie alors la notation COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques).

2.3. Les métaux lourds

Les principaux métaux lourds émis dans l'atmosphère par les activités humaines sont le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le sélénium (Se), l'arsenic (As), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd). Le mercure, le plomb et le cadmium font l'objet d'une attention particulière, car ils sont très toxiques (effets sur le système nerveux) et ont une durée de vie très longue.

Certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels en rediffusent en revanche en grande quantité dans l'environnement.

Ils sont souvent liés aux particules fines PM2.5, à l'exception du mercure, qui est principalement gazeux.

2.4. Les particules

Le terme de particules désigne en général la fraction des composants (liquides ou solides) en suspension dans le milieu gazeux.

Souvent, les particules sont classées en fonction de leur granulométrie :

- **PM10 :** masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 10 μm.
- **PM2.5 :** masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 2.5 μm.
- **PM1.0 :** masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 1 μm.
- **Ultrafines :** particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 0.1 μm.
- **Nanoparticules :** particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 0.05 ou 0.03 μm.

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

2.5. Les Chlorofluorocarbones

Les chlorofluorocarbones ou les CFCs (également connus sous le nom de Fréons). Ils contiennent des atomes de fluor, des atomes de carbone et des atomes de chlore.

3. Effet de serre et changement climatique : échelle mondiale

L'effet de serre est un phénomène avant tout naturel de piégeage par l'atmosphère du rayonnement de chaleur émis par la terre sous l'effet des rayons solaires.

Le groupe de gaz responsables de ce phénomène est présent dans l'atmosphère à l'état de traces ; il s'agit, pour l'essentiel, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique (CO_2), du méthane (CH_4) et du protoxyde d'azote (N_2O).

À haute altitude, la couche d'ozone a pour effet d'absorber la plus grande partie du rayonnement solaire ultraviolet, qui est dangereux pour les organismes vivants et joue donc un rôle protecteur pour les êtres vivants.
Selon le lieu on considère la qualité de l'ozone comme :

Le « bon ozone » présent dans la couche stratosphérique : *bon*, car il nous protège des rayons UV-C (ultraviolet) et de leur effets ;

Le « mauvais ozone » présent dans la couche basse de l'atmosphère : mauvais, car c'est celui que toutes les espèces animales, dont l'homme, sont amenées à inhaler et qui présente, selon sa concentration, une certaine

Chapitre 4 – Biorémédiation de polluants organiques

1. *Généralités sur la bioremédiation*

La bioremédiation, c'est-à-dire l'emploi de procédés biologiques pour éliminer les polluants industriels qui contaminent le cycle biogéochimique des substances naturelles, est une option avantageuse pour diminuer la pression exercée sur l'environnement.

La bioremédiation consiste à utiliser des systèmes biologiques pour réduire le niveau de pollution présents dans l'air, l'eau ou le sol.

Ce sont des microorganismes ou des plantes qui sont normalement utilisés comme systèmes biologiques. Le plus souvent on choisit de mener

les opérations de bioremédiation en laissant faire les biodégradations à des microorganismes.

2. *Introduction à la phytorémediation*

La phytoremediation est définie comme l'utilisation de la capacité de certains végétaux à se développer en milieux contaminés, pour le traitement de sols, bues, sédiments, d'effluents liquides voire gazeux.

Donc la phytoremédiation est l'utilisation des plantes pour éliminer ou transformer les polluants en composés moins toxiques.

Elle repose sur la faculté des plantes à bloquer, extraire, accumuler, transformer ou détruire un polluant donné. Aujourd'hui plus de 800 espèces végétales susceptibles d'être actives par rapport à différents composés chimiques ont été référencées et reportées dans deux bases de données canadiennes (Phtorem© et Phytopet ©).

L'utilisation des plantes pour nettoyer les eaux contaminées par des polluants organiques et inorganiques est une technique vieille de plusieurs centaines d'années, alors que l'utilisation des plantes pour retirer les polluants organiques des sols contaminés est beaucoup plus récente.

Des observations ont montré que la disparition des polluants organiques était plus rapide sur les sols couverts de végétation que sur les sols nus. De plus, des études ont établi la capacité des plantes à absorber et métaboliser toute une gamme de polluants organiques néfastes pour l'environnement.

3. *Les techniques physico-chimiques de décontamination*

Les techniques de **traitement** des sols peuvent être classés par **familles** ou par types: 4 **traitement** ou **3 familles**:

4 types de traitement sont envisageables selon le type de pollution **:**

- In situ

Techniques appliquées directement dans le milieu naturel pollué (sans enlèvement du sol ou des sédiments contaminés, sans extraction des eaux contaminées). Le polluant est soit extrait et traité en surface, soit dégradé dans le sol, soit fixé à celui-ci. Les eaux souterraines pollués sont généralement traitées sur place.

- Hors site (ou ex situ)

Les déchets ou terres polluées sont excavés et évacués vers un centre de traitement ou d'élimination externe (incinération, traitement physico - chimiques, centre d'enfouissement technique: stockage et de déchets).

- Sur le site

Le sol pollué est extrait et traité sur le site même. Les terres et/ou les eaux polluées et excavées sont traitées sur le site au moyen d'installations spécifiques. Une fois traitée, la terre peut être remise en place ou évacuée.

- Le confinement (ou isolement)

Il s'agit de maintenir dans un espace donné et pendant une durée donnée une pollution susceptible d'affecter le sol ou les eaux. Les zones de confinement peuvent être en surface ou en couches profondes.

Les 3 familles sont:

- **Traitement physique:** Apport d'énergie par voie thermique, mécanique ou électrique. Le polluant est soit dégradé, soit évacué, soit immobilisé physiquement sur place (confiné, ou stabilisé - le polluant ne s'étend plus).
- **Traitement chimique:** Ajout d'un adjuvant ou Additif (action d'un solvant, d'un acide, etc.) pour enlever ou transformer le polluant (ex: oxydation, réduction, lavage par solvant etc.)
- **Traitement biologique:** Activité d'organismes vivants (bactéries, champignons, végétaux supérieurs) qui ont la capacité de dégrader ou d'absorber certains types de polluants (ex: biodégradation, phytoremédiation).

Choix d'une technique

Elle est fonction de nombreux critères: **Nature du polluant à traiter, nature du sol, place disponible sur le site, accessibilité du site, site en activité ou non, mesures de sécurité présentes sur le site, usage futur du site.**

a) Méthodes physiques par evacuation:

Extraction des terres contaminées de leur milieu afin de leur faire subir un traitement: exemple lavement

b) Méthodes physiques par piégeage de la pollution

- Des méthodes transitoires seulement.
- Elles ont pour but d'immobiliser les polluants sur place, en les confinant (enfermer dans un volume restreint) ou en les stabilisant.
- Ont l'avantage de ne pas altérer les propriétés de la terre et de ne pas modifier leur fertilité.

c) Méthodes chimiques

- Action d'un acide ou d'une électrolyse pour extraire ou transformer des polluants.
- Il existe des agents chimiques dits extractants, qui permettent la mobilisation et l'extraction des métaux.
- On peut aussi améliorer l'extraction de métaux en appliquant un gradient électrique (sols poreux)

d) Méthodes thermiques

- Faire porter le matériau pollué à haute température (four tournant, 400 à plus 1000 °C) pour détruire l'agent polluant, de l'extraire ou de l'immobiliser
- Ces méthodes sont surtout appliquées à la destruction de composés organiques: les hydrocarbures
- Le four tournant permet de traiter dans les meilleurs conditions des déchets industriels très variés du type déchets industriels spéciaux

e) Inconvénients des voies physiques et/ou chimiques

- Nécessitent du personnel spécialisé
- Équipements spécifiques.
- Ces procédés sont donc très coûteux,
- Ne peuvent s'appliquer qu'à de petites zones
- Ces méthodes ont un effet néfaste sur l'activité biologique et la fertilité des sols.
- La plupart de ces méthodes sont lourdes et très coûteuses, ce qui les réserve à des situations d'urgence ou transitoires

4. Les voies biologiques de décontamination des sites pollués

Les voies de décontamination biologiques utilisent le métabolisme et l'activité des organismes vivants et présentent un net avantage sur les méthodes précédentes. Parmi les méthodes biologique on cite: a) dégradation microbiologique, b) Biolixiviation, c) biosorption, d) biovolatilisation et e) phytoremédiation.

a) **Dégradation microbiologique :** Cette méthode utilise la capacité naturelle à dégrader des composés polluants que présentent certains microorganismes. Elle n'est toutefois pas applicable au cas de la pollution par des métaux. exemple de la dégradation des hydrocarbures par des microorganismes

b) **Biolixiviation :** Les microorganismes sont utilisés pour dissoudre les précipités de métaux afin d'en extraire les métaux : Au, U, Cu, etc.

c) **Biosorption :** La biosorption est un terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des métaux en présence de biomasse

d) **Biovolatilisation :** Transformations de certains polluants par les microorganismes peuvent faire apparaître des formes volatiles de ces polluants.

Exemple: le mercure lorsqu'il subit une réduction chimique.

Cette méthode présente l'avantage de diluer l'agent polluant puisqu'il passe dans l'atmosphère lorsqu'il est à l'état volatil, mais il faut prendre garde dans ce cas au fait que sa présence dans l'atmosphère ne soit pas plus dangereuse que sa présence dans le sol, même si sa concentration est plus faible (risque lié à l'inhalation).

e) **Phytoremédiation :** L'utilisation des plantes pour nettoyer les eaux contaminées par des polluants organiques et inorganiques.

Il existe différentes méthodes de phytoremédiation, qui utilisent toutes l'implantation d'un couvert végétal pour exporter (**phytoextraction**), stabiliser (**phytostabilisation**) ou volatiliser (**phytovolatisation**) les polluants d'un sol. Dans ce site, nous étudierons principalement la phytoextraction. Cette technique utilise des plantes capables de prélever des métaux toxiques et de les accumuler dans leurs parties aériennes. Ces plantes peuvent ensuite être récoltées et incinérées, et les cendres peuvent être recyclées en métallurgie ou stockées.

La phytoextraction peut aussi s'effectuer sur milieu liquide : on parle alors de rhizofiltration.

Enfin la phytoremédiation peut utiliser des plantes qui transforment les agents polluants présents dans le sol et les font passer sous une forme moins nocive : cette tecnique est appelée phytodégradation, et s'applique principalement au cas des hydrocarbures.

Chapitre 5- Phytoremédiation des métaux lourds

1. *Généralités sur les métaux lourds*

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn)

La liste des éléments les plus connus pour leurs effets toxiques et susceptibles de polluer les sols, est représentée dans le tableau suivant.

Tableau. Gamme des concentrations des polluants métalliques les plus répandus dans l'environnement

Eléments	Gamme des teneurs ($mg.kg^{-1}$)	Limite réglementaire ($mg.kg^{-1}$)
Plomb	1-6900	600
Cadmium	0.1- 345	100
Arsenic	0.1-102	20
Chrome	0.005-3950	100
Mercure	0.0001-1800	270
Cuivre	0.030-550	600
Zinc	0.150-5000	1500

La contamination par des métaux ou d'autres éléments traces engendre donc des risques pour les écosystèmes, l'homme pouvant être concerné:

- soit directement, par ingestion de l'eau ou de particules de sol
- soit indirectement, suite à une contamination de la chaîne alimentaire, par ingestion de végétaux ou d'animaux contaminés.

• 2. *Phytoextraction, Rhizofiltration et Phytostabilisation des métaux lourds*

a. Rhizofiltration

La rhizofiltration, correspond à l'utilisation des racines pour absorber et accumuler les polluants (métaux) des eaux polluées.

La rhizofiltration, il s'agit ici de filtrer l'eau à travers la masse racinaire pour en retirer les substances toxiques ou l'excès de nutriments ; les substances nocives sont adsorbées ou absorbées par les racines

b. Phytostabilisation (plantes à racines fibreuses et profondes).

Cette technique consiste à immobiliser les composés polluants en les liants chimiquement. Les plantes adsorbent les polluants du sol, de l'eau ou de l'air, les retenant localement (d'où l'utilisation du terme adsorption au lieu d'absorption) et réduisent leur biodisponibilité. Le processus est parfois rendu possible, ou amplifié et accéléré, par l'ajout de composés organiques ou minéraux, naturels ou artificiels. C'est une méthode efficace pour empêcher la dispersion des polluants dans les eaux de surface ou souterraines donc les plantes vont limiter l'érosion (action du vent

notamment) et immobiliser les polluants dans la zone racinaires en évitant en particulier leur migration vers les eaux de surface et souterraines.

c. Phytoextraction

La phytoextraction utilise des plantes capables de prélever les éléments traces toxiques et de les accumuler dans les parties aériennes qui seront ensuite récoltées puis incinérées.

Deux stratégies sont actuellement développées dans la phytoextraction. Il y a la phytoextraction assistée par des chélateurs de métaux. Cette méthode est désignée également par la phytoextraction induite (ou phytoextraction assistée) et d'autre part la phytoextraction continue.

i. Phytoextraction assistée

- La phytoextraction assistée se fait en présence de chélateurs.
- Des expériences réalisées ont montré que l'application d'un chélateur synthétique comme l'acide éthylènediaminetétraacétique EDTA aux sols stimulait l'absorption et l'accumulation du plomb dans la partie aérienne.

La **chélation** est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur (ou chélatant), et un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit chélaté

La stimulation de l'accumulation du métal est directement reliée à l'affinité du chélateur pour le métal et suggère que, pour obtenir une phytoextraction, un chélateur synthétique ayant une grande affinité pour le métal à extraire doit être utilisé.

Sur la base de cette information, un protocole pour la phytoextraction assistée par des chélateurs a été récemment proposé :

(i) le site contaminé est évalué et une étude préliminaire permet de déterminer la combinaison appropriée chélateur / plante,

(ii) le site est préparé et les plantes sont cultivées,

(iii) une fois que la production de biomasse est optimale, le chélateur approprié est appliqué,

(iv) après une période d'accumulation pouvant s'étendre sur une période allant de quelques jours à quelques semaines, la récolte est réalisée

Selon la saison et la fréquence des récoltes, le site peut être cultivé de nouveau pour d'autres phytoextractions. Les estimations suggèrent que les plantes peuvent extraire entre 180 et 530 kg ha-1 de plomb par an et que la dépollution d'un sol qui renferme plus de 2500 mg / Kg de plomb est possible sur une dizaine d'années.

La découverte de l'absorption assistée par des chélateurs chez les plantes est très récente. La phytoextraction assistée est basée sur deux principes : (i) augmenter la concentration du métal dans la solution du sol, (ii) augmenter l'absorption et le transport de ce métal vers la partie aérienne de la plante, qui est plus facile à récolter.

L'augmentation de la concentration du métal dans la solution du sol peut s'expliquer par la forte affinité du chélateur utilisé. Ce dernier peut se lier au métal et passer dans la solution du sol. Cependant, les mécanismes

impliqués dans l'absorption et la translocation, assistée par des chélateurs, ne sont pas encore connus

Les résultats suggèrent clairement que le Pb est transporté dans la plante sous la forme du complexe Pb-EDTA. La présence d'une teneur élevée en EDTA dans les tissus de la plante pourrait augmenter la concentration du plomb soluble par la formation du complexe Pb-EDTA et augmenter ainsi sa migration vers la partie aérienne où il s'accumule.

Cette migration vers la partie aérienne est assurée par le courant de la transpiration. Au niveau de la feuille, l'eau s'évapore et le complexe métal-chélateur se concentre (ou s'accumule).

ii. Phytoextraction continue

La phytoextraction continue se base sur des processus physiologiques particuliers qui permettent aux plantes d'accumuler les métaux durant toute la période de leur croissance.

La phytoextraction continue implique l'accumulation du métal dans la partie aérienne de la plante, et ceci durant tout son cycle de développement.

Le mode d'absorption des métaux est optimisé chez les plantes hyperaccumulatrices qui poussent sur des sols riches en métaux lourds et capables d'accumuler de grandes quantités de métaux dans leur partie aérienne où le taux de Zn, Ni, Mn est parfois supérieur à 1% de la matière sèche.

Contrairement à l'absorption assistée par des chélateurs, la phytoextraction continue est basée sur les capacités génétiques et physiologiques des plantes spécialisées dans l'absorption, la translocation et la tolérance des métaux.

Certains chercheurs ont utilisé le terme hyperaccumulateur pour décrire les plantes avec une teneur en Nickel supérieure à 1000 µg/g MS au niveau des feuilles, ce qui correspond à une valeur nettement plus élevée que celle rencontrée généralement chez les plantes voisines non accumulatrices.

Actuellement environ 400 espèces hyper accumulatrices ont été répertoriées et ce nombre est appelé à changer avec l'exploration de nouveaux sites contaminés

La majorité des plantes hyper accumulatrices présentent une faible production de biomasse et une croissance lente, tandis que les plantes à croissance rapide et produisant beaucoup de biomasse sont sensibles aux métaux lourds et les accumulent généralement au niveau des racines.

Pour pallier à ces inconvénients et développer avec succès une phytoextraction continue, deux stratégies sont actuellement envisageables. La première consiste à prospecter d'autres sites pollués avec pour objectif la découverte de plantes ayant une forte production de biomasse. La deuxième approche consiste à comprendre et exploiter les mécanismes impliqués dans la résistance, l'absorption et l'accumulation des métaux. Les données bibliographiques sur la nutrition minérale sont riches en informations concernant ces mécanismes. Ceci permet d'identifier des gènes utilisables pour la transformation par génie génétique des plantes sensibles à forte production de biomasse en plantes hyper accumulatrices.

La flore des sols riches en serpentine, une roche métamorphique riche en métaux, comprend un grand nombre de plantes contenant plus de 0.1% de Nickel. Ce taux peut atteindre 5% alors que chez les végétaux ordinaires ce métal devient toxique, dès 0.005 à 0.01%. L'hyperaccumulation du cadmium correspond à des teneurs supérieures à 0.01% de matière sèche reste un phénomène rare. *Thlaspi caerulescens* qui est un hyperaccumulateur de Zinc peut accumuler en même temps le Cadmium dans la partie aérienne avec une concentration de 1000 µg / g MS.

4. ***Phytovolatilisation du sélénium, mercure et l'arsenic***

Pour la phytovolatilisation les plantes sont utilisées pour extraire les polluants du milieu et les transformer en composés volatils qui seront, au final, rejetés dans l'atmosphère.

Donc la phytovolatilisation est l'utilisation de plantes pour extraire des composés toxiques et les transformer en composés volatiles non, ou moins, toxiques. Cas particulier de la phytoremédiation, la phytovolatilisation n'est possible que pour un très petit nombre de métaux. Le sélénium et le mercure (Hg) en font parti et la possibilité d'y inclure l'arsenic n'est pas à écarter

Des plantes ont naturellement l'aptitude d'absorber des contaminants. Puis, lors du métabolisme, les contaminants ou leurs dérivés sont associés dans des composés volatils qui sont libérés in fine dans l'atmosphère. Un exemple est le traitement des sites contaminés en Sélénium (Se).

Le sélénium est volatilisé par les plantes hyperaccumulatrices, comme par exemple *Astragalus racemosus*, sous la forme de diméthyldisélénite alors que chez la luzerne, une plante non accumulatrice de sélénium, cette volatilisation se fait sous forme de diméthylsélénite.

La volatilisation de l'arsenic sous forme de diméthylarsenite a été également proposée comme étant un mécanisme de résistance chez les algues marines. Les études réalisées chez les plantes montrent que cet élément est essentiellement accumulé dans les racines et qu'une très faible quantité est transportée vers la partie aérienne. Cependant, les plantes peuvent stimuler la biodégradation au niveau de la rhizosphère et contribuer indirectement à l'augmentation de la volatilisation de l'arsenic.

Le mercure issu des activités industrielles se trouve sous une forme ionique très toxique, [Hg(II)], qui peut être convertie par des bactéries anaérobies en méthylmercure (MeHg). Ces bactéries ont élaboré un système biologique de détoxification qui leur permet de coloniser des zones contaminées par le mercure ; elles convertissent le MeHg et Hg(II) en Hg(0) volatile et beaucoup moins toxique.

Des plantes transgéniques d'arabette de Thalius créées après incorporation des gènes de résistance au mercure issus d'une bactérie, pourraient être utilisées en **phytovolatilisation du mercure**

L'expression du gène bactérien merA chez Arabidopsis thaliana accroît la tolérance des plantes au mercure et à l'or. Ainsi des plantes *d'Arabidopsis thaliana* transformées par le gen merA pouvant exprimer une mercure réductase bactériennes sont devenues résistantes et peuvent extraire une grande quantité de mercure à partir des sols pollués, ce qui les rend apte à la phytoremédiation.

5. *Les Mécanismes de phytoaccumulation cellulaire: La phytotolérance*

Les mécanismes de la résistance aux métaux lourds et la phytotolérance :

a) La chélation: La chélation d'ions métalliques par des ligands spécifuqes de fort affinité diminue la concentration en ions métalliques libres pour la réduction de leur phytotoxicité.

- Deux classes majeures de peptides chélateurs des métaux lourds: les **metallothionéines** et les **phytochélatines.** Metallothioneines (MT) ont des propriétés de séquestration efficace des métaux lourds
- La toxicité des métaux lourds peut être diminué par séquestration avec des peptides liants les métaux lourds: **phytochelatins** ou leur précurseur (**glutathione** : **GSH**). Le cadmium (métal toxique potentiel) est détoxifié en se liant aux phytochelatins ou à leur précurseur, le glutathion (GSH)
- On a aussi la complexation de Ni par l'histidine pour rendre le métal inactif
- Precipiation des métaux lourds dans des vacuoles: Zn-phytate

b) Biotransformation: La toxicité de certains métaux tels que le chrome, le sélénium et l'arsenic peut être réduite par la réduction de l'élément et/ou par son incorporation à des composants organiques.

c) Mécanismes de réparation cellulaire: réparation de dégâts causés à la membrane plasmique par un système de réparation de la membrane ou système de résistance de la membrane à l'attaque des métaux.

Chapitre 6. Phytoremédiation des composés organiques

1. *Généralités sur les composés organiques*

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensemble d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimique,...), urbaines (transports, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

Les polluants organiques persistants (POP) comptent parmi les polluants les plus dangereux rejetés chaque année par l'homme dans l'environnement. Il s'agit de pesticides, de substances chimiques industrielles, ou de sous-produits involontaires des procédés industriels ou d'autres processus. Ils sont hautement toxiques, persistants et ont toute une série d'effets néfastes sur la santé humaine et animale, provoquant des maladies et des malformations congénitales. Les POP sont notamment à l'origine de lésions du système nerveux central et périphérique, de troubles des fonctions reproductives et de dérèglements du système immunitaire.

Si les POP sont utilisées depuis des décennies, on sait depuis peu qu'ils partagent toute une série de caractéristiques préoccupantes, notamment :
Ils sont persistants — Ils résistent à l'action de l'air, de l'eau et des sédiments.

Ils sont susceptibles de bioaccumulation — Ils s'accumulent dans les organismes vivants à des taux supérieures à ceux rencontrés dans le milieu environnant.

Ils peuvent être transportés sur de longues distances — Ils peuvent être retrouvés très loin du lieu d'émission, se déplaçant sous l'action de l'air,

de l'eau, des grands migrateurs, contaminant des zones situées à des milliers de kilomètres de leur sources d'émission.

La Convention de Stockholm est actuellement axée sur les 12 POP qui posent un problème immédiat, souvent baptisés « la sale douzaine ». Il s'agit de pesticides, de substances chimiques industrielles et de sous-produits involontaires de la fabrication. Les pesticides sont l'aldrine, le chlordane, le DDT, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, l'hexachlorobenzène (HCB), le mirex et le toxaphène ; les substances chimiques industrielles sont les polychlorobiphényles (PCB) et les HCB (qui font aussi partie des « pesticides ») ; et les sous-produits involontaires sont les dioxines et les furanes ainsi que les PCB et HCB. Les sous-produits involontaires résultent de la combustion et des procédés industriels, et figurent au nombre des substances carcinogènes les plus redoutables.

Ces composés chimiques de synthèse se retrouvent partout ; ils peuvent même traverser le placenta dans le ventre de la mère, exposant le fœtus au stade le plus critique de son développement. Tout récemment, en mai 2009, les parties à la Convention de Stockholm ont pris la décision historique d'ajouter dix nouvelles substances à la liste des POP visés : l'alpha-hexachlorocyclohexane et le bêta-hexachlorocyclohexane (sous-produits) ; le lindane et le chlordécone (pesticides) ; le tétra-et l'hexabromodiphényléther, l'hexabromobiphényle, le pentachlorobenzène, l'acide perfluorooctane sulfonique, et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle (produits chimiques).

2. *Phytotransformation ou phytodégradation des composés organiques*

Certaines plantes produisent des enzymes qui catalysent la dégradation des substances absorbées ou adsorbées (composés organiques, nitrate, phosphate); celles-ci sont transformées en substances moins toxiques ou non-toxiques par la métabolisation des contaminants dans les tissus des plantes ou par les organismes de la rhizosphère maintenue par la plante. La rhizosphère désigne le volume de sol soumis à l'influence de l'activité racinaire; un volume qui varie selon les plantes et la nature du sol.

La phytodégradation est l'accélération de la dégradation des composés organiques (hydrocarbures, pesticides, explosifs...) en présence de plantes. Cette dégradation peut avoir lieu soit hors de la plante, grâce à l'activité des micro-organismes présents dans l'environnement des racines (rhizosphère), soit dans la plante après absorption du composé puis dégradation dans les cellules. Cette technique est applicable par exemple pour : hydrocarbures, résidus de munitions et explosifs, solvants trichloréthylène TCE, herbicides, insecticides, pentachlorophenol (PCP), PAH et PCBs et autres polluants organiques toxiques déposés dans le sol et l'eau par l'industrie.

Les peupliers, qui réduisent les flux de polluants vers la nappe, stabilisent le sol et favorisent probablement la dégradation des polluants organiques dans leur rhizosphère voire dans leurs tissus (pesticides), sont très largement utilisés pour traiter des sols contaminés par des polluants organiques.

Par exemple, des HAP de haute masse moléculaire (4-5 cycles), fraîchement introduits dans les sols cultivés avec différentes graminées, sont dégradés plus rapidement qu'en sol nu.

Un autre indicateur de l'action de la plante est la réduction de la toxicité des terres contaminées, probablement liée à la réduction de la biodisponibilité des molécules toxiques dans la rhizosphère.

3. Phytorémediation ex-planta des composés organiques

Les plantes secrètent aussi des exsudats racinaires qui stimulent la biorémediation appelée ***phytodégradation ex-planta*** ou encore phytostimulation.

Phytostimulation : Stimulation de la flore du sol capable de dégrader les composés organiques.

Les composés qui peuvent être traités par phytostimulation sont :
Les composés très hydrophobes :

- PCBs (Polychlorinated Biphényls)
- HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques)

4. Phytorémediation du pentachloroéthylène (PCE) trichloroéthylène (TCE).

Il a été démontré qu'une part significative des composés organiques halogénés, comme le PCE (pentachloroéthylène) ou le TCE (Trichloréthylène), prélevés par des espèces ligneuses comme le saule, peuvent être « volatilisés » sous l'action de la transpiration.

Les peupliers ont pu enlever près de 97 % de TCE présent dans des eaux polluées, et ce, en deux ans.

Les chloroéthènes (PCE) peuvent également être phytodégradés grâce à l'action d'enzymes synthétisées par certaines plantes. Ainsi, le peuplier, en plus de la volatilisation, peut dégrader le TCE en trichloroéthanol et en acides trichloroacétique et dichloroacétique.

Enfin, les chloroéthènes (PCE) peuvent être éliminés par phytostimulation grâce à l'association de microorganismes et d'espèces végétales, les premiers possédant des capacités de biodégradation et les seconds stimulant leur développement. C'est le cas de la relation entre le blé et une souche de *Pseudomonas fluorescens* rhizosphérique capable de transformer le TCE par co-métabolisme aérobie.

Malgré ses nombreux avantages, tels que son faible coût et son aspect écologique (préservation de la faune et de la flore, régénération des milieux, etc), l'utilisation de la phytoremédiation pour la restauration des milieux contaminés par les chloroéthènes reste relativement marginale. En effet, elle présente un certain nombre d'inconvénients qui la rendent difficilement applicable. Le premier concerne la zone couverte par le système racinaire qui varie de quelques dizaines de centimètres pour les herbacées à quelques mètres de profondeur pour certains arbres. Or, en raison de leur accumulation au fond des aquifères et dans des zones difficiles d'accès, les chloroéthènes sont bien souvent hors d'atteinte du système racinaire.

5. Phytorémediation des hydrocarbures, des explosifs et des pesticides

Les plantes peuvent métaboliser de nombreuses molécules xénobiotiques toxiques dans leurs tissus : pesticides, hydrocarbures, composés halogénés. Mais elles peuvent aussi contribuer à la dégradation de ces composés organiques dans leur rhizosphère. Les composés halogénés qui ont la capacité à pénétrer dans la plante sont dégradés à la fois dans les tissus (phytoréduction, phytooxydation et assimilation) et dans la rhizosphère (phytoréduction) (figure ci-dessous).

La phytoremédiation permet de neutraliser la plupart des substances chimiques, qu'elles soient organiques (solvants halogénés, herbicides, explosifs, hydrocarbures aliphatiques, mono-aromatiques, polycycliques (HAP), PCBs), inorganiques (nitrates, phosphates, métaux) ou encore des isotopes radioactifs (238U, 137Cs, 90Sr).

Tout d'abord, ils peuvent être phytovolatilisés par plusieurs espèces végétales, le peuplier constituant l'un des meilleurs candidats. En effet, il dispose d'un système racinaire assez étendu, ce qui lui permet d'atteindre des nappes phréatiques plus profondes, mais il croit également rapidement et consomme de fortes quantités d'eau.

Cependant, d'autres arbres comme le cyprès, le tupelo, le pin ou des plantes comme la luzerne sont également susceptibles de réaliser ce processus.

6. *Les avantages de la phytoremédiation*

La phytoremédiation est une technique de dépollution intéressante parce qu'elle est :

- peu coûteuse (1000 fois moins cher que les méthodes d'excavation)
- facile à mettre en place et implante un couvert végétal
- permet l'élimination des métaux lourds, contaminants organiques (PCBs : Polychlorobiphényles, TCE : Trichloréthylène, TNT : trinitrotoluène, etc) et des déchets radioactifs

7. *Inconvénients de la phytoremédiation*

Cependant, la mise en place de cette technique est longue car les plantes utilisées ont souvent une croissance lente et souvent une faible biomasse et les capacités d'extraction et de dégradation de ces plantes sont limitées et leur résistance aux polluants est limitée aussi mais ces limites peuvent être repoussées par des manipulations génétiques.