

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
DE LA NATURE ET DE LA VIE
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

Madame ATTOUCH-BOURAS Salima

Spécialité : Sciences de l'environnement

Option: Ecologie végétale et environnement

Intitulée

Contribution à l'étude de phytoremédiation des sols pollués
par les ETM émis par le trafic routier par *Rosmarinus
officinalis.L* dans la ville de Sidi Bel Abbès
(ALGERIE OCCIDENTALE)

Soutenue publiquement le 09/11/2017.

Devant le jury composé de :

Président : Mme MAHROUG Samira (Maitre de conférences A) UDL. Sidi Bel Abbès

Examineurs : Mr HELLAL Benchabane (Professeur) Université Ibn Khaldoun. Tiaret

Mr KHAROUBI Omar (Professeur) Université Ahmed Ben Bella. Oran

Directeur de Thèse : Mr BENHASSAINI Hachemi (Professeur) UDL. Sidi Bel Abbès

2016/2017

Table des matières

1	Introduction Générale	12
I	CONSIDERATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	15
1	Pollution des sols d'origine routière.	17
1.1	Introduction.	17
1.2	Les principales sources de polluants en milieu routier et urbain	18
1.2.1	Les apports atmosphériques	18
1.2.2	Le ruissellement des chaussées	19
1.3	Les principaux métaux lourds émis par le trafic routier	20
1.4	Les dépôts des polluants	21
1.5	Dispersion des polluants aux abords des routes	22
1.6	La migration des polluants	22
1.7	L'infiltration des polluants dans le sol	23
1.8	Les facteurs influençant l'émission des polluants	24
1.8.1	Les facteurs liés au véhicule	25
1.8.2	Les facteurs liés aux conducteurs	27
1.8.3	Les facteurs liés aux conditions de circulation	27
1.8.4	Facteurs liés à la route	28
1.8.5	Les facteurs climatiques	28
1.9	Les principaux paramètres influant sur le transfert des polluants	28
1.9.1	La vitesse d'infiltration : conductivité hydraulique	29
1.9.2	La teneur en eau	29
1.9.3	Le pH	29
1.9.4	La teneur en matière organique	30
1.9.5	La teneur en argile	30
1.9.6	La granulométrie et la porosité	30
1.9.7	La capacité d'échanges cationiques	30

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
DE LA NATURE ET DE LA VIE
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

Madame ATTOUCH-BOURAS Salima

Spécialité : Sciences de l'environnement

Option: Ecologie végétale et environnement

Intitulée

Contribution à l'étude de phytoremédiation des sols pollués
par les ETM émis par le trafic routier par *Rosmarinus
officinalis.L* dans la ville de Sidi Bel Abbès
(ALGERIE OCCIDENTALE)

Soutenue publiquement le 09/11/2017.

Devant le jury composé de :

Président : Mme MAHROUG Samira (Maitre de conférences A) UDL. Sidi Bel Abbès

Examineurs : Mr HELLAL Benchabane (Professeur) Université Ibn Khaldoun. Tiaret

Mr KHAROUBI Omar (Professeur) Université Ahmed Ben Bella. Oran

Directeur de Thèse : Mr BENHASSAINI Hachemi (Professeur) UDL. Sidi Bel Abbès

2016/2017

1.9.8	La température	31
1.10	L'émission des métaux lourds par le trafic routier	31
2	Les Eléments Traces Métalliques dans le système sol-plante.	33
2.1	Introduction.	33
2.2	L'Omniprésence des ETM dans le sol	33
2.3	Comportement des ETM dans les sols	34
2.4	Particularités des ETM	34
2.5	Transfert des ETM aux plantes	35
2.6	La Biodisponibilité des ETM	37
2.7	Prélèvement des métaux lourds par les plantes	39
2.7.1	Prélèvement par les racines	39
2.7.2	Pénétration par les parties aériennes	39
2.8	Translocation des ETM	41
2.9	Les principaux ETM étudiés	41
2.9.1	Le Plomb (Pb)	41
2.9.2	Le Zinc (Zn)	48
2.9.3	Le Cuivre (Cu)	52
2.9.4	Le Cadmium (Cd)	55
3	La phytoremédiation	58
3.1	Introduction	58
3.2	La phytoremédiation in situ	59
3.3	La phytoremédiation ex situ	59
3.4	La phytoremédiation in vitro	60
3.5	Les techniques de phytoremédiation	60
3.5.1	La phytoremédiation par rétention des polluants dans le substrat	60
3.5.2	La phytoremédiation par extraction des polluants	63
3.6	L'Hyperaccumulation	67
3.7	Les avantages de la phytoremédiation	68
3.8	Les limites de la phytoremédiation	68
4	Les plantes utilisées dans la phytoremediation (Cas du Ro-	70
	marin)	
4.1	Définition	71
4.2	Position systématique	71
4.3	Noms vernaculaires	72
4.4	Morphologie et phénologie de l'espèce	73
4.4.1	Appareil végétatif	73

4.4.2	Appareil reproducteur :	74
4.5	Répartition, écologie et culture de l'espèce :	74
4.6	Utilisations	75
4.6.1	Historique	75
4.6.2	Utilisation en médecine traditionnelle	76
4.7	Le Romarin dans la phytoremediation	76
4.8	Bilan bibliographique	79

II ETUDE EXPERIMENTALE 81

1	Le site d'étude.	82
1.1	Situation géographique de la zone d'étude.	82
1.2	Caractéristiques topographiques	82
1.3	Caractéristiques climatiques	83
1.4	Caractéristiques hydriques superficielles et souterraines	84
1.5	Caractéristiques édaphiques	84
1.6	L'occupation des sols	85
1.7	Organisation de la ville de Sidi Bel Abbes	86
1.8	Réseau routier et voies de communications	86
1.8.1	Nombre de voies et hiérarchisation du réseau	87
1.9	Le trafic routier de la ville de Sidi Bel Abbes	88
2	Matériel et Méthodes	90
2.1	Principe et objectifs.	90
2.2	Approche adoptée	90
2.2.1	Installation des stations	90
2.2.2	Prélèvement des échantillons sol/plante	91
2.2.3	Traitement des échantillons sol/plante	92
2.2.4	Dosage des échantillons sol/plante en ETM (Pb, Zn, Cu, Cd)	93
2.3	Analyses statistiques	95
3	Résultats et Discussions	96
3.1	Teneurs en ETM pseudo-totaux dans le sol	96
3.2	Teneurs en ETM pseudo-totaux dans le Romarin	99
3.3	Evolution des teneurs en ETM dans le sol et dans le Romarin de T0 à T3	101
3.4	Caractéristiques physico-chimiques des sols	103

3.5	Comparaison entre les teneurs en polluants révélées par le Romarin lavé et le Romarin non lavé	104
3.6	Comparaison entre les teneurs en ETM dans le Romarin par rapport à la distance de la chaussée	106
3.7	Le rapport sol/plante	107
3.8	Calcul de la fraction biodisponible, risques et enjeu de phyto-remédiation	110
3.9	Bilan expérimental et Limites de la recherche	112

III	CONCLUSION GENERALE	116
------------	----------------------------	------------

IV	BIBLIOGRAPHIE GENERALE	120
-----------	-------------------------------	------------

V	ANNEXES	139
----------	----------------	------------

Table des figures

1.1	Principales voies de dispersion des polluants émis en milieu routier (Pagotto, 1999).	20
1.2	Mode de transfert des émissions polluantes vers les sols et les eaux souterraines (PAGOTTO, 1999).	24
2.1	Phytodisponibilité des ETM dans les sols (d'après Morel, 1996).	36
2.2	Répartition des métaux dans les sols selon leur phytodisponibilité (d'après Morel, 1997).	38
2.3	Trajet radial de leau et des solutés de la surface de la racine aux vaisseaux de Xylème via la voie symplasmique (rouge) ; passage au travers de la membrane plasmique des cellules de l'épiderme puis de cellules à cellules par des pores de la paroi pecto-cellulosique, les plasmodesmes, ou la voie apoplasmique (bleu) passant dans les parois pecto-cellulosiques et les espaces intercellulaires. (Touraine, 2000).	40
2.4	Schéma descriptif de la translocation, (Briat et Lebrun, 1999).	42
3.1	Mécanismes de phytoremédiation. (Chris, 2010).	66
4.1	Habitus de <i>Rosmarinus officinalis</i> . L (cliché Bouras, 2014) . .	72
4.2	Polymorphisme foliaire de <i>Rosmarinus officinalis</i> . (Mostefai, 2012)	73
4.3	Fleurs du romarin (Mostefai, 2012)	74
1.1	Situation géographique de la ville de Sidi Bel Abbès. (Google Map, 2016)	83
1.2	Diagramme climatique de Sidi Bel Abbès (https://fr.climate-data.org/location/3690/) Consulter Avril 2016.	84

2.1	: Schéma des plantations de <i>Rosmarinus officinalis</i> et organisation des stations expérimentales.	91
3.1	: Evolution des concentrations des ETM (Pb, Zn, Cd, Cu) en ppm, dans le sol et dans la plante de T0 à T3	102

Liste des tableaux

1.1	Ordre de grandeur de concentration en polluants et de la charge annuelle transportée par les eaux de ruissellement (Paggotto, 1999)	19
1.2	Principales sources d'ETM engendrées par les véhicules et les voies de circulation (SETRA 2004).	32
1.1	Total des moyens motorisés par cordon en heure de pointe (BETUR, 2011)	88
1.2	Pourcentage des types de véhicules recensés en heure de pointe (BETUR, 2011)	89
3.1	Concentrations moyennes en ETM (Ppm) dans les sols au T0	96
3.2	Concentrations totales (ppm) en éléments traces dans les sols (France), Gammes de valeurs ordinaires et d'anomalies naturelles (Gombert et al, 2005)	97
3.3	Facteurs de contamination moyens pour les métaux étudiés sur les stations expérimentales calculés en fonction de la concentration de ST (site référence), et valeur du PLI (indice de charge polluante)	99
3.4	Evolution des concentrations en ETM dans les parties aériennes du Romarin (ppm)	100
3.5	Résultats des analyses Physico-chimiques des sols	103
3.6	statistiques descriptives de comparaison entre les concentrations révélées par le Romarin lavé à celles du Romarin non lavé	105
3.7	statistiques descriptives de comparaison entre les valeurs en ETM dans la plante à 1 m et 6m de la chaussée	106
3.8	Résultats des calculs des coefficients de corrélations, rapport Sol/plante	108

3.9 Résultats des calculs des facteurs de bioconcentration (FBC)
des ETM étudiés dans les stations expérimentales. 110

Liste des abréviations

Sigles	Significations
2R	deux roues
$\mu\text{g/l}$	microgramme par litre
μm	Micro mètre
A%	pourcentage d'argile
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
Cd	Cadmium
CE	Communeauté Européenne
CEC	Capacité d'échange de cations
CO	Monoxyde de carbone
CO2	Dioxyde de carbone
Cu	Cuivre
COV	Composé organique volatils
CW	Chemins Willaya
DI	Degrés de liberté
EDTA	acide éthylène-diamine-tétra-acétique
ETM	Eléments traces métalliques
ETMM	Eléments traces métalliques et métalloïdes
FBC	Facteur de bioconcentration
FC	facteur de contamination
$\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$	gramme par hectare par an
g/Km/an	gramme par kilo mètre par an
GNV	Gaz naturel pour véhicule
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Sigles	Significations
HCLO4	Acide perchlorique
HF	Acide fluorhydrique
HNO3	Acide nitrique
ICP-AES	Plasma à Couplage Inductif couplé à la Spectrométrie d'Emission Atomique
Kg	Kilo gramme
Kg.ha⁻¹.an⁻¹	Kilo gramme par hectare par an
mg.g⁻¹	Milligramme par gramme
Mg/l	milli gramme par litre
mol/L	mol par litre
MMT	Méthylcyclopentadienyl manganèse tricarbonyl
N2 O	Protoxyde d'azote
NOx	Oxydes d'azote
ONS	Organisation Nationale des Statistiques
Pb	Plomb
pH	Potentiel hydrique
PL	poids lourds
PLI	Pollution Load Index
Pos	plan d'occupation des sols
Ppm	Partie par million
RN	Route nationale
SBA	Sidi Bel Abbes
SR	semi-remorque
T	temps d'échantillonnage
URBAT	urbanisme et aménagement des territoires
UV	Ultra-violets
VP	Véhicule particulier
VU	Véhicule utilitaire
Zn	Zinc

Chapitre 1

Introduction Générale

LE sol est un compartiment complexe, un carrefour multifonctionnel, en relation avec la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère. Il est le résultat de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie et des échanges d'énergie qui s'y manifestent. (Gobat et al, 1998, Lozet et Mathieu, 1997)

Le sol est une ressource fragile, et la nécessité de le protéger a incité la Commission européenne à dresser la liste des huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. Celles-ci concernent, par gravité décroissante : l'érosion, la diminution des concentrations en matières organiques, la contamination diffuse et locale, la salinisation, la diminution de la biodiversité, le tassement, l'imperméabilisation et les inondations et glissements de terrain. (Doran et al; 1999)

La pollution d'origine routière, liée aux émissions du moteur à l'échappement, à l'usure des véhicules, de la chaussée et des équipements de la route, constitue une pollution chronique qui affecte directement l'environnement de proximité via les eaux de ruissellement et les dépôts atmosphériques secs et humides. Les milieux impactés sont les hydrosystèmes superficiels et/ou souterrains, l'atmosphère, les sols et les végétaux qu'ils supportent. Les recherches menées depuis les années 80 ont permis d'établir un bilan environnemental de cette pollution de proximité. (Branchu et al, 2013)

Or, les sols ne sont pas le piège final pour ces éléments parce que lorsque des changements dans les conditions physico-chimiques de l'environnement se produisent, le plomb peut être remobilisés par divers mécanismes résultant dans sa migration vers les eaux souterraines, contamination de l'eau res-

source ou d'assimilation par les plantes. (Doelman et al, 1979)

Cependant, la teneur d'un sol en métaux lourds est une donnée relativement accessoire si ce n'est pour déterminer le danger global (concentration maximale mobilisable).

L'important est de déterminer la fraction biodisponible, c'est-à-dire la partie accessible au végétal ou à la mobilisation vers les ressources en eau. La biodisponibilité est l'aptitude d'un élément trace à être transférée aux plantes, cependant, ces dernières réagissent de façon différente selon les variétés. Certaines sont peu ou pas tolérantes et meurent au contact des métaux lourds.

D'autres ont des réactions de défense, et freinent l'absorption en sécrétant des acides qui vont augmenter le pH et par conséquent réduire la mobilité des éléments traces. D'autres enfin, sont tolérantes aux métaux, et même les accumulent, les concentrent. Ces plantes sont dites "hyperaccumulatrices" et "métallophiles". (Affholder, 2013) Actuellement, de plus en plus d'études sont menées sur la réhabilitation des sols contaminés par des métaux lourds. La capacité de certaines plantes à tolérer ou même à accumuler des métaux a ouvert de nouveaux domaines de la recherche sur le traitement des sols portant sur la phytoremédiation, celle-ci, à la fois efficace et à faible coût. Il s'agit d'une nouvelle technologie utilisée dans la dernière décennie pour la décontamination des sols pollués, des eaux souterraines et des eaux usées. Il est défini comme l'utilisation de plantes vertes (y compris les graminées, herbacées et ligneuses) capacité à éliminer, contenir ou rendre inoffensifs les contaminants environnementaux, tels que les métaux lourds, oligo-éléments, des composés organiques et des composés radioactifs présents dans le sol ou l'eau.

Dans ce sens, quelques études se sont intéressées au Romarin ; *Rosmarinus officinalis*, notamment celles de Testiati, (2012) et Affholder (2013), portant sur sa capacité d'accumulation des ETMM ainsi que les phénomènes impliqués dans sa tolérance aussi bien au niveau rhizosphérique qu'au niveau cellulaire. Les résultats obtenus ont prouvé que le romarin n'était pas une espèce hyperaccumulatrice mais que son accumulation des ETM dans sa partie souterraine n'était pas négligeable, et sa faible translocation des éléments absorbés, étant une espèce comestible, prisée dans la cuisine méditerranéenne et en phytothérapie pour ses propriétés aromatiques et médicinales.

L'idée reçue par ces deux dernières études ont fait que le Romarin soit un bon candidat pour un essai de phytoremediation des sols de la ville de Sidi bel Abbes, potentiellement en danger de pollution aux ETM émis par le trafic routier.

Ainsi, notre étude se propose de déterminer l'ampleur et l'étendue de

la contamination diffuse en ETM liée au trafic routier au niveau des sols agricoles avoisinant la chaussée et le risque de transfert à un segment de la chaîne trophique, mais aussi, d'élucider les capacités d'accumulation des ETM par le romarin, et d'estimer ainsi son potentiel phytoremediateur .

Ce modeste manuscrit s'organise comme suite :

Dans une première partie, des considérations bibliographiques sont établies, sans étalement, car nous nous sommes limités aux travaux dont l'objectif était semblable au notre, à savoir :

- ◇ La pollution des sols d'origine routière.
- ◇ Les éléments traces métalliques dans le système sol-plante.
- ◇ La phytoremediation
- ◇ Les plantes utilisées en phytoremediation, cas du *Rosmarinus officinalis*

Une deuxième partie, nommée; synthèse expérimentale a été rédigée en détail, englobant les informations nécessaires sur le site d'étude, l'approche adoptées et les résultats obtenus et ce comme suit :

- ◇ La zone d'étude ; ville de Sidi bel abbes.
- ◇ Matériels et méthodes ; installation, échantillonnage, traitements.
- ◇ Résultats et discussions.

Dans ce derniers point, nous avons présentés les résultats obtenus en dosages en éléments traces métalliques étudiés ; Pb, Zn, Cu et Cd, dans le sol et dans les parties aériennes du Romarin à différents temps d'échantillonnages, leur évolution ; leur rapport avec les paramètres physico-chimiques (A%, CEC et pH), et ainsi les résultats révélés après traitements statistiques au logiciel R. Ces derniers sont ensuite discutés en les comparant aux études effectuées précédemment.

Enfin, nous avons développé une conclusion qui synthétisera les principaux résultats et leurs enjeux scientifiques et vitaux, la nécessité du recours à la phytoremediation et l'importance du choix de l'espèce, et les perspectives de futures études.

Première partie

**CONSIDERATIONS
BIBLIOGRAPHIQUES**

Introduction

Le sol est un compartiment complexe, un carrefour multifonctionnel, en relation avec lithosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère. Il est le résultat de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie et des échanges d'énergie qui s'y manifestent. (J. Gobat, et al ; 1998, J. Lozet et C. Mathieu ; 1997)

Le sol est une entité vivante et dynamique, qui est nécessaire au fonctionnement des écosystèmes terrestres. La notion de sol vivant n'apparaît pas discutable, si l'on considère que le nombre d'organismes présents dans une cuillère à café (10g) de sol fertile peut excéder 9 milliards, et est supérieur au nombre d'êtres humains présents sur la planète (J. Doran et al ; 1999). Le sol est une ressource considérée comme non renouvelable, car sa vitesse de formation est habituellement comprise entre 100 et 400 an.cm⁻¹, et donc, à la différence de l'eau, le renouvellement du sol n'est pas visible à échelle de temps humaine.

Le sol est une ressource fragile, et la nécessité de le protéger a incité la Commission européenne à dresser la liste des huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. Celles-ci concernent, par gravité décroissante : l'érosion, la diminution des concentrations en matières organiques, la contamination diffuse et locale, la salinisation, la diminution de la biodiversité, le tassement, l'imperméabilisation et les inondations et glissements de terrain.

La pollution et plus particulièrement celle de nature diffuse, représente une problématique importante, que nous avons choisi de développer dans ce travail. Les conséquences d'une pollution peu intense mais chronique et généralisée ne sont pas bien connues. Les effets des contaminants métalliques sur le fonctionnement biologique du sol seront donc étudiés et mis en relation avec leur dynamique et leur disponibilité dans les terres agricoles.

Chapitre 1

Pollution des sols d'origine routière.

1.1 Introduction.

LA pollution des milieux par les ETMM s'est dramatiquement accélérée depuis le début de la révolution industrielle. Les principales sources de pollution en ETMM sont la combustion du pétrole, les exploitations minières et les fonderies de minerai métallifère, les déchets ménagers les engrais, les pesticides et les eaux usées (Memon et Schroder, 2009).

Les transports routiers constituent un des secteurs économiques émetteurs de pollution s'ajoutant à l'industrie qui en est de loin la principale source. La mobilité des marchandises et des personnes a connu une forte progression au cours des deux dernières décennies. La circulation automobile s'est peu à peu transformée en une véritable préoccupation de notre société, ce qui a agrandi la part du transport routier dans les émissions polluantes. Au départ centrées essentiellement sur les risques sanitaires liés aux rejets des véhicules et sur le bruit provoqué par le trafic, cette préoccupation s'est peu à peu élargie pour englober aujourd'hui quasiment tous les éléments de notre environnement (risque pour la santé, nuisances sonores, dégradation visuelle des paysages par les routes, rejets et accumulation dans la nature d'éléments dangereux pour les écosystèmes eux-mêmes mais aussi pour l'homme via leur introduction dans la chaîne alimentaire, la contamination des eaux, les modifications de l'atmosphère à l'échelle de la planète, etc.).(OCDE, 1997)

Le développement des transports est devenu une source importante de pollution de l'environnement (Pateiro-Moure M et al, 2010).

1.2 Les principales sources de polluants en milieu routier et urbain

La liste des polluants atmosphériques d'origine automobile est longue : parmi les polluants présents à l'état de gaz, on trouve les oxydes de carbones (CO et CO₂), les oxydes d'azote (NO et NO₂ regroupés sous l'appellation NO_x), les Composés Organiques Volatils (COV), parmi lesquels les hydrocarbures (HC), le dioxyde de soufre (SO₂) et les métaux lourds pour ne citer que les plus "communs". L'ozone troposphérique est un cas à part puisqu'il n'est pas directement issu des véhicules, mais est créé essentiellement à partir de NO_x et des COV sous l'influence du rayonnement solaire. Enfin, une partie de la pollution se trouve sous forme particulaire. Diverses substances peuvent s'adsorber sur les particules : des hydrocarbures, notamment les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), dont certains sont cancérigènes, des métaux lourds, etc. (Pagotto, 1999)

Notons qu'un certain nombre de ces "polluants" sont des composés chimiques présents à l'état naturel (la question sera abordée plus loin) et sont indispensables au maintien de la vie sur terre. Ainsi, c'est plus l'augmentation de leur teneur que leur présence dans l'air qui pose problème. Cet aspect apparaît clairement dans la définition de la pollution donnée par le

Conseil de l'Europe (Février 1967) selon laquelle "il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans les proportions de ses composants est susceptible (compte tenu des connaissances scientifiques du moment) de provoquer un effet nocif, de créer une nuisance ou un gêne" (Pagotto, 1999). La Loi sur l'Air introduit quant à elle l'intervention humaine, tout à fait absente dans la définition du Conseil de l'Europe. Les sources principales de la pollution des sols à proximité des infrastructures routières sont les apports d'origines atmosphériques (dépôts secs et poussières précipitées par les pluies) et le ruissellement provenant des chaussées.

1.2.1 Les apports atmosphériques

Parmi l'ensemble des polluants atmosphériques rejetés par la circulation automobile (dioxyde de soufre, oxydes d'azote, ozone, oxyde de carbone, plomb, composés organiques volatils, etc.), les particules en suspension, libérées notamment par les véhicules diesels, peuvent représenter une part importante de la pollution des sols (CETE, 2004). Ces particules fines retombent sur les sols déposés par les vents (en période de temps sec) ou se forment retombées humides précipitées par les pluies (Figure 1). Outre les

particules, les apports humides contiennent alors une part de gaz dissous. La pollution des retombées atmosphériques sèches dépend essentiellement, en milieu routier, du type d'occupation des sols.

Celle des retombées humides correspond au lessivage de l'atmosphère par les eaux météorites et concerne des teneurs en polluants variables ; les différences observées d'un site à l'autre sont souvent dues aux sources locales de pollution, à la topographie du site, aux conditions météorologiques et aux techniques d'échantillonnage et d'analyse (Durand ,2003 ; Pagotto, 1999). Le retour au sol des éléments émis ne se limite pas aux milieux routiers. Les vents propagent et diluent ce type de pollution sur des zones vastes et parfois très éloignées. Seules les particules les plus lourdes séjournant peu de temps dans l'air et se déposent sur le sol au voisinage de leur lieu d'émission. C'est le cas de certaines particules des gaz d'échappement (moteurs diesel notamment) (Durand, 2003).

1.2.2 Le ruissellement des chaussées

Par temps de pluie, les particules solides et autres polluants accumulés sur les voiries urbaines et les chaussées routières sont acheminées pour partie vers les bas-côtés. L'action des précipitations sur les revêtements débute par une période de mouillage au cours de laquelle il y a dissolution partielle des polluants solubles des dépôts de temps sec. Puis le ruissellement commence, entraînant une fraction des métalliques et hydrocarbures, sont ainsi véhiculés par les eaux de ruissellement de chaussées les sols avoisinants (1.1). (Pagotto, 1999).

TABLE 1.1 – Ordre de grandeur de concentration en polluants et de la charge annuelle transportée par les eaux de ruissellement (Pagotto, 1999)

		Eléments traces métalliques				
		Hydrocarbures ¹	Zn	Pb	Cu	Cd
Concentration		Mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
			0.3 - 7.8	60 -1400	15-400	6-140
Charge annuelle		Kg	$g.ha^{-1}.an^{-1}$	$g.ha^{-1}.an^{-1}$	$g.ha^{-1}.an^{-1}$	$g.ha^{-1}.an^{-1}$
		0.5 - 65	0.1 - 2.9	0.2 - 1.3	0.02 - 0.6	0.004 - 0.4

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux de ruissellement de chaussées varient d'un site à l'autre en fonction de l'intensité du trafic routier, des caractéristiques de la chaussée (état d'usure, entretien), de son mode d'utilisation, de l'environnement et des caractéristiques de la pluie. Le zinc et le plomb sont les deux métaux dominants (Durand ,2003).

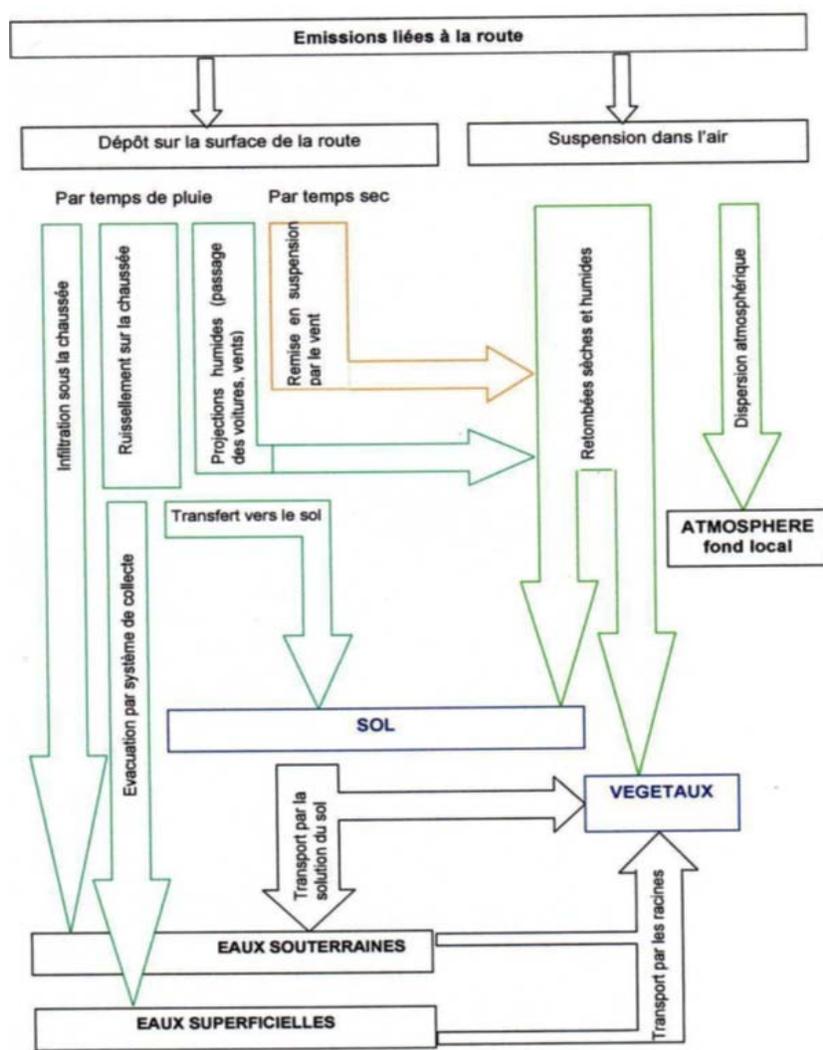


FIGURE 1.1 – Principales voies de dispersion des polluants émis en milieu routier (Pagotto, 1999).

1.3 Les principaux métaux lourds émis par le trafic routier

- ◇ **Le plomb** : élément très toxique, issue de la combustion des carburants contenant au plomb tétraéthyl et /ou du plomb tétraméthyl, il provient également, à un moindre degré, des substances anti-usure des

lubrifiants (Malbreil, 1997), cette pollution est vouée à disparaître avec le renouvellement du parc automobile.

- ◇ **Le manganèse** : issu des carburants contenant du MMT (méthyle cyclopentadienyl manganèse tricarbonyl) substitut antidétonant du plomb. Ce composé entraîne des risques de bouchage des supports catalytiques (Degobert, 1992). Il est émis du fait de l'usure de certaines pièces mécaniques (Parmentier et Garrec, 1994).
- ◇ **Le zinc et Cadmium** : produits par l'usure des pièces mécaniques, galvanisées, des pneumatiques et des lubrifiants, ils sont issus également de la dégradation des glissières de sécurité (Malbreil, 1997). Le Zinc et Cadmium sont souvent associés car le cadmium est l'impureté associée au Zinc. (Degobert, 1992).
- ◇ **Le cuivre** : dont la principale source c'est les freins. (Deletraz, 1998).
- ◇ **Autres métaux** : Magnésium, aluminium, fer, chrome, (usure des roches et des sols), molybdène (lubrifiant) ; baryum, cobalt (huiles de graissage), sélénium (lubrifiant, plaquettes de frein) ; arsenic, (garnitures de frein, disques d'embrayage, transmission automatique, etc.) (Parmentier et Garrec, 1994).

1.4 Les dépôts des polluants

Les dépôts de polluants gazeux et particuliers présents dans l'atmosphère se réalisent selon divers processus.

- ♠ **La déposition sèche** : Correspond aux retombées au sol des particules, en l'absence de précipitation. Ces dépôts se produisent sous l'effet conjugué de la diffusion, de la gravité et de l'interception des polluants par le sol et la végétation (Malbreil, 1997).
- ♠ **La déposition humide** : Correspond aux retombées au sol des particules par les précipitations. Ces dépôts résultent de la solubilisation des polluants au sein de gouttelettes formées autour de fines particules, ou de l'entraînement mécanique, au cours d'évènements pluvieux. Les précipitations permettent donc le lavage de l'atmosphère (Malbreil, 1997).
- ♠ **La sédimentation** : Désigne le dépôt des particules les plus grosses (diamètre $\geq 50-100 \mu\text{m}$) sous leur propre poids (force gravitaire) (Setra-Mazoue, 1994).

- ♠ **L'enlèvement sec :** " Dry removal " désigne un processus de coagulation et d'agglomération de fines particules sur d'autres particules, plus grosses (Setra- Mazoue, 1994).
- ♠ **L'enlèvement humide :** " Wyremoval " correspond à l'absorption de gaz et d'aérosols par les microgouttelettes des nuages et du brouillard. Les enlèvements (sec et humide) entraînent la concentration des polluants dans l'air et concourent ainsi à diminuer les teneurs. Le dépôt peut se faire par interception : flux d'air plus ou moins humide frôlant la végétation qui capte alors les polluants (Setra- Mazoue, 1994).

1.5 Dispersion des polluants aux abords des routes

La dispersion des polluants d'origine automobile est régie par de nombreux facteurs, dont ; la quantité du polluant dispersé aux abords de la route et bien sûr en fonction du trafic et du parc automobile (nombre de véhicules par jour, de motorisation ; vitesse, etc.), cette quantité varie donc dans le temps selon les pointes du trafic qu'on observe généralement à l'échelle journalière, hebdomadaire et/ou annuelle. (Ward, 1990)

La dispersion des polluants émis varie aussi selon la structure du site (vallée, route en déblai, pente, etc.). Et surtout selon la météorologie : la structure verticale de l'atmosphère détermine la température des couches d'air qui peuvent parfois être très défavorables à la dispersion des polluants. C'est le cas lors des inversions thermiques. La structure horizontale de l'atmosphère conditionne la direction et la force du vent. La force du vent joue un rôle essentiel dans la dispersion des substances chimiques. La direction des vents dominants, surtout lorsqu'elle est perpendiculaire à la route crée une contamination différentielle des deux côtés de la route (Ward, 1990).

L'influence de la météorologie s'exprime également par le biais des précipitations : ces dernières rabattent au sol les substances polluantes ou non en suspension dans l'atmosphère ; elles constituent les dépôts humides. Enfin, les polluants ne dispersent pas tous d'une manière homogène. Leur dispersion est fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques : gaz ou particule, densité, poids, capacité à s'infiltrer dans le sol, etc.

1.6 La migration des polluants

La pollution des eaux de ruissellement pluviales en milieu urbain ou routier avait déjà été observée à la fin du 19^{ème} siècle, notamment par

Durant-Claye (Chocat *et al.*, 1997). Les spécialistes s'accordent depuis sur la présence, dans ces eaux, de métaux lourds, produits azotés, phosphates, hydrocarbures et autres produits chimiques. Les eaux de ruissellement peuvent donc avoir un effet dommageable, aussi bien sur l'homme (par la contamination des sols et nappes souterraines qui servent à l'alimentation en eau potable, ou de la chaîne alimentaire), que sur son environnement (c'est-à-dire sur la faune et la flore qui subissent la pollution des sols, des nappes, des cours d'eau). (Chocat *et al.*, 1997)

1.7 L'infiltration des polluants dans le sol

L'infiltration est le nom donné au processus d'entrée de l'eau dans le sol à travers sa surface et verticalement, vers le bas. Le processus d'infiltration dépend, de l'alimentation en eau de la surface (précipitations et ruissellement), des conditions humidité du milieu qui reçoit l'eau et de ses caractéristiques hydrodynamiques.

Dans la littérature, il apparaît que l'infiltration est un processus non linéaire, avec une forte variabilité dans le temps et dans l'espace. Le processus d'infiltration n'est pas bien connu ni à l'échelle de la parcelle ni à celle d'un événement pluvieux (Berthier, 1998). C'est un mécanisme relativement complexe qui, d'après (Hillel, 1988) peut être contrôlé selon deux modes, dépendants du rapport entre l'alimentation de surface et l'infiltrabilité du sol, (L'infiltrabilité d'un sol étant définie comme le flux adsorbé à un temps t donné par le sol à travers sa surface maintenue à la pression atmosphérique). Tant que l'alimentation reste inférieure à l'infiltrabilité du sol, l'eau s'infiltrera aussi vite qu'elle est fournie et l'infiltration est égale à l'alimentation. Le flux d'alimentation détermine complètement le flux infiltré, et le processus est dit " contrôlé par l'atmosphère ". Dès que l'alimentation dépasse l'infiltrabilité du sol, la saturation de la surface naturelle apparaît. En négligeant la hauteur d'eau stockée en surface, l'infiltration est égale à l'infiltrabilité. Le flux infiltré est alors lié à la seule capacité du sol à absorber l'eau en surface et le processus est dit " contrôlé par le sol " (Berthier, 1999).

En milieu saturé, dans une colonne horizontale, le régime d'infiltration tend à devenir nul, alors qu'au cours d'un écoulement vers le bas dans une colonne verticale, le régime d'infiltration se stabilise à un régime permanent dû à la gravité, qui est pratiquement égal à la conductivité hydraulique saturée du profil si celui-ci est homogène et de structure stable (Hillel, 1988). La capacité du sol à absorber l'eau fournie en surface est l'une de ses propriétés physiques importante. Elle dépend du temps écoulé depuis

le début de la pluie, de la teneur en eau initiale, de la conductivité hydraulique, de l'état du sol en surface (texture, porosité) et également de la présence de couches retardatrices dans le profil. Les couches retardatrices sont des couches ayant une structure différente de la couche supérieure qui peut retarder l'écoulement de l'eau (Hillel, 1988). L'infiltration des eaux météoriques qui contiennent de nombreux polluants, à des concentrations pouvant être très faibles, peut être dommageable pour la qualité du sol et des eaux souterraines par l'importance des volumes qu'elle représente. Les risques d'altération de la qualité des eaux souterraines par infiltration d'eaux pluviales dépendent du transfert des polluants au travers les couches pédogéologiques des sols. Différents mécanismes auto-épurgateurs interviennent lors de l'infiltration des eaux de ruissellement dans le sol (Le Roch, 1991).

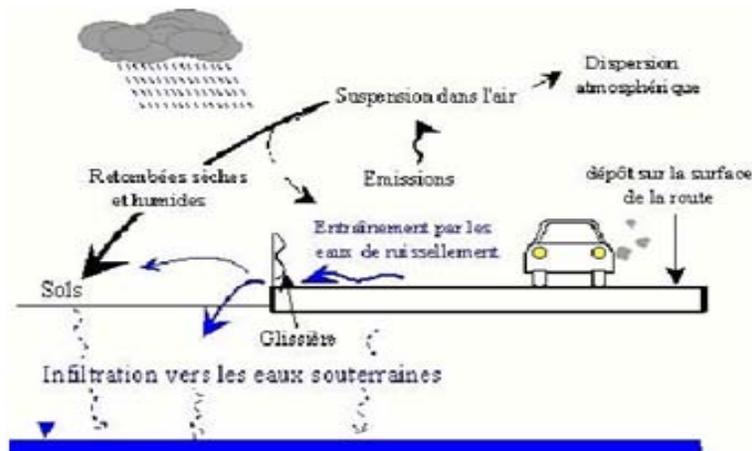


FIGURE 1.2 – Mode de transfert des émissions polluantes vers les sols et les eaux souterraines (PAGOTTO, 1999).

1.8 Les facteurs influençant l'émission des polluants

L'émission des polluants dépend du véhicule, de son type, du conducteur et de sa façon de conduire, des conditions de circulation, de la route et des facteurs climatiques. Les quantités des polluants rejetés par chaque véhicule sont appelées " émissions unitaires ", ces émissions sont la résultante de la superposition de toute une série de variables.

1.8.1 Les facteurs liés au véhicule

Les caractéristiques du véhicule ont une grande influence sur les émissions unitaires, et ce comme suit :

A. Type du véhicule :

il existe des classifications très détaillées des divers véhicules (notamment pour les poids lourds), mais on peut distinguer les catégories suivantes :

- véhicules particuliers (VP)
- véhicules utilitaires (VU)
- poids lourds (PL)
- deux roues.

Bien entendu, plus les véhicules sont lourds, plus les besoins énergétiques sont élevés, plus la consommation de carburant augmente et plus les émissions sont importantes. On note également le rôle de la cylindrée des véhicules pour certains polluants ; (INRETS, 1990). L'émission de polluants de certaines deux roues (ou trois roues) de petite cylindrée peut atteindre un niveau plus élevé que celui des voitures (CO, HC+NO_x). (ACADEMIE DES SCIENCES, 1996)

B. Les variations entre les carburants et les diverses technologies :

- **Les carburants** : Etant donné leur très faible part dans le parc des véhicules en circulation, nous ne nous attarderons pas sur les carburants des substitutions ou carburants alternatifs : GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), GNV (Gaz Naturel pour Véhicules), gaz " de récupération ", carburants " Verts ", de biomasse "biocarburants ", électricité, autres carburants (hydrogène, essences de synthèse) (BIRRAUX, 1995). Ces carburants font partie des mesures possibles pour réduire la pollution automobile.
- **Comparaison moteur à essence / moteur diesel et systèmes de dépollution associés** : Les véhicules à essence et les véhicules diesel rejettent à peu près les mêmes polluants, mais dans des proportions différentes : les véhicules diesel légers émettent nettement moins de polluants gazeux primaires que les véhicules à essence, particulièrement pour le CO, les HC et, à froid, pour les HAP. La pollution du diesel est d'une autre nature particule, NO_x, et pollution

acide soufrée car les normes sont moins contraignantes pour le gazole que pour l'essence. (ACADEMIE DES SCIENCES, 1996) Selon la SOCIETE FRANÇAISE DE SANTE PUBLIQUE (1996), Sur les véhicules à essence, l'utilisation d'un pot catalytique permet de réduire les émissions de certains polluants, notamment avec les pots catalytiques 3 voies montés sur les véhicules récents Il faut cependant savoir que :

1. Le pot catalytique entraîne une surconsommation de 5% environ
2. Le pot catalytique ne fonctionne efficacement que lorsque le moteur est chaud or ; et c'est vrai surtout en ville où les trajets sont courts.

Pour faire face à ce problème, certains véhicules récents sont équipés d'un "petit catalyseur" annexe, dit " catalyseur allumette ", placé en sortie du moteur et qui monte en régime très rapidement ; des catalyseurs à chauffage électrique au départ sont également proposés. " Pour les véhicules diesel, un système de dépollution, dit "pot d'oxydation", permet de réduire considérablement les émissions d'HC et les mauvaises odeurs ; ces systèmes sont déjà montés en série dans certains pays européens.

Pour les particules et les NOx, on ne dispose pas encore de dispositif d'élimination simple et efficace. (ACADEMIE DES SCIENCES, 1996).

- **Etat et entretien du véhicule :** L'âge du véhicule est un facteur très important : en France, les voitures de plus de 10 ans représentent 18% du parc, 12 % du kilométrage mais 40 à 60 % des émissions polluantes selon OCDE (1997). Et selon ACADEMIE DES SCIENCES (1996), 20 % du parc est responsable de 80 % de la pollution L'entretien des véhicules joue également pour une bonne part dans les rejets : on estime que 1 voiture sur 3 est mal réglée ; dans le pire des cas, " Un moteur mal entretenu peut produire jusqu'à 10 ou 15 fois plus de particules et de HC qu'un moteur correctement entretenu".

Ce réglage tient essentiellement à deux points : la composition du mélange air/carburant et le réglage du point d'allumage. S'il y a manque l'oxygène, la combustion est incomplète et le moteur rejette de grande quantité de CO et d'HC, mais un réglage optimum des rejets de CO et HC entraîne l'augmentation de la température du moteur et provoque une hausse des émissions de NOx. S'il y a trop d'oxygène par rapport au carburant, les taux de HC augmentent en raison de combustion plus difficile. (CEMT, 1990).

- **Niveau de chargement et aérodynamisme** : Un véhicule chargé (ou dont l'aérodynamisme est réduit : galerie sur le toit, fenêtres ouvertes, etc.) émet une plus grande quantité de polluant puisque son moteur doit développer, pour atteindre une vitesse donnée, plus de puissance (d'où hausse de la consommation de carburant) que lorsque le véhicule est vide ou plus aérodynamique.

1.8.2 Les facteurs liés aux conducteurs

Il s'agit essentiellement du style de conduite. Un véhicule conduit de manière dite " agressive ou performante " (forte augmentation des rapports entre les vitesses, accélération, freinage, vitesse volontairement élevés) émettra une quantité de polluants supérieure au même véhicule conduit de manière normale " normale ou économique ". Les écarts entre les deux styles de conduite sont significatifs dans la plus part des cas. Et se fait essentiellement dans la montée en vitesse. (PILLOT, 1997).

Ce facteur " style de conduite " est important car d'une part les variations engendrées sont loin d'être négligeables, et d'autre part parce qu'il s'agit d'un des rares facteurs humains (avec l'accroissement général de l'utilisation des véhicules particuliers) qui intervienne directement sur les émissions. Le style de conduite, bien que propre à chacun, semble cependant avant tout lié à la culture du pays, il s'agit donc d'un facteur sur lequel la société peut agir.

1.8.3 Les facteurs liés aux conditions de circulation

Les émissions varient énormément selon les conditions de circulation : urbain lent, urbain fluide, route, autoroute, etc. en effet, les phases d'accélération et de décélération, la durée des arrêts feux (moteur au ralenti) ont un grand effet sur les niveaux d'émissions. Or, la vitesse est le paramètre essentiel des émissions bien que le style de conduite- qu'on évoquera plus loin - joue également mais dans une moindre mesure : dans des trafics urbains congestionnés, les émissions de HC, de CO, de CO₂, de NO_x sont essentiellement le fait des véhicules diesel tan disque les émissions de NO_xdes véhicules à essence sont moins influencées par les conditions de circulation tout en étant près de deux fois plus élevées sur autoroute rapide qu'en circulation urbaine très congestionnée selon INRETS (1990). Ainsi, les faibles vitesses comme les vitesses rapides sur autoroute contribuent à l'augmentation des émissions. Enfin, les émissions sont bien plus importantes lorsque le véhicule est froid (démarrage).

1.8.4 Facteurs liés à la route

La route sur laquelle se déplace un véhicule influence elle aussi les émit de ce dernier. Deux paramètres sont à prendre en compte : l'altitude et la pente. Les voitures sont réglées pour que les émissions soient minimales au niveau de lames ; elles augmentent conséquemment avec l'altitude : elles émettaient 4 fois plus de CO à 2500m. (BRIMBLECOMBE, 1986 in SETRA et MAZOUÉ, 1994).

JOUMARD et al, (1995) assure que la pente, qui va souvent de pair avec les hautes altitudes, aggrave le niveau d'émission des véhicules : comme le poids ou la limitation de l'aérodynamisme, la pente oblige le moteur à développer plus de puissance, donc sa consommation et finalement, à rejeter plus de polluants. La pente entraîne donc une augmentation considérable des émissions et surtout pour les PL et lorsque la pente est $> 4\%$. ajoute INRETS (1990).

1.8.5 Les facteurs climatiques

Lors du démarrage à froid, et tant que le moteur n'a pas atteint 70°C (DEGOBERT, 1992), les émissions sont plus importantes. La température de l'air joue donc un rôle puisqu'elle conditionne la durée qu'il faudra au moteur pour atteindre cette température. Le temps de chauffe sera d'autant plus long que la température ambiante est basse. Aux émissions de polluants supérieurs en hiver, s'ajoute le dépôt de nombreux polluant gazeux sous l'effet du faible ensoleillement et des basses températures. (ETTALA ET AL, 1986).

Le vent, en ralentissant ou en facilitant le déplacement des véhicules constitue un autre paramètre influençant les émissions. Pour finir, l'ensoleillement ne joue pas de rôle sur les émissions directes des véhicules, mais les rayonnements UV sont les déclencheurs de la chimie atmosphérique à l'origine de la formation de polluants secondaires, l'ozone essentiellement (PILLOT, 1997).

1.9 Les principaux paramètres influant sur le transfert des polluants

Le transfert des polluants dans le sol prend en compte simultanément les processus physiques, chimiques et biologiques.

1.9.1 La vitesse d'infiltration : conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique dépend du type du sol, c'est-à-dire ces caractéristiques structurales et texturales qui sont prises en compte par l'intermédiaire de la perméabilité. Les propriétés hydrauliques du sol sont liées à la distribution et à la taille de pores, ainsi qu'à leur connectivité. Elle repose aussi sur l'hypothèse de homogénéité du sol, de sa texture, de sa spécificité, de la forme de ses grains, de sa densité compactée, de la viscosité, de la chimie et de la température du fluide qui le traverse (Musy et al, 1991). Généralement deux cas distincts sont considérés, le sol saturé et le sol non saturé. Lorsque le sol est saturé, la teneur en eau et la conductivité hydraulique sont maximales. Bien que ne présentant pas de variations temporelles. La conductivité hydraulique à saturation peut présenter de très fortes variations spatiales liées à l'hétérogénéité du sol. Dans un milieu non saturé, la conductivité hydraulique du sol croît avec la teneur en eau. Cette dernière peut présenter des variations et temporelles très marquées. Dans ce cas, la conductivité hydraulique devient délicate malgré le rôle important qu'elle joue vis-à-vis de transfert de polluants dans le sol.

1.9.2 La teneur en eau

La teneur en eau du sol influence la quasi-totalité des processus impliqués dans le transfert des polluants dans le sol. Elle détermine en partie la vitesse de percolation et conductivité hydraulique, au cours d'un événement infiltrant (Musy et al, 1991).

1.9.3 Le pH

Le potentiel hydrique peut présenter des variations spatiales et temporelles très forte, fonctions des précipitations, de l'évapotranspiration ou des remontées capillaires. Il dépend de la texture et dans une moindre mesure de la teneur en matière organique du sol. Les métaux lourds peuvent être remobilisés en cas de modification des conditions environnementales. Il existe un pH pH_{pot} potentiel hydrique. en dessous duquel les métaux sont brusquement relargués. Ce pH est différent selon le métal considéré : pH 4 pour le plomb, pH 5,5 pour le zinc et pH 6 pour le cadmium (Hornburg et Brunner, 1989 cités in Duchaufour, 1995). La mesure du pH des eaux de ruissellement pluvial peut permettre de déterminer la forme physico-chimique de certains métaux, et donc leur répartition entre les fractions dissoute et particulaire.

1.9.4 La teneur en matière organique

La matière organique joue un rôle très important dans la rétention des métaux lourds et des polluants organiques, car elle représente un nombre important de sites d'adsorption physico-chimique. A pH constant, c'est elle qui va contrôler leur adsorption. Dans ces conditions, c'est la répartition des métaux lourds entre la matière organique et la solution de sol qui détermine la fraction dissoute de métaux, et par conséquent la fraction la plus mobile (Musy et al, 1991).

1.9.5 La teneur en argile

La très grande surface spécifique et la charge le plus souvent négative des argiles leur confèrent une très forte capacité d'adsorption. Une teneur en argile élevée accroît donc la rétention des polluants, d'une part parce que le nombre de site augmente, et d'autre part parce qu'une forte teneur en argile est très souvent corrélée à une faible vitesse d'infiltration qui laisse aux réactions physico-chimiques le temps d'avoir lieu (Martinelli ,1999).

1.9.6 La granulométrie et la porosité

La granulométrie joue un rôle prépondérant dans la rétention des polluants. En effet, les particules les plus fines présentent une forte surface spécifique et sont très actives vis-à-vis de la rétention. De plus, son évolution au cours du temps peut permettre la mise en évidence d'un colmatage significatif du sol. La porosité du sol est un paramètre important car elle influe sur la vitesse d'infiltration mais aussi sur la capacité du sol à filtrer mécaniquement les particules. De même son évolution peut être associée à celle du fonctionnement du sol et être considéré comme un indicateur de colmatage. (Martinelli, 1999).

1.9.7 La capacité d'échanges cationiques

L'importance des composés humiques et de l'argile vis-à-vis de l'adsorption des polluants peut être représentée par la capacité d'échange de cations qui correspond à la quantité de cations maximale que le sol peut retenir par adsorption physico-chimique. L'échange de cations ne peut avoir lieu que lorsque le temps de contact entre les phases liquide et solide est suffisant. La corrélation entre la CEC et la vitesse de l'infiltration laisse entrevoir que l'échange de cations n'est parfois que partiel. La conductivité hydraulique, la teneur en eau et la CEC sont interdépendantes, et détermine une

grande part des quantités de polluants retenus. (Duchaufour, 1995 ; Gobat *et al.*, 1998). Elle est exprimée en équivalent par gramme de sol sec. Un équivalent correspond au nombre de moles potentiellement adsorbées. Un, deux ou trois équivalents correspondent à l'adsorption d'une mole de cations, respectivement monovalents, divalents ou trivalents (Hartmann et al, 1998).

1.9.8 La température

La température du sol, de la solution du sol et de l'eau de ruissellement a une influence, le plus souvent indirecte, sur la quasi-totalité des processus physiques, chimiques, ou biologiques. La viscosité de l'eau dépend de la température, et donc par son intermédiaire, la conductivité hydraulique et la vitesse d'infiltration aussi (Gobat et al, 1998). L'ensemble des réactions chimiques ou physico-chimiques est sous l'influence de la température. Elle est en effet associée à l'agitation moléculaire qui détermine le nombre de contact entre la solution de sol et les surfaces actives. Ainsi, les coefficients de partage utilisés pour décrire l'adsorption des métaux lourds sont déterminés à température constante (Gobat et al, 1998).

1.10 L'émission des métaux lourds par le trafic routier

Les sources d'émissions d'Éléments Traces Métalliques (ETM), sont multiples : l'industrie, le chauffage, les transports mais également les pratiques agricoles, les boues et les composts urbains et l'altération de la roche mère. La circulation automobile et les infrastructures routières constituent aussi des sources d'ETM mais la pollution par les ETM ne représente qu'une fraction de la pollution chronique provenant des véhicules en circulation et de l'usure des équipements de la route. (1.2)

Ces "poussières", générées par les véhicules et par l'infrastructure, sont dispersées par voie atmosphérique : une fraction (10 %) reste sur la chaussée et 90

Les ETM retombent plus ou moins rapidement au sol sous l'effet de la gravité. Ils participent alors à la pollution atmosphérique de proximité (<500m) de type chronique. La pollution atmosphérique de proximité par les ETM est un sujet de préoccupation récent, les travaux sur les facteurs d'émission et de dispersion sont peu nombreux ou peu diffusés.

Les éléments traces métalliques sont présents naturellement dans la croûte terrestre et dans tout organisme vivant, à des concentrations va-

TABLE 1.2 – Principales sources d’ETM engendrées par les véhicules et les voies de circulation (SETRA 2004).

provenance Eléments	traces métalliques
Carburant : anti-détonnant	Plomb (Pb) - Alkyles de Plomb
Lubrifiant : additifs	Molybdène, Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Baryum, Cobalt
Pneumatiques : stabilisant des caoutchoucs	Cadmium, Zinc
Catalyseur	Platine, Palladium, Chrome, Nickel
Équipement de protection : glissière, clôture, usure de la chaussée	Zinc, Cadmium, Manganèse, Chrome (Cr)
Pièces d’usure des véhicules :	freins Zinc, Cadmium, Cuivre (Cu), Chrome, Manganèse

riables suivant les milieux et les organismes. Mais les activités anthropiques conduisent à une augmentation de leur concentration dans l’environnement. Ainsi, les métaux ont un cycle naturel qui va être perturbé par l’activité humaine.

Jeannot et al, (2001) estiment que 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 sols, les produits de consommation courante et sur l’homme.

Chapitre 2

Les Eléments Traces Métalliques dans le système sol-plante.

2.1 Introduction.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais naturellement en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents " en traces ". La classification en métaux lourds a souvent été discutée car certains ne sont pas particulièrement " lourds " (Zn par exemple), tandis que d'autres ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (As par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation " éléments en traces métalliques " (ETM) ou " éléments traces ". (A. Joubert, 2008)

La majorité des éléments traces présents dans les sols appartiennent à la famille chimique des métaux et métalloïdes, mais seulement une partie d'entre eux présente un intérêt écologique, biologique ou économique. (G. Miquel, 2001).

2.2 L'Omniprésence des ETM dans le sol

Les éléments traces métalliques sont présents naturellement dans la croûte terrestre et dans tout organisme vivant, à des concentrations variables suivant les milieux et les organismes.

Mais les activités anthropiques conduisent à une augmentation de leur concentration dans l'environnement. Ainsi, les métaux ont un cycle naturel qui va être perturbé par l'activité humaine.

JEANNOT et al. (2001) estiment que 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 sols, les produits de consommation courante et sur l'homme.

2.3 Comportement des ETM dans les sols

Dans l'environnement, les éléments traces métalliques sont ubiquistes, persistants et non biodégradables. Ils se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement, issus d'altérations physiques et chimiques des bassins versants mais aussi d'apports anthropiques divers. Le devenir des ETMM étant parfois incertain, leur utilisation comporte des risques qui sont fonction des quantités, de la mobilité potentielle de chaque élément dans des conditions données, et de la toxicité, directe (ingestion accidentelle, inhalation) ou indirecte par le biais de la chaîne alimentaire. Ils sont souvent associés au soufre (exemple : la galène PbS pour le plomb), mais ils se présentent aussi sous forme de carbonates, de sulfates et dans des centaines d'autres minéraux. De manière générale, on parle de spéciation chimique pour rendre compte de la forme atomique (degré d'oxydation) ou moléculaire (complexant) sous laquelle se trouve un élément. Chaque phase solide se forme dans un milieu spécifique : les sulfures apparaissent en milieu réducteur et souvent en profondeur ; les sulfates ou les oxydes se forment dans des milieux oxydants, plus superficiels, etc. ainsi différents processus tels que l'érosion des sols ou leur lessivage, les réactions d'oxydo-réduction ou de précipitation peuvent entraîner la redistribution des éléments traces métalliques dans les sols et leur transfert vers les compartiments aquatiques et atmosphériques (Affholder, 2012).

2.4 Particularités des ETM

Bien que les ETM soient considérés comme des polluants, il est important de rappeler qu'ils sont des substances naturelles. A l'opposé des polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être cassés en composés plus petits et moins toxiques, ils sont de ce fait non biodégradables.

Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère essentiel pour les organismes vivants. Les éléments essentiels (comme Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, V et As) ont une fenêtre d'essentialité, dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent être développés. Les éléments non essentiels (comme Hg, Cd ou Pb), en plus d'être toxiques pour les êtres vivants, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes (Walker et al, 1996).

2.5 Transfert des ETM aux plantes

Le transfert racinaire des ETM est lié à leur biodisponibilité (on parle de phyto-disponibilité) dans les sols qui dépendent des formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans le sol et de l'aptitude de l'organisme à les absorber (2.1). La plante absorbe l'eau et les éléments nécessaires à sa croissance au niveau des racines. Elle prélève en particulier la fraction hydrosoluble du sol (solution de sol). L'absorption minérale est essentiellement assurée par les poils absorbants. Les éléments entrent dans la plante par des systèmes de transport passif (majeur à fortes concentrations) ou actif (spécifique, majeur à faibles concentrations).

Parmi les éléments les plus importants à considérer en terme de contamination de la chaîne alimentaire figurent As, Cd, Hg et Pb (Chojnacka et al, 2005). Cependant, comparé à As, Hg, Pb et Zn, Cd est unique par le fait qu'il atteint des concentrations préoccupantes (pour l'Homme et les animaux) dans les cultures, avant d'atteindre le seuil de phytotoxicité (McLaughlin *et al.*, 2000). Les plantes peuvent répondre de manière différente à l'augmentation de la concentration des ETM dans le sol. Selon Baker et Brooks (1989), cités par Bovet et al. (2006), les plantes peuvent être classées en trois principales catégories :

- **les plantes accumulatrices** : séquestrant de hauts niveaux d'ETM dans les feuilles, comme les métallophytes, et qui sont souvent des plantes tolérantes,
- **les plantes exclusives** : empêchant le prélèvement des ETM au niveau des racines et qui peuvent être tolérantes ou non.
- **les plantes indicatrices** : qui accumulent les ETM proportionnellement aux concentrations totales du sol et qui présentent souvent un

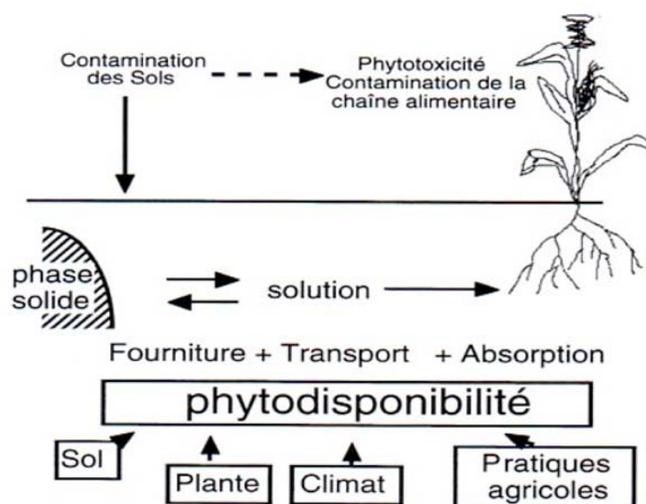


FIGURE 2.1 – Phytodisponibilité des ETM dans les sols (d’après Morel, 1996).

manque de tolérance quand elles sont exposées à des concentrations toxiques pendant de longues périodes.

A l’inverse, les plantes poussant dans des conditions où Fe ou Zn sont déficitaires peuvent activement augmenter la disponibilité de ces éléments en relarguant des protons ou composés organiques spécifiques dans la rhizosphère. (Gerke, 1992; Mench et Fargues, 1994; Marschner et Römheld, 1994; Jones et Kochian, 1996). Ces composés organiques, pouvant être excrétés en quantités considérables par les racines, sont soit des exsudats solubles dans l’eau (sucres, acides organiques et acides aminés) soit des composés insolubles dans l’eau tels que des parois cellulaires ou le muciage; région du sol directement formée et influencée par les racines et les microorganismes associés (Cheng *et al.*, 1994). Beaucoup de ces composés sont facilement dégradés par les bactéries du sol mais leur relarguage continu maintient les concentrations en MO à un niveau plus élevé que dans le reste du sol.

Mais il n’est pas nécessaire que la plante subisse une quelconque carence pour modifier les conditions de pH au niveau de la rhizosphère. Le pH de la rhizosphère peut être très différent de celui du sol du fait d’un prélèvement inégal de cations et anions par les racines; le facteur dominant étant le prélèvement de N (Lombiet *al.*, 2000). Si N est absorbé sous la forme NH_4^+ ,

la plante relargue H^+ pour maintenir une neutralité électrique et le pH diminue donc. A l'inverse, si la plante absorbe NO_3^- , HCO_3^- est relargué par les racines et cause une hausse de pH. Cette différence importante qui peut exister entre le pH de la rhizosphère et celui du sol peut entraîner des modifications des processus de mobilisation/fixation des ETM.

Les transferts des ETM vers les parties aériennes de la plante montrent de grandes différences spécifiques aux plantes et aux éléments (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Les ETM présents dans l'atmosphère (particules) peuvent être déposés à la surface des plantes et pénétrer par les feuilles. Les ETM peuvent ensuite, soit rester dans les feuilles, soit être transportés des feuilles aux racines via le phloème (Riesen et Feller, 2005). Les parties aériennes des plantes, par sénescence, tombent généralement à la surface du sol. Du fait de la décomposition de la MO, les parties aériennes de ces plantes peuvent relarguer les ETM bioaccumulés, qui peuvent ensuite être accumulés à la surface du sol (Page et al. 2006).

2.6 La Biodisponibilité des ETM

La biodisponibilité est l'aptitude d'un élément à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant (bactérie, végétal, mésofaune, ...) (Juste, 1988).

Selon Peijnenburg et al. (2007), la biodisponibilité est un des outils permettant d'évaluer à la fois le danger et le risque d'une contamination.

La Phytodisponibilité peut être définie comme la quantité d'un métal donné susceptible d'être transférée dans la plante durant son développement. La quantité phytodisponible d'un élément dans un sol correspond aux ions capables de passer en solution et d'être absorbés par la plante. Trois processus successifs caractérisent la phytodisponibilité. Le premier, est le passage des éléments de la phase solide vers la solution du sol. Le deuxième processus concerne le transport de l'élément par diffusion et/ou advection vers les surfaces racinaires. Enfin, le dernier processus consiste en l'absorption du métal par les cellules racinaires puis, en son transport et sa distribution à l'intérieur du végétal (Morel, 1997; Clemens et al, 2002). De manière simplifiée, la quantité totale d'un élément dans le sol peut être répartie en quatre pools, les deux premiers correspondent aux ions qui sont immédiatement disponibles pour la plante. Il s'agit d'une part, des ions solubles présents dans la solution du sol et d'autre part, des ions faiblement adsorbés sur la phase solide du sol et échangeables avec la solution du sol. Le troisième pool rassemble les ions fortement liés à la phase solide, mais accessibles pour les

racines des plantes du fait de leur passage dans la solution du sol pendant la période de croissance de la plante. La proportion de ce pool, appelé fraction phytodisponible, fluctue donc au cours du temps. Le dernier pool est constitué d'ions peu mobiles, supposés non disponibles pour la plante lors de sa croissance (Morel, 1997), (2.2).

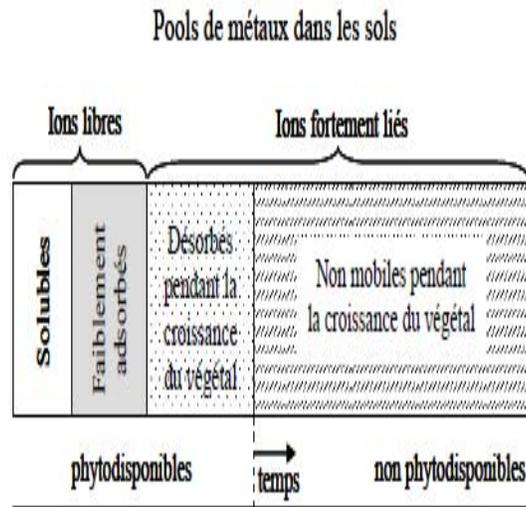


FIGURE 2.2 – Répartition des métaux dans les sols selon leur phytodisponibilité (d'après Morel, 1997).

Le sol est la principale source d'éléments traces pour les plantes à la fois pour les micronutriments et les polluants. Certaines exceptions peuvent correspondre à des situations de dépôts atmosphériques de polluants importants ou des inondations par des eaux contaminées. Les conditions du sol jouent un rôle crucial dans le comportement des éléments traces. Il peut être généralisé que dans des zones bien aérées (oxydantes) des sols acides, plusieurs métaux traces, en particulier Cd et Zn, sont facilement mobiles et disponibles pour les plantes, cependant en zone mal aérée (réductrices) des sols neutres ou alcalins, les métaux sont beaucoup moins disponibles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Smith et Huyck, 1999).

Les sols contiennent des éléments traces métalliques d'origines diverses : (i) lithogénique, hérité de la lithosphère (roche mère), (ii) pédogénique, à partir de sources lithogènes, mais les formes sont modifiées en raison du processus de formation du sol, et (iii) d'origine anthropique, éléments déposés sur et/ou dans les sols qui résultent des activités de l'homme (Kabata-

Pendias et Mukherjee, 2007).

Les processus du sol et les facteurs anthropiques contrôlent les comportements de tous ces éléments. Il a été supposé que les comportements des éléments traces métalliques dans les sols, et par conséquent leur phytodisponibilité, diffèrent selon leurs origines. Plusieurs rapports récents ont indiqué que quelles que soient les formes des éléments traces métalliques d'origine anthropiques, leur disponibilité pour les plantes est significativement plus élevée que ceux d'origine naturelle (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

2.7 Prélèvement des métaux lourds par les plantes

2.7.1 Prélèvement par les racines

La disponibilité du plomb est dépendante du temps, de la plante, de la biomasse et des autres composantes du sol. Seule une fraction de la teneur totale en cet élément dans le sol est disponible pour les racines des plantes et cette fraction montre généralement une variabilité spatio-temporelle bien plus importante que la concentration en élément total. La phase liquide est essentielle pour que les ions puissent se déplacer vers la surface des racines ; la fraction du plomb dans la solution est celle disponible (Faez Mohamed, 2012). Quand on compare les concentrations en plomb dans les plantes à celles dans la solution du sol, ces dernières sont plus basses de 1 à 3 ordres de grandeur (Zwickert, 1992). La membrane plasmique est une barrière aux mouvements passifs des ions et sépare l'intérieur de la cellule (cytoplasme, vacuoles et noyau) du milieu extérieur. Son rôle est de concentrer les éléments nutritifs et, de manière incomplète, d'exclure les éléments toxiques. Comme certains métaux sont essentiels, le prélèvement de ceux-ci doit, au minimum, être régulé (Zwickert, 1992). Le cytoplasme des cellules accolées les unes aux autres communique par des plasmodesmes, véritables " tunnels " de membrane plasmique (2.3).

2.7.2 Pénétration par les parties aériennes

La pénétration du plomb par voie aérienne est généralement faible, sauf lorsque les retombées atmosphériques sont importants : dans certains lieux comme les zones industrielle ou pour certain élément comme le Pb, à cause des résidus de combustion de l'essence plombée, et le trafic routier. Une partie des retombées atmosphérique, solubilisées par l'eau de pluie ou d'irrigation, peut traverser la cuticule des feuilles et des fruits. Constituée d'un réseau imprègne de cires, la cuticule recouvre les organes aériens des plantes,

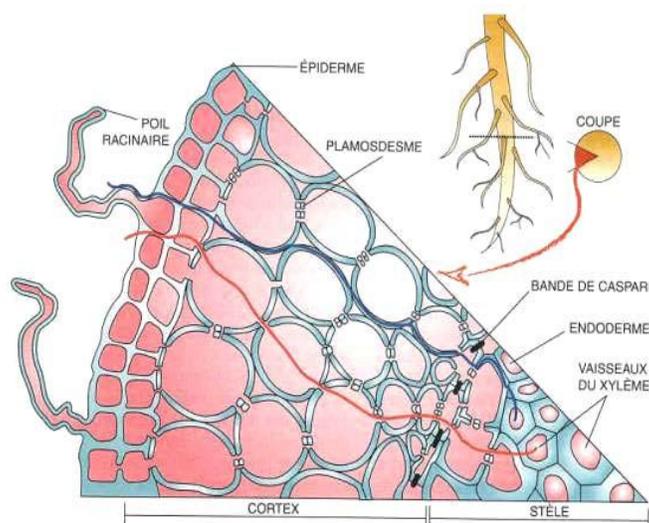


FIGURE 2.3 – Trajet radial de leau et des solutés de la surface de la racine aux vaisseaux de Xylème via la voie symplasmique (rouge) ; passage au travers de la membrane plasmique des cellules de l'épiderme puis de cellules à cellules par des pores de la paroi pecto-cellulosique, les plasmodesmes, ou la voie apoplastique (bleu) passant dans les parois pecto-cellulosiques et les espaces intercellulaires. (Touraine, 2000).

et n'existe pas sur les racines (Ferrandon et Chamel, 1989). Elle fonctionne comme un faible échangeur de cations. Un gradient de la plus basse à la plus forte densité de charge se met en place à partir de la surface externe vers la paroi des cellules, la pénétration des ions à travers la cuticule s'en trouvant favorisée le long de ce gradient (Prasad et Hagemeyer, 1999). La perméabilité de la cuticule est ainsi supérieure pour les cations par rapport aux anions. Le passage des cations est inversement proportionnel à la taille du cation hydraté (Prasad et Hagemeyer, 1999). La perméabilité de la cuticule est plus élevée au niveau des cellules stomatiques (Ferrandon et Chamel, 1989). La majeure partie du Pb ainsi prélevée par la plante est stockée dans la cuticule et les parois cellulaires, sous forme insoluble et ne migre pas dans le végétal (OFEFP, 1996). Plusieurs paramètres ont une influence sur le prélèvement foliaire du plomb :

- Le prélèvement des ions métalliques peut être favorisé par une forte densité des stomates (Prasad, 1999),
- Les dépôts humides seraient moins contaminants que les dépôts secs

(Bargagli, 1998).

- Le plomb absorbé par les feuilles pénètre plus lentement que le Cd, Zn, et le Cu (Ferrandon et Chamel, 1989)
- La taille des particules, la solubilité des métaux de ces particules, le temps, les conditions environnementales et les caractéristiques de la surface des plantes.

2.8 Translocation des ETM

Après leur absorption, le transport des éléments dans le xylème de la plante vers les parties aériennes, appelé " translocation ", peut nécessiter ou non la prise en charge des éléments par des agents complexants, tels que les acides organiques, les acides aminés et divers peptides : le fer est pris en charge par le citrate ; le zinc peut être transporté par un complexe anionique (Alloway, 1995) ; la majorité du cuivre et une partie du nickel sont chélatés par un acide polyaminopolycarboxylique encore non identifié chez la tomate (Foy *et al.*, 1978) ; le cadmium est transporté sous forme libre (Greger, 1999).

Chez certaines espèces la translocation d'éléments toxiques est plus importante que chez d'autres, pouvant conduire à une accumulation des métaux dans les feuilles et les autres parties aériennes, sans que l'on sache avec rigueur si elle est due à un transport plus actif ou une absence d'immobilisation dans les racines (Foy *et al.*, 1978). Le transport des éléments toxiques par le phloème est moins évident du fait que les cellules qui le constituent sont vivantes et forment un piège supplémentaire (Greger, 1999). Toutefois, chez certaines plantes, la nicotianamine, dérivée de la méthionine, pourrait être responsable du transport des métaux, Fe, Cu, Zn et Mn, dans la sève du phloème (Briat et Lebrun, 1999), (2.4).

2.9 Les principaux ETM étudiés

2.9.1 Le Plomb (Pb)

Propriétés fondamentales

Le plomb est, dans son état naturel, un métal gris bleuâtre, dense et malléable. Le plomb est un élément non essentiel et est moins biodisponible que les autres métaux. Le plomb a été ajouté à l'essence depuis les années 1920 pour son rôle lubrificateur et antidétonant. Il représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement (Miquel, 2001).

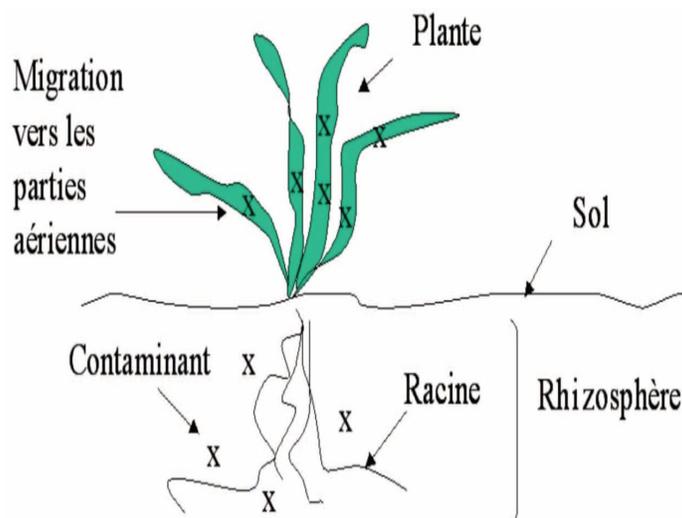


FIGURE 2.4 – Schéma descriptif de la translocation, (Briat et Lebrun, 1999).

Cette pratique a été interdite dans une majorité de pays européens en 2000. Durant la première moitié du 20^{ème} siècle, beaucoup d'enfants malnutris et vivants en contexte urbain ont ingéré des morceaux de peinture se détachant des vieux murs, ce qui causa de nombreux cas de saturnisme et d'empoisonnement au plomb, (E. Dambrine (1998) et G. Pedro, A. Delmas (1970)).

Le plomb existe à l'état naturel principalement sous forme de sulfures. D'autres formes relativement courantes sont les carbonates de plomb (cérusite), les sulfates de plomb (algésite), ou les chlorophosphates de plomb (pyromorphite) (Pitt et al, 1994). La toxicité du plomb dépend du pH, de la dureté, de la présence de matières organiques et des autres métaux. Pitt et al. (1994) rapportent que la plupart du plomb inorganique, à un pH proche de 7, existe à un état de valence +2 ou +4, tels que les sulfures de plomb, les carbonates, les sulfates, les chromates, les hydroxydes. Le plomb, élément du groupe IV-A du tableau périodique, de masse atomique 207,2 g/mol, possède une structure électronique $[Xe] 4f145d106s26p2$. Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques (Adriano, 2001). Le plomb possède quatre isotopes stables (204Pb, 206Pb, 207Pb, et 208Pb) dont les pourcentages d'abondance sont respectivement : 1.48 %, 23.6 %, 22.6%, 52.3 %, et deux isotopes radiogéniques 210Pb ($t_{1/2} = 22$ ans) et 212Pb ($t_{1/2} =$

10 ans) souvent utilisés comme traceurs.

Le plomb existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire :

- Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont PbCO_3 , PbCl_2 ou PbCl^+ . Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute et le fait que le plomb, se trouverait essentiellement sous forme de complexes organiques labiles. De même que pour le mercure, le plomb peut-être méthylé par les bactéries dans les sédiments, mais ce phénomène revêt une moindre importance.
- Aussi, le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier. (E. Dambrine (1998) et G. Pedro, A. Delmas. (1970))

Utilisations

Le plomb est probablement le polluant le plus connu de l'opinion publique, d'une part, parce que son utilisation a été généralisée pendant très longtemps et d'autre part, parce qu'il représente un réel danger pour la santé publique (saturnisme, troubles psychiques). Le plomb est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments : Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques. Les minerais mixtes Pb-Zn représentent 70 % de la production minière de plomb, les minerais de plomb en représentent 20 %, et 10 % de la production de plomb proviennent d'une coproduction lors du traitement des minerais de cuivre, de zinc ou d'autres métaux. Le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite (Chiffolleau et al, 2001).

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables : sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles. Cette dernière utilisation qui consistait à ajouter du plomb à l'essence comme antidétonant est aujourd'hui prohibée (Miquel, 2001).

Cycle et sources naturelles et anthropiques Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'importance mineure. De plus, on sait maintenant que son origine dans l'atmosphère ou dans les eaux superficielles est essentiellement anthropique. D'après Ramade (1992), les apports anthropiques de plomb sont dix fois

supérieurs aux apports naturels (volcanisme, érosion, feux de végétation, embruns marins...). Pour d'autres auteurs, 99,7% des émissions atmosphériques de plomb sont d'origine anthropique, et une grande part de ces émissions incombe à la circulation automobile, et notamment à la combustion de l'essence (le plomb est utilisé dans les hydrocarbures sous forme d'alkyl plomb pour ses propriétés antidétonantes (Chassard-Bouchaud, 1995), à l'usure des freins, des pneus, des carrosseries (Colandini, 1997 ; Pagotto, 1999). Une diminution des quantités de plomb émises dans l'atmosphère a été constatée, notamment depuis l'utilisation de carburant sans plomb. Sa concentration dans les eaux de ruissellement semble en diminution.

D'autres sources peuvent être identifiées, par exemple l'industrie métallurgique ou sidérurgique. Sa présence dans les peintures a aussi posé de sérieux problèmes d'insalubrité. Sa présence dans les eaux de ruissellement pluvial, essentiellement liée à la circulation automobile, ne possède pas ou peu de caractère saisonnier, elle est donc permanente et concerne l'ensemble des sites urbains. En effet, une voiture européenne produit en moyenne 1 kg de plomb par an (Chassard-Bouchaud, 1995). Il a tout de même été constaté que les sels utilisés pour le déverglacage contenaient des métaux lourds et notamment du plomb (Pagotto, 1999).

Une forte proportion du plomb émis est entraînée par la circulation atmosphérique. Ce qui rend difficile la corrélation des quantités émises et redéposées. On a pu noter, en effet, des concentrations en plomb non négligeables et surtout en très forte augmentation depuis un siècle dans les glaces polaires. A titre indicatif, notons que 2 millions de tonnes sont extraites par an, et 180 000 tonnes sont entraînées annuellement dans l'océan (Ramade, 1992). La France, à elle seule, en libère 1900 tonnes par an dans l'atmosphère (Chocat et al, 1997).

De nombreux auteurs ont mis en évidence une augmentation d'un facteur 20, au cours des deux derniers siècles, des concentrations en plomb dans les glaces polaires ayant intégré la retombée atmosphérique. Cette augmentation est en relation avec l'accroissement des émissions anthropiques. Les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg.kg-1 (Pais et Benton, 2000) et varient entre 2 et 200 mg.kg-1. La principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organométalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion. On estime ainsi que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences.

Le plomb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb, des déblais industriels et de certains pesticides. Il est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de com-

plexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique. Ces interactions avec la phase solide contribuent à la faible solubilité et mobilité de cet élément. Le coefficient de transfert du sol vis-à-vis des plantes est de l'ordre de 0.01 à 0.1 et le temps de résidence est évalué de la centaine à des milliers d'années (Manceau et al, 1996). On estime que 5% du plomb présents dans un bassin hydrographique proviennent des pluies, et 60% des retombées atmosphériques. En entraînant les dépôts accumulés sur le sol, le ruissellement explique la majorité des apports (à partir du bassin hydrographique).

Le plomb présente une très forte affinité pour les matières en suspension, jusqu'à 90% du plomb peut y être fixé (Musy et al, 1991), par contre cette adsorption peut être réversible. Au cours d'un événement pluvieux la proportion de plomb dissous et particulaire dans les eaux de ruissellement de surface évolue. Certaines études affirment qu'en début d'évènement la quasi-totalité du plomb est sous forme particulaire, c'est à dire fixée aux matières en suspension (MES), et au cours de la pluie la fraction dissoute tend à croître. Ceci est peut être dû à la très forte concentration en MES en début de pluie et à sa diminution au cours de l'évènement, ou bien à un changement de la forme chimique du plomb au cours du ruissellement (Colandini, 1997). En revanche, d'autres travaux ont montré une plus forte proportion de métaux sous forme dissoute en début de ruissellement dû à l'acidité de ces eaux non encore tamponnées (Bertrand-Kajewski, 1998).

Le plomb, transporté par l'eau par percolation dans le sol, subit un certain nombre de phénomènes physiques, chimiques ou biologiques. Il peut notamment être adsorbé à la surface des particules solides de manière spécifique (adsorption chimique par liaison covalente) ou non spécifique (adsorption physique par liaison électrostatique). Il peut aussi être fixé par des ligands organiques (chélation) ou non (complexation), précipiter ou coprecipiter. L'immobilisation et la rétrogradation du plomb sous forme organique et minérale expliquent qu'il soit difficilement biodisponible sauf dans les cas exceptionnels de végétaux métalphytes (Dahmani-Muller, 1996). Sa mobilité peut être augmentée temporairement dans le cas d'hydromorphie. La concentration en ETM des galeries de vers de terre montre que ces organismes sont un facteur déterminant du transport du plomb (Sterckeman et al, 2000).

Propriétés biologiques et toxicité

Le plomb est un élément chimique toxique, cumulatif pour L'homme, la faune et la flore (Chassard-Bouchaud, 1995). Sa présence dans les eaux ou le sol ne peut être que néfaste. De plus, il est particulièrement connu pour ses capacités de bioaccumulation et de bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire, ainsi que pour sa très forte rémanence. Le cycle du plomb est un cycle ouvert, il y a une constante accumulation, notamment dans les sédiments marins (Ramade, 1992).

La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie, voire même des troubles nerveux et psychiques. Pour les personnes les plus exposées (professionnellement par exemple), il existe un risque d'avortement spontané, et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal (Chassard-Bouchaud, 1995). Son mode de fonctionnement dans l'organisme est le suivant : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges et sont alors stockés par le foie, les reins du fait de leur forte irrigation. Ils sont aussi stockés dans les os et les dents, pouvant provoquer une décalcification ou une ostéoporose.

Il n'existe quasiment pas de barrière hémato-encéphalique pour le plomb tétraéthyle (une des formes de plomb les plus toxiques). Le risque pour les nourrissons est d'autant plus fort, qu'ils en sont totalement dépourvus. Il n'existe pas non plus de barrière placentaire. L'exposition de L'homme à cette forme chimique du plomb est amplifiée par le fait qu'elle soit volatile. Lorsque le plomb se trouve dans l'organisme, il n'y a pratiquement aucune élimination possible.

Le plomb présente une toxicité aiguë pour l'ensemble des organismes, de plus cet élément se concentre de manière irréversible tout au long de la chaîne alimentaire (Gaujous, 1993). Les doses létales du plomb, sous la forme de sel minéral, sont souvent supérieures à sa limite de solubilité dans l'eau, c'est à dire 4 mg.L^{-1} . Le plomb inorganique peut donc être considéré comme toxique (concentration létale de 1 à 10 mg.L^{-1}) ou modérément toxique (concentration létale de 10 à 100 mg.L^{-1}). Les teneurs létales en plomb tétralkylé sont en revanche beaucoup plus faibles : les CL50 96 heures sont en effet généralement inférieures à 1 mg.L^{-1} , c'est à dire que cette forme va de très toxique à extrêmement toxique (Marchand et Kantin, 1997). Le seuil de qualité sanitaire réglementaire est de $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ du règlement européen CE 221/2002.

Des effets sur la croissance de certaines espèces ont été enregistrés à partir de $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Les invertébrés aux stades embryonnaires sont plus

sensibles que les adultes. L'effet toxique du plomb peut se traduire par une compétition avec des métaux essentiels, en présence de plomb ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), il y a perturbation du métabolisme des autres métaux divalents : notamment le calcium, le magnésium et le cuivre (Marchand et Kantin, 1997). Enfin, le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication humaine par le plomb. Ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. Cette maladie se caractérise par une anémie et une perturbation du métabolisme par compétition avec les ions Ca^{2+} . La toxicité du plomb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée et du substrat de culture dans une fourchette de 25 ppm pour la tomate à plus de 2000 ppm pour le riz (Adriano, 2001). D'une façon générale le plomb est 20 fois moins toxique que le Cadmium (Adriano, 2001). L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance. Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification.

Translocation

Après l'absorption par les racines, la translocation correspond au transfert des éléments traces métalliques vers les parties aériennes. Elle peut varier considérablement en fonction du métal, mais également de l'espèce végétale. Pour être conduits vers les parties aériennes, les éléments prélevés dans le sol par les racines doivent être transportés dans le cortex puis déversés dans les vaisseaux du xylème (par circulation de la sève brute). Ce flux d'ions métalliques dans le xylème nécessite leur chélation à des acides organiques (tels que le citrate) ou à des acides aminés (comme histidine) (Briat et Lebrun, 1999).

Pour la plupart des espèces, la majorité du plomb absorbé par les plantes réside dans les racines, et seulement une faible proportion est transloquée vers les parties aériennes. Ce transport limité des racines vers les feuilles peut être expliqué par la barrière formée par l'endoderme des racines. Les bandes de Caspary peuvent en effet être un facteur majeur limitant le franchissement de l'endoderme jusqu'au cylindre central (Seregin et al, 2004 ; Sharma et Dubey, 2005). Pour illustrer ce propos, différents auteurs ont défini un facteur de translocation, qui est calculé comme suit (Mattina *et al.*, 2003 ; Tanhan *et al.*, 2007) :

$$[\text{Pb}] \text{ parties aériennes} / [\text{Pb}] \text{ racines.}$$

Yoon et al (2006) dans une étude des concentrations en métaux dans des plantes natives sur un site contaminé ont montré que dans 95% des cas, les concentrations en plomb dans les racines étaient beaucoup plus élevées que dans les feuilles, soulignant une faible mobilité du plomb des racines vers les parties aériennes et donc une immobilisation dans les racines. De plus, ils trouvent des facteurs de translocation assez faibles, avec une valeur moyenne de 0,58, indiquant que les plantes séquestrent le plomb dans les parties racinaires et limitent le transport interne, des racines vers les parties aériennes. De même, Del-Rio Celestino et al (2006) ont trouvé des facteurs de translocation compris entre 0 et 0,7 dans des plantes sauvages ayant poussé sur du sol artificiellement contaminé avec 500 mg Pb.kg-1.

Quant à Ding et Pan (2003), ils ont montré que s'ils retrouvaient du plomb dans les parties aériennes de plantes ayant poussé sur site contaminé, au moins 50% était d'origine atmosphérique. Pour Verkleij et al (1990), cette restriction du transport vers les parties aériennes représente un facteur de tolérance des plantes à la présence de contaminants dans leur milieu de culture. En effet, il est important que le moins de plomb possible soit transféré vers les feuilles, car c'est un élément toxique, notamment pour l'activité photosynthétique, pour la synthèse de chlorophylle ou encore pour la synthèse d'enzymes anti-oxydantes (Kim et al, 2003).

Ceci n'est cependant pas vrai pour les espèces hyperaccumultrices, qui ont la capacité de transloquer une grande quantité du plomb vers les parties aériennes (Seregin et Ivanov, 2001), et qui présentent donc des facteurs de translocation supérieurs à 1 (Baker, 1989).

2.9.2 Le Zinc (Zn)

Propriétés fondamentales

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène de l'air pour former une couche d'oxyde blanc imperméable. On le trouve généralement à l'état d'oxydation II. Il est principalement extrait sous forme de sulfure (ZnS ; sphalerite) dont l'oxydation est généralement accompagnée d'une oxydation de la pyrite créant un contexte acide favorable à la mise en solution de différents ETM. Le zinc est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments) ; en particulier comme coenzyme. Le zinc, dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments, de masse atomique 65.37 g/mol. Cet élément possède 5 isotopes stables 64 Zn, 66 Zn, 67 Zn, 68 Zn et 70 Zn dont les abondances relatives sont respectivement 48.89%, 27.81%, 4.11%, 18.56% et 0.62%, et 6 isotopes

radiogéniques identifiés ^{62}Zn , ^{63}Zn , ^{65}Zn ($t_{1/2} = 245$ ans), ^{69}Zn ($t_{1/2} = 55$ min), ^{72}Zn et ^{73}Zn (Adriano, 2001).

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg^{-1} et sont en moyenne de 50 mg.kg^{-1} (Adriano, 1986; Pais et Benton, 2000).

Les différentes sources sont l'industrie principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an (Baize, 1997). Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organiques et minéraux. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100.

Dans les sols lessivés acides le Zn accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans horizon enrichi en argile (Duchaufour, 2001). Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur.

Utilisations

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre, souvent associé au plomb et au cadmium dans les minerais, avec une teneur variant de 4 à 20 %. Le minerai principal est la blende, sulfure de zinc (ZnS). Il est produit principalement suivant un procédé hydrométallurgique ou encore pyrométallurgique.

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le zinc a lui aussi une origine principalement anthropique. A titre d'illustration, citons que 96% des émissions atmosphériques de zinc sont d'origine anthropique (Colandini, 1997). Dans les eaux de ruissellement, il provient surtout du lessivage des toitures, de la corrosion des canalisations et des matériaux galvanisés ainsi que de l'usure des pneumatiques (Chocat *et al.*, 1997). Sa présence est permanente et généralisée à l'ensemble des sites urbains, et ne présente a priori pas de caractère saisonnier. De manière générale, plus le pH de l'eau de pluie est faible, plus la teneur en zinc sera élevée (corrosion plus forte des toitures, des barrières de sécurité des voiries,

etc.).

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg.kg⁻¹). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg.kg⁻¹) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches mères sableuses. Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins. Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animale, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure.

Propriétés biologiques et toxicité

Le zinc est un oligo-élément, à la fois nécessaire en faible quantité (4 à 10 mg/jour) et toxique à forte concentration ce qui rend complexe l'étude de son impact éco-toxicologique. Les effets gênants du zinc sont essentiellement d'ordre organoleptique. Il donne, en effet, un goût déplaisant à l'eau potable à partir de 5 mg/l (Potelon, 1993).

Chez l'homme, une intoxication aiguë se traduit - entre autre - par des troubles digestifs, mais cette toxicité n'est généralement préoccupante que pour les dialysés rénaux. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg.jour⁻¹). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (NAS/NRC, 1989). Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'ils'agit, à de fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves. Par contre, pour les végétaux, les animaux, et les micro-organismes, la toxicité du zinc se fait déjà ressentir à des doses inférieures au mg/l. Il y a alors une diminution de la photosynthèse des végétaux, une altération des branchies chez les poissons, et un retard de la ponte des œufs chez les oiseaux.

La toxicité du zinc vis-à-vis des plantes se traduisant par une chlorose en fer pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus, se situe vers des teneurs dans les sols de 150 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001). Cependant, tout comme vis à vis

du plomb les seuils de toxicité sont variables en fonction de variétés et des substrats de culture. La phytotoxicité du zinc, est accrue par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn, elle touche tous les organismes vivants. La toxicité en Zn est accrue par l'acidité du milieu. Les apports excessifs de boues contaminées en zinc peuvent conduire à une diminution de l'activité microbienne, à une réduction de la décomposition de la litière, à une diminution de la fixation symbiotique de l'azote, se traduisant par une diminution de la croissance des plantes (Adriano, 2001).

Le zinc présente une affinité moins grande pour les matières en suspension que les autres métaux lourds habituellement considérés (Cd, Pb, Cu) (Colandini, 1997). L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) affirme que le zinc se trouve à l'état naturel, principalement sous forme de sulfure de métal, et plus spécifiquement de sulfure de plomb, de cuivre, de cadmium, de fer. Pitt et al. (1994) rapportent que le zinc se retrouve souvent sous une forme divalente telle que des sulfures, oxydes, sulfates ou hydroxydes. De même que le plomb, le zinc subit l'ensemble des phénomènes associés aux métaux lourds, c'est à dire l'adsorption spécifique et non spécifique, la précipitation, la Co précipitation, la chélation et la complexation (Colandini, 1997).

Translocation

Le zinc est plus mobile au sein de la plante que le cuivre, cependant, les racines contiennent de plus grandes quantités que les parties aériennes, en particulier lorsque les apports sont importants. Dans le cas d'une consommation de luxe, le zinc peut être déplacé des racines vers les parties aériennes ou ils se concentrent dans les chloroplastes, les vacuoles et les membranes cellulaires. Lors de la translocation, le zinc est chélate à des acides organiques (Tremel-Schaub et Feix, 2005).

L'interaction entre le zinc et le phosphore sur la translocation du zinc a été rapportée par différents auteurs. Ainsi, des déficiences en zinc peuvent être induites avec des faibles doses de phosphore du fait d'une inhibition de la translocation du zinc plus qu'une réduction de l'absorption et de la teneur dans les racines (Loue, 1993). Les résultats de Schmid *et al.*, 1965 (in Loue, 1993) ont montré que Cu tendait à ralentir l'absorption de Zn par les racines d'orge et inversement, alors que Mn n'avait aucune influence.

Bowen., 1969 (in Loue, 1993), a rapporté que Cu et Zn étaient en compétition pour les mêmes sites d'absorption racinaire, mais que Mn était absorbé par un autre mécanisme et n'interférait pas sur Cu et Zn. Bowen et Rasmussen - 1971, ont étudié sur sols alcalins ou légèrement acides, la

tolérance de 18 cultures à des apports croissants (10, 100, 200, 300, 400, 500 ppm Zn) par les diminutions des rendements et les teneurs en Zn correspondantes des parties aériennes. Les graminées (maïs, sorgho, orge, blé) ont constitué le groupe le plus sensible avec plus de 40% de baisse des rendements et des teneurs associées de 450 à 550 ppm de Zn dans les plantes. Le zinc est plus mobile au sein de la plante que le cuivre, cependant, les racines contiennent de plus grandes quantités que les parties aériennes, en particulier lorsque les apports sont importants (in Loue, 1993).

Dans le cas d'une consommation de luxe, le zinc peut être déplacé des racines vers les parties aériennes ou ils se concentrent dans les chloroplastes, les vacuoles et les membranes cellulaires. Lors de la translocation, le zinc est chélate à des acides organiques (Tremel-Schaub et Feix, 2005).

L'interaction entre le zinc et le phosphore sur la translocation du zinc a été rapportée par différents auteurs. Ainsi, des déficiences en zinc peuvent être induites avec des faibles doses de phosphore du fait d'une inhibition de la translocation du zinc plus qu'une réduction de l'absorption et de la teneur dans les racines (Loue, 1993).

2.9.3 Le Cuivre (Cu)

Propriétés fondamentales

Le cuivre est un élément ubiquiste sur Terre, présent dans le fond pédo-géochimique (Baker et Senft 1995; Kabata-Pendias et Pendias 1992; Adriano 2001). Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus car il existe à l'état natif (comme Ag, As, Au, Sb, Pb). Les principales voies d'entrée de ce métal sur les sols se font par l'épandage de boues de station d'épuration ou de compost. Un enrichissement notable peut être observé dans les fumiers et les lisiers porcins. Les activités anthropiques peuvent entraîner ponctuellement un enrichissement des sols en Cu. Le cuivre jusqu'à des concentrations près de 150 fois supérieures au fond pédo-géochimique.

Utilisations

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68% ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13% ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Les activités industrielles sont généralement à l'origine des niveaux de contamination les plus élevés mais qui restent en principe localisée, dans des situations de pollution " concentrée ". Des concentrations de 1000 à 8700 mg Cu kg⁻¹ ont été couramment rapportées dans des sols situés à proximité de sites d'exploitation minière et d'industries métallurgiques (Kabata-Pendias et Pendias 1992). Des niveaux de contamination plus faibles mais s'étendent sur plusieurs dizaines de kilomètres, i.e. dans des situations de pollution " diffuse ", ont également été répertoriés en périphérie des sites de fonderies (Adriano 2001 ; Legrand et al. 2005). Les activités agricoles sont également à l'origine de la contamination en Cu des sols, principalement de façon diffuse. L'apport d'amendements organiques (boues de station d'épuration, fumiers et lisiers de porc en particulier) peuvent engendrer un accroissement des concentrations en Cu dans les sols jusqu'à des valeurs de l'ordre de 600 mg kg⁻¹ (Baker et Senft 1995 ; Adriano, 2001). Cependant, la source de contamination diffuse des sols agricoles la plus répandue est liée à l'application de fongicides à base de Cu sur les cultures, principalement en viticulture et en arboriculture (Loué, 1993).

Propriétés biologiques et toxicité

Le Cu est un oligo-élément, il est plus communément étudié pour les problèmes de carence qu'il peut engendrer chez les végétaux, le bétail et l'homme, que pour sa toxicité. Cependant, le cuivre peut provoquer une phytotoxicité dans certains cas, comme sur les sols acides anciennement plantés de vignes ayant été traitées à la bouillie bordelaise (CuSO₄ + Ca(OH)₂), utilisé comme fongicide) pendant plusieurs années. Il induit alors des chloroses ferriques et une diminution de l'absorption de Fe et P. La vigne n'en souffre pas car son système racinaire explore principalement le sol en profondeur alors que l'enrichissement en Cu se produit dans les premiers centimètres. La toxicité se manifeste généralement lors d'un changement de culture, et particulièrement pour les céréales. Les micro-organismes du sol sont très sensibles à la toxicité cuprique, ce qui peut entraîner une diminution de la

capacité de ce compartiment à fixer l'azote atmosphérique et à dégrader les débris végétaux.

Le rôle du cuivre est important car ;

1. **Chez les végétaux** Des 1930, il est reconnu comme élément trace essentiel pour les végétaux (Alloway, 1995b). Il joue un rôle important dans divers processus métaboliques, en participant à la constitution de différentes protéines (Marschner, 1995) :
 - ◇ la plastocyanine pour la photosynthèse ;
 - ◇ les superoxydesdismutases pour la lutte contre le stress oxydant ;
 - ◇ les peroxydases pour la lignification ;
 - ◇ les oxydases pour l'oxydation de composés tels que les ascorbates, les diamines, les phénols
 - ◇ les cytochromes oxydases pour la respiration cellulaire.

De plus, le cuivre joue également un rôle sur la viabilité des pollens (Loue, 1993). La teneur moyenne de cuivre dans les végétaux est généralement inférieure à 20 cg.g-1 MS (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). En deçà d'une concentration de 2 à 5 cg.g-1 MS dans les parties végétatives, les symptômes de carence en cuivre sont observés : croissance ralentie, déformation et blanchissement des jeunes feuilles, nécrose de l'apex De nombreux processus métaboliques sont alors affectés (Loue, 1993) : métabolisme des hydrates de carbone, de l'azote ou encore des parois cellulaires. Inversement, au-delà de 20 à 100 cg.g-1 MS, ce sont les symptômes de toxicité qui apparaissent, inhibant la croissance de racines avant celle des parties aériennes. Cette toxicité peut se traduire par une déficience en fer et une chlorose en conséquence du dérèglement de la peroxydation des lipides et de la destruction des membranes. En sol, la toxicité du cuivre est rarement observée du fait des fortes liaisons du métal pour les différentes composantes du sol.

Les végétaux disposent d'un mécanisme de tolérance aux éléments traces métalliques. Pour le cuivre, les mécanismes principaux sont la compartimentation de complexes solubles ou non, dans le cytoplasme ou les vacuoles (Marschner, 1995). La toxicité peut être induite à des concentrations très différentes, selon la plante et le sol étudiés.

2. **Chez l'homme et l'animal** Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et

la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes (Marschner, 1995).

Translocation

Le cuivre est peu mobile au sein de la plante, ses déplacements dépendant étroitement de l'état nutritionnel général, et en particulier du métabolisme de l'azote (Loue, 1993) : le cuivre est relativement immobile pour les plantes souffrant de carence, tandis que sa mobilité est maximale dans le cas d'une consommation de luxe (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Les racines ont en effet une forte capacité à immobiliser le cuivre, au niveau des parois cellulaires, et les mécanismes de translocation sont encore mal connus. Dans les feuilles, le cuivre semble principalement lié aux plastocyanines, tandis que dans le xylème et le phloème, où les concentrations sont de l'ordre de traces, les concentrations sont liées à celles d'aminoacides. Sur une culture de maïs, Jarausch-Wehrheim et al. (1996) ont montré que le cuivre était dans un premier temps accumulé au niveau des racines, puis, après 14 semaines de culture, l'élément était mobilisé vers les parties aériennes. La mobilité du cuivre dans la plante est restreinte, mais il peut se déplacer, en particulier des feuilles âgées vers les plus jeunes.

Selon Loneragan - 1975, la mobilité de Cu dépend du niveau de Cu dans la plante. Dans des plantules de blé correctement alimentées en Cu, le transit de Cu vers les graines se fait normalement alors que, dans des plantes déficientes, Cu est moins mobile. On admet également que le transport de Cu à partir des graines se fait sous forme chélatée. Jarausch-Wehrheim et al. (1996), ont étudié sur sols alcalins ou légèrement acides, la tolérance de 18 cultures à des apports croissants (10, 100, 200, 300, 400, 500 ppm Zn) par les diminutions des rendements et les teneurs en Zn correspondantes des parties aériennes. Les graminées (maïs, sorgho, orge, blé) ont constitué le groupe le plus sensible avec plus de 40% de baisse des rendements et des teneurs associées de 450 à 550 ppm de Zn dans les plantes.

2.9.4 Le Cadmium (Cd)

Propriétés fondamentales

Le Cd se présente sous forme de cristaux de greenockite ou de hawleyite (CdS), d'octavite ($CdCO_3$), de montéponite (CdO) et de cadmosélite

(CdSe). Les propriétés chalcophiles de Cd favorisent son association avec Zn et Hg et dans une moindre mesure avec Pb et Cu. En solution, le Cd se trouve principalement sous forme de cation divalent Cd^{2+} (Joubert ; 2008).

Utilisations

Dans l'industrie, Cd est principalement utilisé pour la fabrication des batteries (en déclin), mais aussi pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments.

Cycle et sources naturelles et anthropiques

L'abondance naturelle de Cd dans l'écorce terrestre est de $0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$. La contamination des sols en Cd peut résulter de l'activité minière ou d'usines métallurgiques. En agriculture, l'apport de Cd dans les sols cultivés est essentiellement lié aux apports d'engrais phosphatés. Les concentrations moyennes de Cd dans les sols sont de l'ordre de $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, mais peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.kg^{-1} dans les sols contaminés.

Propriétés biologiques et toxicité

Le Cd est un élément très toxique et provoque chez l'Homme des problèmes rénaux et une augmentation de la tension. Le Cd est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le métabolisme de l'Homme, des bactéries ou des plantes. La directive 2006/66/CE du 6/09/2006 interdit les piles et accumulateurs contenant plus de 0,002% de Cd en masse.

Translocation

D'après Bolton et Evans (1996), le principal mécanisme influençant la mobilité du Cd serait la complexation de surface. Prokop et al. (2003), étudiant la mobilité du Cd sur des sols dopés, montrent que Cd se lie fortement avec la MO et faiblement avec les argiles. Le pH est un facteur majeur qui régit la solubilité du Cd dans les sols (Sauve et al, 2000).

Le pH du sol est sans aucun doute le principal facteur contrôlant le transfert du Cd à la plante (Andersson et Nilsson, 1974 ; Hooda et Alloway, 1993, Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

L'acidification de la rhizosphère, due à une nutrition azotée sous forme d'ions ammonium, peut induire une augmentation de la solubilité et du transfert du Cd vers les plantes (Wu et al, 1989 ; Youssef et Chino, 1989-a et b ; Neng-Chang et Huai-Man, 1992). Dans les sols alcalins, une carence en

Fe ou en Zn, induite par le pH élevé, entraîne la production, par les racines, de phytosidérophores augmentant le prélèvement de Cd par les plantes. La capacité des exsudats racinaires, collectés de différentes plantes, pour mobiliser Cd a été étudié par Mench et Martin (1991). Le transfert de Cd dans les sols salins serait plus élevé, suite à la formation de chloro-complexes augmentant la solubilisation du Cd solide (Norvellet al, 2000).

La concentration de Cd dans les plantes augmente avec la concentration totale de Cd dans le sol (Sillanpää et Jansson, 1992; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). En moyenne pour Cd, tous végétaux confondus, le facteur de transfert serait compris entre 1 et 10 (Alloway, 1995). Une grande proportion de Cd est connue pour s'accumuler dans les racines (Green *et al.*, 2006), même quand Cd pénètre la plante par les feuilles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Chapitre 3

La phytoremédiation

3.1 Introduction

LA phytoremédiation est un concept ancien qui aurait été utilisé dès les premières civilisations pour recycler la ressource en eau par l'exploitation des marais. Cependant les premières installations qui témoignent d'une utilisation volontaire d'une zone humide pour l'épuration de l'eau datent de la fin du XIXe siècle et depuis les années 1970, la phytoremédiation est en plein essor.

Le terme phytoremédiation ("phyto" qui signifie plante, et le suffixe latin "remedium" signifie, guérir, et restaurer) désigne en fait une collection variée de technologies à partir de l'utilisation de plantes, soit d'origine naturelle ou des plantes génétiquement modifiées pour l'assainissement des environnements contaminés (Flathman et Lanza, 1998). La phytoremédiation est une technique émergente pour assainir les sols contaminés à base de plantes, qui offre les avantages de se réaliser in situ, en étant écologique, à faible coût et en offrant la possibilité de bio-récupérer des métaux (Salt et al, 1998; Garbisu et Alkorta, 2001; Padmavathiamma et Li, 2007).

Ces dernières années, la législation environnementale a abordé le problème des sols contaminés ou pollués et de leur assainissement. La nécessité de l'assainissement des sols dépend principalement de la nature du contaminant (toxicologie et écotoxicologie) et de l'utilisation des terres. L'assainissement ou remédiation des sols se réfère à des pratiques qui soit éliminent les contaminants, ou soit les convertissent en espèces moins mobiles ou moins biodisponibles. Les méthodes de remédiation sont basées sur des approches physiques, chimiques et biologiques (Kabata-Pendias et al 2007). Le choix de la méthode est généralement fonction de la nature des

contaminants, le type de sol, les caractéristiques du site contaminé (par exemple, les propriétés chimiques et physiques du sol, et la longueur de la période de la contamination du sol). Également, les coûts de remédiation et les règlements législatifs des pays concernés, sont considérés dans des projets de remédiation (Mukherjee, 2001).

3.2 La phytoremédiation in situ

Ce procédé est le plus simple à mettre en œuvre et correspond à la stratégie la moins coûteuse. Il consiste à faire pousser des plantes dans des eaux de surface ou sur un sol ou des sédiments contaminés en faible profondeur. Dans cette approche, le matériel contaminé est facilement accessible pour le système souterrain des plantes enracinées ou pour tous les organes des macrophytes flottantes et n'est donc pas extrait du milieu avant le traitement par phytoremédiation (Ghosh et Singh, 2005). Si les polluants sont uniquement extraits et accumulés dans la plante sans être transformés (ce qui arrive souvent pour les ETM), les plantes utilisées doivent ensuite être récoltées en vue de leur confinement ou de l'extraction des polluants, (Zerrouki, 2013).

3.3 La phytoremédiation ex situ

Cette stratégie est appliquée lorsque les racines des plantes ne peuvent pas atteindre les polluants. C'est le cas par exemple du traitement d'une nappe phréatique profonde ou d'une pollution d'un sol sur une épaisseur importante. Dans ce cas, les matériaux contaminés sont d'abord extraits mécaniquement du site puis transférés dans une zone de traitement où ils pourront être mis directement au contact des espèces végétales sélectionnées. Après l'extraction des polluants et la récupération des plantes, les substrats épurés sont ensuite replacés dans leur environnement d'origine. Le lieu de traitement peut être éloigné ou non du site contaminé mais quelle que soit sa localisation, l'extraction préalable des matériaux contaminés engendre un coût plus élevé que pour la phytoremédiation in situ. De plus, cette méthode génère beaucoup plus de perturbations au sein de l'écosystème que la phytoremédiation in situ. Elle n'apparaît donc pas plus écologique qu'un traitement chimique classique, (Zerrouki, 2013).

3.4 La phytoremédiation in vitro

Dans cette dernière approche, ce sont uniquement des organes, des composants de la plante (essentiellement des enzymes) ou des cellules (microalgues) qui sont utilisés et non pas des plantes entières comme dans les deux stratégies précédentes (Medina et al, 2004). Ces fractions végétales peuvent être utilisées directement sur le site pollué ou après extraction des substrats contaminés et visent à transformer essentiellement des polluants organiques. La phytoremédiation in vitro est plus onéreuse que les techniques précédentes car elle nécessite la préparation de fragments végétaux, de suspensions cellulaires, voire la purification d'enzymes. Cependant, une approche prometteuse est l'utilisation d'écorces modifiées de certaines espèces arborescentes pour fixer des polluants organiques et surtout métalliques présents en milieu aqueux (Prasad et al, 2001). Cette technique permet de concentrer les polluants dans un volume final plus faible et donc plus facile à traiter par la suite. L'autre intérêt de cette méthode est de valoriser en même temps les écorces issues de la transformation du bois, ce qui peut réduire considérablement les coûts de préparation.

3.5 Les techniques de phytoremédiation

La phytoremédiation est composée de plusieurs technologies à partir de plantes ayant chacune un mécanisme d'action différent pour l'assainissement des sols pollués par les métaux. Il s'agit notamment de :

3.5.1 La phytoremédiation par rétention des polluants dans le substrat

C'est la fixation des métaux ou des métalloïdes dans un milieu aérobie de la zone racinaire. Elle est aussi connue sous le nom de phytorestauration, c'est une technique d'assainissement à partir de plante qui stabilise les déchets et limite les voies d'exposition par l'érosion éolienne et hydrique. Elle peut apporter un contrôle sur l'hydraulique dans le sol, ce qui limite la migration verticale des contaminants vers les eaux souterraines, et peut améliorer physiquement et chimiquement la fixation des éléments dans le sol avec l'utilisation de divers amendements (Cunningham *et al.*, 1995 ; Schnoor, 2000).

Ce mécanisme peut se manifester de deux manières, comme suite :

- **Phytostabilisation :**

Cette technique procède par la limitation de la migration des polluants (essentiellement des ETM) dans les sols ainsi que leur absorption par les plantes. Les polluants sont ainsi immobilisés dans le sol et ne diffusent pas autour du site contaminé. L'avantage de cette stratégie par rapport à la phyto-accumulation est de ne pas avoir à traiter les plantes par la suite. Cependant, la phytostabilisation, si elle évite la propagation des polluants, ne permet pas une réelle décontamination des sites. Il s'agit plutôt d'une solution temporaire pour confiner rapidement une pollution avant qu'elle n'atteigne les milieux situés à proximité. Cette stratégie est généralement mise en place sur des mines d'extraction de métaux en fin d'exploitation avant d'utiliser par la suite des méthodes de dépollution de ces sites. Ce processus serait dû à la capacité de certaines plantes de sécréter des composés dans le milieu par voie racinaire. Ces molécules formeraient des complexes avec les cations métalliques, ce qui entraînerait la précipitation de ces derniers dans le sol et une forte diminution de leur absorption par les racines. La littérature donne peu d'exemples de métaux retenus dans le sol par les exsudats racinaires car ces exsudats ont plutôt l'effet inverse de solubiliser les éléments métalliques. Plusieurs publications font état cependant de la libération par voie racinaire d'acides organiques permettant la stabilisation de l'aluminium dans le sol. Selon les espèces végétales, un seul acide organique majoritaire peut être sécrété.

Par exemple, les racines du haricot (*Phaseolus vulgaris*) sécrètent du citrate (Miyasaka *et al.*, 1991) alors que le blé (*Triticum aestivum*) libère essentiellement du malate (Delhaize *et al.*, 1993). Toutefois, certaines espèces peuvent exsuder plus d'un acide comme le seigle (*Secale cereale*) qui excrète à la fois du malate et du citrate (Li *et al.*, 2000). Ces acides organiques sont sécrétés par les racines grâce à des canaux protéiques à anions liés à la membrane plasmique (Ma *et al.*, 2001 ; Pinneros et Kochian, 2001). La phytostabilisation est souvent améliorée par addition d'amendements dans le milieu contaminé. Ceux-ci ont pour objectif de modifier le sol et plus particulièrement d'augmenter le pH car un sol acide favorise la solubilité et l'absorption des métaux par les plantes. Les métaux sont généralement adsorbés au niveau de ces amendements et ne sont donc plus disponibles pour une absorption par voie racinaire. Il semblerait, d'après de nombreuses publications, que les amendements constituent la source majoritaire de stabilisation des métaux dans le sol et non pas des exsudats racinaires.

Les amendements les plus fréquemment apportés (sans que les

mécanismes de stabilisation soient réellement expliqués) sont des composés phosphatés, divers produits alcalinisants ou encore des composés organiques de type compost ou boues (Kumpiene et al, 2009). Des amendements avec des composés riches en calcium sont également efficaces car ce cation entre en compétition avec les cations métalliques au niveau de l'absorption par voie racinaire. Il a été montré par exemple au Brésil qu'un ajout de boues enrichies en silicate de calcium sur un sol colonisé par une Poacée (*Brachiariadecumbens*) permettait de limiter l'absorption de zinc et de cadmium dans la plante et d'augmenter la stabilisation de ces métaux dans le sol (Dos Santos et al, 2007). Une autre étude a montré que la présence de fer et de manganèse dans les amendements entraînait la formation de plaques hydroxydes de fer et de manganèse autour des racines de deux espèces de spartines (Cambrollé et al, 2008). Ces structures joueraient un rôle de barrière en adsorbant des métaux comme le plomb ou le zinc et en les stabilisant dans le sol autour du réseau racinaire.

- **Rhizodégradation :**

C'est un traitement biologique d'un polluant organique grâce à l'activité des bactéries et des champignons de la rhizosphère de certaines plantes vasculaires. La rhizosphère est une zone à forte densité et activité microbiennes formée par les racines et le sol avoisinant. Elle a été décrite pour la première fois chez des Fabacées par Hiltner en 1904 (Curl et Truelove, 1986). Les plantes peuvent modifier les conditions du sol et créer des conditions optimales pour le développement des microorganismes. Ces modifications sont dues à :

- ◇ la pénétration des racines dans le sol qui favorise la création de zones aérées stimulant la dégradation aérobie par les microorganismes.
- ◇ la sécrétion de divers composés dans le sol qui permettent une croissance et un développement optimal des bactéries et champignons de la rhizosphère.

Les exsudats racinaires constituent une source importante de carbone et d'azote pour les microorganismes décomposeurs. Ainsi des substances phénoliques libérées par les racines de mûrier, comme la catéchine ou la coumarine, stimulent la croissance de bactéries dégradant des PCB (Hedge et Fletcher, 1996). Ferro et al. (1994) ont également montré qu'une espèce de chiendent (*Agropyrondesertorum*) libérait des phénols utilisés comme nutriments par des bactéries dégradant le pentachlorophénol, un polluant de la famille des PCB.

D'autres familles de composés organiques sont dégradées grâce à l'association entre espèces végétales et microorganismes de la rhizosphère. Une étude en laboratoire a montré par exemple que les microorganismes associés à des cultures de solidage (*Solidago* sp.) ou d'une Fabacée (*Lespedezacuneata*) pouvaient dégrader en 6 jours plus de 80% de trichloéthylène apporté à hauteur de 70 mg / kg de sol (Walton et Anderson 1990). Païet al. (2001) ont présenté la possibilité d'éliminer le fongicide mefenoxam, un isomère de métalaxyl, grâce aux populations microbiennes associées à une Astéracée, le zinnia du Mexique (*Zinnia angustifolia*). Une concentration en fongicide de 20 mg / kg de sol a pu ainsi être traitée à presque 80% en l'espace de 3 semaines.

La rhizodégradation est aussi étudiée pour le traitement de milieux pollués par des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP). Des travaux ont montré par exemple que la présence de 10 mg de phénanthrène par kg de sol dans une culture de sorgho (*Sorghum bicolor*) stimule la libération d'exsudats par les plantes, notamment du fructose et du glucose donc la quantité libérée est presque doublée (Muratova *et al.*, 2009). Il en résulte une croissance plus importante des microorganismes de la rhizosphère dont la quantité est multipliée par 4. Les racines sécrètent également dans le milieu des enzymes de type oxydase et peroxydase dont les activités sont stimulées par des facteurs compris entre 4 et 8, ce qui renforce l'activité de dégradation du polluant. En 4 semaines, la concentration de polluant dans le sol est ainsi passée de 10 à 0,04 mg / kg.

3.5.2 La phytoremédiation par extraction des polluants

C'est absorption accrue de métaux, principalement par les plantes hyperaccumulatrices, processus qui doit être poursuivi pendant plusieurs saisons pour obtenir un effet (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Ce processus implique l'utilisation de plantes afin de faciliter l'élimination des contaminants métalliques à partir d'une matrice de sol (Kumar et al.1995). Les racines des plantes établies absorbent les métaux dans le sol et une translocation est opérée vers les pousses (parties aériennes, au-dessus du sol) où ils s'accumulent. Ceci peut se faire de différentes manières :

- **Phytoaccumulation** : Ce mécanisme permet d'extraire et d'accumuler des polluants dans les plantes mais sans que ces derniers ne subissent de dégradation ou de transformation. La phytoaccumulation est observée pour une majorité des ETM et dans des cas plus rares pour des polluants organiques comme les perchlorates (Mea-

gher, 2000 ; Susarlaet al,2002). Certaines plantes dites hyperaccumulatrices sont capables d'emmagasiner des grandes quantités d'éléments métalliques. Les polluants absorbés peuvent ensuite être extraits des tissus végétaux. Lorsque le but est de récolter les plantes, celles-ci doivent être capables de transporter ces polluants des racines vers leurs parties aériennes. En effet, si les polluants demeurent dans les racines, l'efficacité du traitement s'avère amoindrie, certaines racines ne pouvant être arrachées entièrement. Ceci aurait pour conséquence de libérer les polluants préalablement piégés.

Un métal est dit hyperaccumulé lorsque sa masse dans les différents tissus de la plante est supérieure à 0,1% de la masse sèche de la plante, soit 1 g / kg (Baker et Brooks, 1989). Il existe cependant des exceptions à cette définition : l'hyperaccumulation du cadmium est définie pour une quantité supérieure ou égale à 0,01% de la masse sèche de la plante et les plantes hyperaccumulatrices de fer, de manganèse ou de zinc doivent contenir au moins 1% de ces éléments dans leur masse sèche. Il existe peu d'études sur les plantes hyperaccumulatrices de radioéléments. Les rares données publiées sur les plantes capables de stocker de l'uranium mentionnent *Brassica juncea*, une Brassicacée pouvant accumuler dans certaines conditions jusqu'à 5 g par kg de matière sèche (Huang et al, 1998). Certaines espèces sont capables d'accumuler deux ETM ou parfois même davantage. Par exemple, le tabouret bleuâtre (*Thlaspi caerulescens*) est une Brassicacée hyperaccumulatrice de cadmium, plomb, nickel et zinc (Ebbs et al, 2002).

Il existe environ 450 espèces hyperaccumulatrices connues à l'heure actuelle (Baker et Brooks, 1989 ; Verbruggen et al,2009). Elles sont réparties dans environ 45 familles et près de 25% de ces espèces appartiennent à la famille des Brassicacées. D'autres familles sont également bien représentées mais dans des proportions plus faibles : Astéracées, Caryophyllacées, Euphorbiacées, Fabacées, Lamiacées ou encore Poacées (Prasad et Freitas, 2003). Parmi ces 450 espèces, environ 390 sont des hyper-accumulatrices de nickel.

Les mécanismes d'absorption, de transport et de compartimentation des ETM seront décrits plus précisément dans la troisième partie de l'introduction bibliographique car ils sont liés directement aux activités de recherche présentées dans ce manuscrit et nécessitent donc l'apport d'informations supplémentaires.

- **Phyto-extraction naturelle** : Pour qu'une plante soit adéquate pour la phyto-extraction d'un polluant donné, elle doit être capable durant

toute sa vie de résister à la toxicité du polluant et de l'accumuler dans ses parties aériennes. En effet, la phyto-extraction naturelle utilise des plantes hyper-accumulatrices qui peuvent naturellement extraire des teneurs importantes de métaux présents sur des sols pollués sans présenter de signes de phytotoxicité (Baker et al, 1994 ; Lombiet al, 2001 ; McGrath et Zhao, 2003 ; Do Nascimento et Xing, 2006 ; Quartacciet *al.*, 2006).

- **Phytodégradation ou phytotransformation** : La phytodégradation est la capacité des plantes de transformer des polluants organiques en sous-produits peu ou pas toxiques pour la plante (Newman et Reynolds, 2004). Elle ne s'applique donc pas aux ETM. La dégradation peut se faire au niveau des racines ou dans les parties aériennes sans intervention de microorganismes.
- **Phytovolatilisation** : C'est une forme particulière de phytodégradation. En effet, les plantes absorbent un polluant et le convertissent en une forme volatile peu ou pas toxique.

Ce phénomène peu fréquent a été mis en évidence surtout pour la transformation du sélénium, du mercure et de quelques solvants chlorés. Des plantes peuvent par exemple convertir du sélénium en diméthylsélénide qui est une forme volatile 100 fois moins toxique du sélénium (Meagher, 2000). Deux espèces végétales, la moutarde chinoise (*Brassica juncea*) et une macro algue d'eau douce, le charophyte dioïque (*Characanesens*) ont été décrites comme de bons phytovolatilisateurs de ce métal (De Souza et al, 2002 ; Terry et al, 2003). Cependant, le sélénium du sol entre en compétition avec les sulfates dans les voies d'absorption et de transport et peut être incorporé à la place du soufre dans la synthèse de cystéine ou de méthionine pour générer des protéines non fonctionnelles (Terry et al, 2000). Pour des espèces hyperaccumulatrices, qui n'incorporent pas le sélénium dans des acides aminés mais le compartimentent dans les vacuoles, on peut ainsi trouver des quantités de sélénium comprises entre quelques centaines de milligrammes à presque 10 g /kg de matière sèche (Zhu et al, 2009).

- **Rhizofiltration** : Ce mécanisme trouve des applications dans le cadre de la dépollution des eaux usées.

Il est basé sur l'utilisation de plantes flottantes ou enracinées (mais partiellement immergées de type hydrophytes et / ou héliophytes) possédant un fort taux d'évapotranspiration (Raskinet al, 1997). Les plantes fonctionnent comme des pompes qui vont absorber de grandes quantités d'eau et en rejeter par transpiration. Certaines espèces li-

gneuses tolérant des sols gorgés d'eau sont également des modèles intéressants pour la rhizofiltration. C'est par exemple le cas des saules qui peuvent absorber jusqu'à 200 litres d'eau par jour (Susarla *et al.*, 2002). Le résultat est une forte absorption des polluants métalliques ou organiques qui est due à la forte activité d'absorption d'eau par les plantes sélectionnées. La rhizofiltration est donc une étape préalable à une phytoaccumulation ou à une phytodégradation selon le type de polluant. De plus, l'assèchement du milieu aquatique permet la création d'un milieu aérobie favorable à la dégradation par des microorganismes des polluants non absorbés par les plantes. Cette rhizofiltration peut être réalisée directement sur le site (phytoremédiation in situ) ou par culture hydroponique en dehors du site après récupération et transfert des eaux contaminées (phytoremédiation ex situ).

Parmi les études réalisées, il a été montré que la jacinthe d'eau, une hydrophyte flottante, est une plante très prometteuse pouvant accumuler de nombreux métaux lourds suite à l'absorption d'eau (Liao et Chang, 2004). Les quantités de métal accumulées par ha vont de 0,24 kg pour le cadmium à plus de 25 kg pour le zinc. Les travaux de Zhang et al. (2007) comparant l'efficacité de plusieurs hydrophytes dans le traitement d'eaux contaminées a mis en lumière une corrélation entre une extraction active des polluants aquatiques par rhizofiltration et la stimulation d'activités anti-oxydantes comme la catalase ou la synthèse de proline.

Les différents mécanismes de phytoremédiation sont schématisés dans la Figure (3.1) :

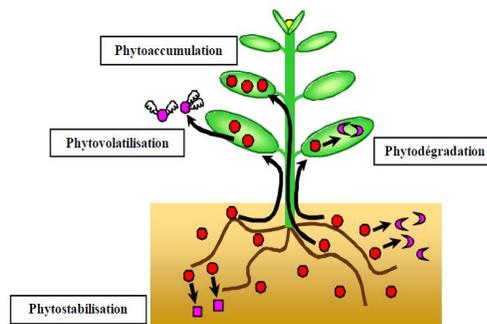


FIGURE 3.1 – Mécanismes de phytoremédiation. (Chris, 2010).

Les xénobiotiques (ETM ou composés organiques) représentés en rouge peuvent s'accumuler dans la plante en conservant la même forme ou être transformés (symboles roses) de différentes manières : dégradation dans le sol ou dans la plante (symboles en croissant), volatilisation dans l'atmosphère (ronds ailés) ou stabilisation dans le sol (carrés) (Chris, 2010).

3.6 L'Hyperaccumulation

Sur la base des études de Baker et Brooks (1989), les plantes hyperaccumulatrices sont définies comme des plantes qui accumulent des concentrations $> 1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb, Cu, Co, Cr ou Ni, et/ou $> 10.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Mn ou Zn, et/ou $> 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cd.

Cependant, Shen et Liu (1998) ont défini une plante comme hyperaccumulatrice : dans laquelle les concentrations en Pb dans les parties hors sol sont de 10 à 500 fois supérieures à celles des plantes issues de sites non contaminés, et avec un facteur d'enrichissement $R > 1$. De plus, les deux facteurs de bioaccumulation (BCF) et de translocation (TF) peuvent être utilisés pour estimer le potentiel d'une plante vis-à-vis de la phytoremédiation. Les plantes présentant des valeurs de TF et en particulier de BCF inférieurs à 1, ne conviennent pas pour la phytoextraction (Fitz et Wenzel, 2002). Mais les espèces tolérantes aux métaux lourds, présentant des valeurs de BCF élevées et des valeurs basses de TF, peuvent être utilisées pour la phytostabilisation d'un site contaminé, avec un couvert végétal (Yoon et al, 2006).

Cependant, l'efficacité de la phytoremédiation est avant tout dépendante de la ou des plantes choisie(s) et conduit à rechercher les plantes aptes à tolérer et à accumuler les métaux. L'hyperaccumulation implique trois processus majeurs (Salt et Krämer, 2000) :

- L'absorption rapide des métaux par les racines,
- Le Taux élevé de translocation des racines vers les parties aériennes,
- La capacité élevée de stockage par compartimentation dans la vacuole.

Avec plus de 397 espèces végétales répertoriées, les plantes hyperaccumulatrices appartiennent à 45 familles différentes (Salt et al, 1998 ; Reeves et Baker, 2000) et environ 75% de ces espèces sont des hyperaccumulateurs de Ni se développant sur des sols à serpentine (Brooks et al, 1998). *Thlaspi caerulescens* est considéré comme une espèce modèle. Métallophyte endémique, hyperaccumulateur principalement du Cd, Zn et Ni, elle constitue l'une des

espèces les plus étudiées car elle possède les trois caractéristiques énoncées ci-dessus (Baker et al, 1994 ; Chaudhry et al, 1998 ; Zhao et al, 2002).

D'autre part, plusieurs plantes ont été trouvées tolérantes aux métaux, et sont appelées "exclueuses" (excluders) et sont capables de restreindre l'absorption des métaux et/ou la translocation depuis les racines vers les parties aériennes (Baker, 1981), et elles poussent sur des milieux présentant des concentrations élevées en métaux toxiques. (Prasad et Frietas, 2003).

3.7 Les avantages de la phytoremédiation

La phytoremédiation est un processus naturel et est donc perçue par le public comme un acceptable processus de traitement des déchets de matériaux contaminés, comme les sols.

- Théoriquement, la phytoremédiation est utile pour la destruction complète d'une grande variété de contaminants. De nombreux composés qui sont légalement considérés comme dangereux peuvent être transformés en produits non dangereux. Cela élimine le risque de futurs associés à la responsabilité de traitement et d'élimination des matières contaminées.
- Au lieu de transférer les contaminants d'un milieu à l'autre, par exemple, à partir de la terre à l'eau ou l'air, la destruction complète de l'objectif de polluants est possible.
- La phytoremédiation peut souvent être réalisée sur place, souvent sans provoquer de perturbation majeure des normales activités. Cela élimine aussi la nécessité de transporter les quantités de déchets hors site et le potentiel de menaces pour la santé humaine et l'environnement qui peuvent survenir au cours du transport.
- La phytoremédiation peut s'avérer moins coûteuse que d'autres technologies qui sont utilisées pour le nettoyage de déchets dangereux et des écosystèmes, (Zerrouki ; 2013).

3.8 Les limites de la phytoremédiation

Les plantes hyperaccumulatrices se développent naturellement sur des sites riches en métaux et possèdent une capacité naturelle pour extraire des teneurs inhabituellement élevées de métaux et sont capables de les transférer efficacement dans leurs parties aériennes. Une telle capacité justifie l'utili-

sation de ces plantes pour décontaminer les sols pollués par les métaux (Brooks, 1998).

Cependant, ces plantes ne sont pas idéales pour la phytoremédiation du fait de leur croissance et de leur biomasse faibles. En outre, ces plantes n'accumulent souvent qu'un métal spécifique parmi les différents métaux présents simultanément sur un même site. Ces faits les disqualifient pour la phytoremédiation commerciale des sols pollués par les métaux lourds, particulièrement des sites à contamination multiple (Krämer, 2005 ; Lestan, 2006).

C'est pour tenter de surmonter ce problème que la culture de plantes ayant une biomasse élevée a été proposée, pour extraire les métaux des sols ; cette phytoextraction, assistée ou non par les chélateurs, devant se réaliser sur une période de temps raisonnable (Huang et al, 1997 ; Lombiet al, 2001).

Chapitre 4

Les plantes utilisées dans la phytoremediation (Cas du Romarin)

L'HOMME a toujours su utiliser les plantes pour sa survie. Elles ont d'abord servi de ressource alimentaire, de matériaux de construction et à des fins thérapeutiques. On pourrait multiplier les exemples très nombreux d'utilisation des plantes. Depuis une dizaine d'année et face aux nombreux problèmes de pollution, certaines espèces semblent être intéressantes car potentiellement accumulatrices de polluants. On pourrait donc envisager de les cultiver sur des sols contaminés par certaines molécules afin qu'elles extraient ces substances toxiques. C'est le concept de phytoremédiation ou dépollution des sols par des plantes. (Dabouineau, 2005)

Certaines espèces végétales sont naturellement adaptées à la présence de métaux lourds dans les sols. Des plantes dites hyperaccumulatrices telles que *Thlaspi caerulescens*, *Arabidopsis halleri*, *Brassica juncea*, *Alyssum lesbiacum*, sont particulièrement résistantes à ces polluants et capables d'accumuler certains éléments (Zn, Cd, Ni) jusqu'à 100 fois plus que les autres espèces. Elles restent toutefois peu utilisées pour dépolluer les sols car elles présentent souvent une croissance lente et une faible biomasse. Les plantes " idéales " doivent, en effet, associer un certain nombre de propriétés : croissance rapide, forte biomasse, forte compétitivité et haute tolérance à la pollution. Elles doivent, de plus, avoir un potentiel d'absorption racinaire important (racines développées, transporteurs efficaces,...) et être capables soit de stabiliser le polluant dans les racines (phytostabilisation), soit de le transporter et de l'accumuler dans les organes récoltables (phytoex-

traction), soit de le relarguer sous forme moins toxique dans l'atmosphère (phytovolatilisation). Pour améliorer les performances des processus de phytoremédiation. (Vavasseur et al, 2008)

Des études dans le domaine de la phytoremediation des sols pollués en milieu routier par *Hordeum vulgare* et *Helianthus annuus* ont été effectuées, (Zerrouki, 2013); révélant ainsi des potentiels d'accumulation assez élevé dans les différentes parties des deux plantes.

Cas du Romarin :

4.1 Définition

Rosmarinus officinalis.L, est une espèce pérenne, native de la zone méditerranéenne, il est donc adapté aux critères pédologiques de cette région, souvent calcaires avec un pH élevé, et au climat semi-aride. C'est un arbrisseau aromatique de la famille des Lamiacées possédant des feuilles persistantes sans pétiole, coriaces, étroites, enroulées sur les bords et blanches-cotonneuses sur la face abaxiale. Il est capable de fleurir toute l'année, et plusieurs fois dans une même année. Il pousse à l'état sauvage sur le pourtour méditerranéen jusqu'à 1500 m, en particulier dans les garigues arides et rocailleuses, sur terrains calcaires. Il possède une biomasse importante, et mesure entre 0,50 m et 1,50 m. Les fleurs bleu pâle maculées intérieurement de violet, à calice court en cloche et corolle longue avec deux étamines, sont en petites grappes denses axillaires en forme d'épis (Guittonneau and Huon, 1993). Les fruits sont des tétrakènes bruns. Le romarin dégage une odeur d'encens légèrement camphrée (Cala *et al.*, 2005).

4.2 Position systématique

Sous règne : Cormophytes

Embranchement : Spermaphytes

Sous embranchement : Angiospermes

Classe : Eudicots (Dicotylédone)

Sous-classe : Gamopétales

Série : super ovaire : Tétracyclique

Ordre : Lamiales

Famille : Lamiacées

Genre : *Rosmarinus*



FIGURE 4.1 – Habitus de *Rosmarinus officinalis*. L (cliché Bouras, 2014)

Espèce : officinalis

Nom vulgaire : Romarin. (Hoefer, 1994)

4.3 Noms vernaculaires

Rosmarinus du latin Rose de la mer. Cette étymologie est controversée : en fait "ros" viendrait d'un nom du latin dérivant de rhus "rhus=sumac" qui rappelle l'aspect d'arbrisseau de la plante (Dela-veau, 1987). (Garnier *et al.*, 1961).

France : Romarin

Allemagne : Rosmarin, Weihrauchkraut, Bodekraut

Angleterre : Rosemary

Espagne : Romero

Italie : Rosmarino

Grèce : Dendrolibano

Inde : Rusmari

Chine : Mi tiehiang

Afrique du Nord : Iklil ou Yazir ou Halhal

4.4 Morphologie et phénologie de l'espèce

4.4.1 Appareil végétatif

La racine du *Rosmarinus officinalis* est profonde et pivotante et la tige est un rameau de 0.5 à 2 mètres, elle est tortueuse, anguleuse et fragile. L'écorce est linéaire à cyme axillaire plus ou moins simulant des épis. (Sanon, 1992).

Les feuilles sont linéaires, gaufrées, coriaces, sessiles, opposées, rigides et brillantes à bords repliés, verdâtre en -dessus plus ou moins hispides blanchâtre en dessous de 18 à 50 x 1.5 à 3mm.



FIGURE 4.2 – Polymorphisme foliaire de *Rosmarinus officinalis*. (Mostefai, 2012)

Les feuilles sèches dégagent une forte odeur et un gout amer. Elles contiennent jusqu'à 2% d'huile essentielle, renfermant du Cinéol et du Borneol, des alcaloïdes et des acides organiques. (JanvolaetJinistodola, 1983). La structure de la feuille est adaptée à la sécheresse par sa cuticule épaisse sur la face supérieure et sa forme à bords enroulés vers l'intérieur. L'épiderme inférieur est peu cutinisé, et riche en stomates. La présence de poils tecteurs sur la face inférieure limite la perte d'eau par évaporation.

La feuille possède des poils sécréteurs glanduleux sur les 2

épidermes, un hypoderme est présent sous l'épiderme supérieur. La nervure médiane est saillante sur la face inférieure.

4.4.2 Appareil reproducteur :

Les fleurs sont très courtes en grappes axillaires et terminales. Chaque fleur environ 1cm de long de couleur purpurin ; bleu pâle ou blanchâtre, en cloche bilabée à lèvre supérieure ovale entière et à lèvre à 2 lobes lancéolés. Lèvre supérieure en casque légèrement bifide. Lèvre inférieure à 3 lobes dont le médian est large et concave. Les 2 étamines sont plus longues que la corolle. L'ovaire présente deux carpelles surmontées d'un style long courbe et bifide.

Le Fruit est tétakène de forme ovale située au fond du calice. Il est en baie, sèche et lisse.



FIGURE 4.3 – Fleurs du romarin(Mostefai, 2012)

4.5 Répartition, écologie et culture de l'espèce :

Rosmarinus officinalis est une plante spontanée de tout le bassin méditerranéen et plus particulièrement du littoral qui demande un sol calcaire, de faible altitude, ensoleillé et modérément sec. De par ces exigences, elle est indigène des pays méditerranéens tels que, l'Italie,

l'Espagne, la Tunisie, le Maroc, l'Algérie, l'Ex-Yougoslavie, l'Albanie, l'Egypte, la Grèce, Chypre et jusqu'en Asie mineure, au Portugal, au nord-ouest de l'Espagne (Davis, 1982).

En France, elle est abondante dans les garrigues du Midi (Provence, Languedoc, Pyrénées orientales, Corse). En Algérie, cette plante est bien apparente en différentes régions. En Oranie elle est souvent cultivée comme plante d'ornement, on la trouve dans la steppe comme dans le littoral.

Nous pouvons rencontrer le romarin cultivé à différentes altitudes suivant les étages bioclimatiques.

Rosmarinus officinalis est fréquemment cultivé dans les jardins comme plante d'ornement ; mais aussi pour ses différentes vertus phytothérapeutiques.

4.6 Utilisations

4.6.1 Historique

Le romarin est cité en médecine islamique comme étant bon pour le mal de tête, les piqûres d'abeilles et scorpions, l'épilepsie, l'expulsion du pus des ulcères d'après MUWAFQA'AL-DIN ABU MANSIIR ALI AL-HERAWI entre 971 et 987, et il posséderait également des propriétés anti-inflammatoire et serait un antidote des poisons selon HAKIM MAYSERI, 991. Le romarin est cité aussi comme plante expectorante, bonne pour les coliques si l'on se réfère à IBN AL-QIF MASIHI AMINE AL-DAWLA ABU FARAJ entre 233 et 286, et comme une plante utile pour le mal de tête et diurétique selon IBN ROSHD ABU AL-WALID MOHAMMED, 1198.

Le botaniste IBN AL BAYTAR au XIII^{ème} siècle décrit 1400 drogues utilisées en Afrique du Nord dans un "Traité des Simples", traduit en latin (Corpus Simplicum Medicamentorum) et en français par Leclerc (1877-1883). Dans cet ouvrage, il attribue au Romarin "aklil" plusieurs propriétés médicinales.

Le romarin est plusieurs fois décrit comme étant "la panacée de l'Afrique du Nord", il est cité au XVII^{ème} siècle par ABDERRAZZAQ EDDJEZAIRI (1874) en Algérie et, au XIX^{ème} siècle au Maroc par Renaud et Colin en 1934 (cités in FOURNIER, 1948, et BELLAKHDAR en 1978). (Hoefler, 1994).

4.6.2 Utilisation en médecine traditionnelle

(Hoefler, 1994)

Usage interne

- ◇ Tonique - Stimulant : surmenage, asthénie, quelques convalescences, paralysies, épilepsies.
- ◇ Apéritif - Stomachique- Dépuratif : apéritif à jeun, maux d'estomac, vomissements, fermentations intestinales
- ◇ Antitussif et antispasmodique : toux, asthme, coqueluche, spasmes vasculaires, l'hypotension.
- ◇ Ocytocique - Emménagogue : effet abortif, accélération d'accouchement.
- ◇ Diurétique : hydropisie et œdème.
- ◇ Cholagogue et cholérétique : cholecystites chroniques, d'ascites par hypertrophie du foie, d'ascites par cirrhose, ictères par hépatite ou par obstruction.
- ◇ Autres utilisations : circulation sanguine, palpitations cœur, vertiges, névralgie

Usage externe

- ◇ Antiseptique et cicatrisant : circoncision, amygdalites.
- ◇ Emménagogue : amélioration du flux menstruel.
- ◇ Anti-rhumatismal - Anti-inflammatoire : gonflements articulaires et œdèmes, maux de gorge
- ◇ Stimulant - Revitalisant : fortification cuir chevelu, bains tonifiants, composition de shampoings
- ◇ Anticonceptionnel : stérilité temporaire (associé à *Artemesia maritima*)
- ◇ Antiparasitaire : gale, pédiculose

4.7 Le Romarin dans la phytoremédiation

En général, les études concernant la capacité de *R. officinalis* à extraire les métaux du sol dans un but de phytoremédiation sont peu disponibles. Or, les travaux effectués jusqu'à présent ont cherché à mettre

en évidence l'utilisation du romarin cultivé sur des sols pollués par les métaux lourds et le risque de poser un problème de santé publique.

En effet, *R. officinalis* est une plante médicinale dont l'huile essentielle est utilisée en cosmétique, parfumerie et pour les thérapies naturelles (Cala et al, 2005 ; El-Rjoob et al, 2008). On retrouve cette herbe condimentaire dans la cuisine méditerranéenne, sous la forme fraîche ou séchée. Outre son utilisation fréquente en parfumerie, cette plante mellifère est réputée pour son miel. On lui attribue par ailleurs de nombreuses vertus phytothérapeutiques : stimulant nerveux, cholérétique (facilite la digestion par la sécrétion de bile) et cholagogue (facilite la digestion par l'évacuation des graisses). (Affholder, 2013).

Son utilisation dans le cadre d'un programme de réhabilitation d'un sol pollué pourrait donc avoir un avantage non négligeable, à savoir la valorisation après récolte des parties aériennes contaminées. Il ressort des quelques études disponibles sur le romarin que la distribution des métaux dans la plante n'est pas homogène et est fonction du métal concerné. Ainsi, Pb, Cu, Zn et Cd se retrouvent en plus grande quantité dans les fleurs (fleurs ζ feuilles ζ tiges), alors que Ni et Fe sont retrouvés majoritairement dans les feuilles (feuilles ζ fleurs ζ tiges). Au contraire, les résultats obtenus par (Testiati et al, 2013) sur le site de l'ancienne usine montrent que le romarin accumule significativement plus de Pb et As dans les tiges que dans les feuilles. El-Rjoob et al (2008) observe une corrélation positive entre la concentration en ETMM dans les parties aériennes et dans le sol pour Pb, Cu, Zn et Cd, alors que Testiati et al. (2013) n'observe pas de corrélation positive que pour Pb et As. Les résultats des études réalisées sur le romarin sont unanimes : le romarin n'est pas un hyperaccumulateur. En effet, les facteurs de bioaccumulation sont généralement très inférieurs à 1 (Moreno-Jimenez et al, 2012, 2011 ; Madejon et al, 2009 ; Testiati et al, 2013). Même en cas de contamination très importante des sols, les concentrations dans les parties aériennes ne dépassent pas 1 g/kg pour Cu, Pb ou As, et 10 g/kg pour Zn (Testiati et al, 2013) et ne dépassent pas les niveaux normalement trouvés dans les plantes. Ainsi, cette espèce transloque peu les ETMM vers ses parties aériennes, ce qui en fait une espèce peu adaptée à un processus de phytoextraction. Cependant, Madejon et al, (2009) a mis en évidence l'effet positif du romarin sur la rhizosphère, puisqu'en sa présence la biomasse microbienne et l'activité arylsulphatase augmentent dans le sol. L'arylsulphatase

est une enzyme extracellulaire qui catalyse l'hydrolyse des esters sulfates organiques en SO_4^{2-} disponible pour les plantes. Cette espèce semble également capable de diminuer la fraction labile d'arsenic (extraction au $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Moreno-Jimenez et al, 2012). Les résultats de ces premières études indiquent que le romarin pourrait constituer une option intéressante pour la phytostabilisation des ETMM. En effet, en plus de ne pas accumuler les ETMM dans ses parties aériennes et de favoriser la vie microbienne du sol, la présence de romarin diminue significativement l'écoulement, l'érosion et la compaction des sols. La protection des sols par le romarin est principalement lié à la couverture de ses parties aériennes et à sa dense litière qui influence l'infiltration de l'eau en interceptant une grande partie des gouttes de pluie et en diminuant leur énergie cinétique (Zuazo et al, 2004). (Affholder, 2013).

Cependant, peu de données sont disponibles concernant les mécanismes de tolérance mis en place par le romarin en présence d'ETMM. Les études effectuées portent essentiellement sur les capacités d'accumulation des ETMM par cette espèce.

Les mesures effectuées sur le romarin, ont mis en évidence la capacité de ce dernier à tolérer de fortes concentrations en ETMM et même à en accumuler certains. Son caractère pérenne, ainsi que sa biomasse importante en font un candidat potentiel pour un projet de phytoremédiation (Testiati et al, 2013).

4.8 Bilan bibliographique

La pollution d'origine routière, causée par les émissions d'échappement du moteur, par l'usure des véhicules, les équipements de la route et la chaussée, constitue une pollution chronique de proximité qui influe directement sur l'environnement, que ça soit par dépôt sec ou humide ou via les eaux de ruissèlement. Cependant, tous les éléments de l'écosystème sont impactés ; les hydro-systèmes et/ou souterrains, l'atmosphère, les sols et les végétaux et bien sûr l'humain.

Parmi une liste désormais importante en polluants, les métaux lourds occupent une place non négligeable. Les éléments traces métalliques sont des substances non biodégradables ce qui les différencie des autres contaminants organiques. Leur émission, leur répartition et leur devenir ont fait et font toujours l'objet de différentes études anciennes et récentes.

Cependant, Selon plusieurs scientifiques, les sols ne sont pas le piège final pour ces éléments parce que lorsque des changements dans les conditions physico-chimiques de l'environnement se produisent, les ETM peuvent être remobilisés par divers mécanismes engendrant ainsi la contamination de l'eau ressource ou l'assimilation par les plantes.

En outre, les études ont montré que les particules métalliques, une fois sur la surface des feuilles ne pénètrent pas à l'intérieur et peuvent être facilement lavés par la pluie, ce qui n'est pas le cas pour les polluants dans leur forme biodisponible, qui, une fois absorbés par les racines, ils peuvent être transloqués vers les parties aériennes.

Les plantes s'adaptent différemment selon les variétés. Certaines ne sont pas tolérantes et meurent au contact des métaux. D'autres présentent des réactions de défense et l'absorption en changeant le pH et cependant réduisent la mobilité des éléments traces. D'autres sont plus tolérantes à ces derniers et même les accumulent.

Récemment, de plus en plus d'études sont menées sur la réhabilitation des sols contaminés par des métaux lourds. La capacité de certaines plantes à tolérer ou même à accumuler des métaux a ouvert de nouveaux domaines de la recherche sur le traitement des sols portant sur la phytoremédiation.

En effet, la végétalisation des sols peut être une pratique efficace pour la réhabilitation de ces derniers, et c'en limitant l'érosion par l'eau et le vent, en fixant les ETM et en améliorant le paysage. Cependant, face aux contraintes du terrain, il est impératif de sélectionner des

espèces adaptées ou adaptables. Les espèces natives étant généralement comme les plus prometteuses.

Des études portant sur les mécanismes de tolérance du *Rosmarinus officinalis* aux ETM, dans le cadre des perspectives pour une réhabilitation des sols pollués, en région d'Aix En Provence a mis en avant le potentiel de phytostabilisation du romarin en milieu méditerranéen. Sa biomasse importante, son réseau racinaire dense, sa tolérance et son caractère pérenne et local en font un candidat intéressant.

Le but de ce travail est l'évaluation du potentiel phytoremédiateur de l'espèce *Rosmarinus officinalis* sur les sols pollués par les ETM émis par le trafic routier dans la périphérie de la ville de Sidi Bel Abbas.

Deuxième partie

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre 1

Le site d'étude.

1.1 Situation géographique de la zone d'étude.

La commune de Sidi Bel Abbas se situe entre les deux parallèles 35° et 11° Nord, et 0° et 38° Ouest, elle fait partie de la plaine de l'atlas tellien. La plaine de Sidi Bel Abbas est un pôle important au niveau national et territorial, qui fait partie de l'ensemble des hautes plaines oranaises, son altitude varie de 500 à 700m du Nord au Sud. Elle se situe entre l'atlas tellien au Nord et les hauts plateaux aux monts de Tlemcen, Saida au Sud. (Imerzoukenes, 1982).

La commune de Sidi Bel Abbas couvre une superficie de 69,74 Km² dont 45,47 Km² en SAU, soit 65 % de la surface totale. (Daira de Sidi bel Abbas), Elle est localisée dans un riche bassin intérieur agricole, dont les altitudes moyennes sont de 480 m et des pentes très faibles.

La commune de Sidi Bel Abbas est limitée par les communes d'Ain Thrid et Sidi Brahim au nord et la commune des Amarnas au sud, à l'est c'est la commune de Tilmouni et à l'ouest la commune de Sidi Lahcène. La figure 1.1 montre la situation géographique de ville de Sidi Bel Abbas.

1.2 Caractéristiques topographiques

Les grandes unités topographiques de la commune sont organisées grossièrement de part et d'autre de l'axe de l'oued Mekerra, que ce soit dans le nord et le sud ou entre l'est et l'ouest. L'agglomération de Sidi Bel Abbès est centrale par rapport à sa commune et occupe les zones

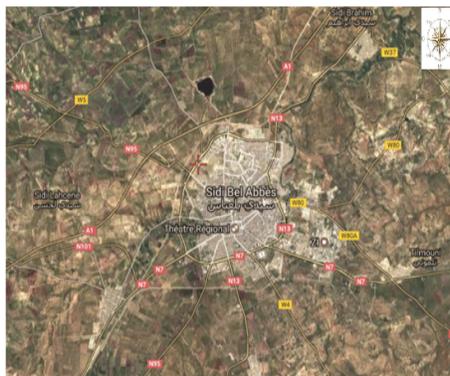


FIGURE 1.1 – Situation géographique de la ville de Sidi Bel Abbès. (Google Map, 2016)

les plus déprimées topographiquement.

L'axe de l'oued orienté ouest-est occupe un couloir entouré par des petites collines. Ces collines ne dépassent pas les 550 m en altitudes absolues, mais dominent la vallée par des dénivelées de 20 à 30 m, importants surtout dans la partie Nord-Ouest où l'oued Mekerra est bien encaissé.

Cette configuration topographique, sans être très accidentée, fait que les pentes principales convergent de toute part vers l'agglomération. (URBAT, 2004)

1.3 Caractéristiques climatiques

Selon la classification de Koppen Geiger la commune de Sidi Bel Abbès appartient à l'étage bioclimatique méditerranéen semi-aride à influences continentales. Elle est caractérisée par des saisons tranchées avec une période fraîche et humide et une période chaude et sèche, les précipitations moyennes sont de 442 mm, et une température annuelle moyenne de 15,7 °C. D'après les données du site CLIMATE-DATA.ORG, le mois le plus sec est celui de Juillet avec seulement 2 mm. Les précipitations record sont enregistrées en Décembre. Elles sont de 70 mm en moyenne. 24.6 °C font du mois d'Aout le plus chaud de l'année. Le mois le plus froid de l'année est celui de Janvier avec une température moyenne de 8.3 °C. Entre le plus sec et le plus humide des mois, l'amplitude des précipitations est de 68 mm. (1.2)

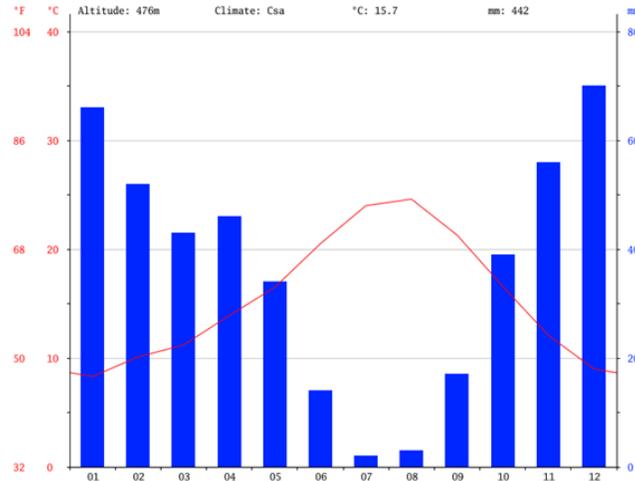


FIGURE 1.2 – Diagramme climatique de Sidi Bel Abbès (<https://fr.climate-data.org/location/3690/>) Consulter Avril 2016.

1.4 Caractéristiques hydriques superficielles et souterraines

Le réseau hydrographique superficiel dans la ville de Sidi Bel Abbès se limite au tronçon de oued Mekerra qui traverse l'agglomération de l'ouest en est sur près de 04 km.

Un second oued, celui d'oued Malah coule dans une partie Nord Est à la périphérie de la ville.

La constitution du substrat et des formations superficielles dans la plaine en général et dans la commune en particulier constitue des potentiels d'aquifères phréatiques importants. (SOGREAH, 1979)

1.5 Caractéristiques édaphiques

Le substrat géologique dans la commune de Sidi Bel Abbès est à dominance secondaire, mais n'affleure presque pas puisqu'il est recouvert par de fortes épaisseurs de formation plio-quaternaire à dominantes de poudingues et d'alluvions. Les formations quaternaires les plus anciennes sont encroûtées. Cette croûte sur certaines hauteurs où elle n'a

pas été perturbée paraît sous forme de dalle calcaire épaisse. Ces formations ont été favorables à la formation de sols profonds que nous retrouvons dans plus de 30 % de la superficie de la plaine. (URBAT 2004)

Une analyse des caractéristiques chimiques et physiques des sols de la plaine de Sidi Bel Abbess met en évidence les points suivants : (Faraoun et Benabdeli, 2010)

- ◇ La teneur en calcaire total s'accroît régulièrement avec la profondeur pour tous les types de sols rencontrés, ou on note une grande accumulation de carbonate de calcium.
- ◇ La teneur en matière organique diminue avec la profondeur, les premiers horizons présentent des valeurs très élevées (entre 3.8 % et 8 %). Les horizons inférieurs marquent une nette diminution avec une teneur moyenne minimum ne dépassant pas 1%.
- ◇ Les caractéristiques physiques révèlent qu'à l'exception des sols fersiallitiques à texture argileuse, les différents types de sols présentent une texture équilibrée, une bonne stabilité structurale et une conductivité électrique basse, qui les rangent dans la classe des sols non salés.
- ◇ Les sols présentent un bon drainage et une vitesse de filtration normale, à l'exception des sols fersiallitiques à texture argileuse.

1.6 L'occupation des sols

Selon les données de l'URBAT (2004), les grandes occupations du sol dans la commune de Sidi Bel Abbess étaient à dominante agricoles et particulier pour deux grandes spéculations : la vigne sur les coteaux et les céréales dans les basses terres. Certains espaces privilégiés ont été occupés par des maraîchages ou de l'arboriculture.

Aujourd'hui, la tendance de l'occupation du sol avec les extensions urbaines dans tous les sens, les espaces agricoles reculent, l'espace urbanisé de l'agglomération et de ces périphéries qui s'étend sur plus de 2500 ha constitue une grande tache de béton à l'intérieur d'une plaine agricole.

1.7 Organisation de la ville de Sidi Bel Abbès

Considérée comme ville neuve par rapport aux grandes métropoles du pays, la ville de Sidi Bel Abbès a su tirer profit de sa situation et de sa position géographique pour jouer un rôle régional et local important.

L'analyse de l'organisation de la ville révèle des distorsions entre le nord et le sud. Le premier compte essentiellement des équipements normatifs de proximité auxquels s'ajoutent des équipements structurants d'importance régionale, voire même nationale. Dans la partie Sud, les équipements sont d'abord plus fournis, même s'ils sont encore concentrés autour du centre-ville, et plus diversifiés et on assiste même à la spécialisation de certains quartiers en équipement administratifs commerciaux ce qui rend ces quartiers toujours attractifs en accentuant les déséquilibres de fonctionnement de la ville.

L'ONS indique qu'en 2008, la population de la ville a atteint 204 181 habitants répartis sur 50 860 habitats, en 2016 la Daira de Sidi Bel Abbès affiche sur son site web un nombre de 236, 114 habitants.

1.8 Réseau routier et voies de communications

La ville de Sidi Bel Abbès dispose d'un réseau de voirie assez dense et très différencié, s'articulant autour de la rocade qui ceinture la ville des cotés Est et Sud. La qualité de la couverture spatiale de la ville par le réseau de voirie, elle diffère d'un quartier à un autre. A l'heure actuelle, la ville est dotée de 3 gares routières.

A l'hyper centre, les principaux axes jouissent de caractéristiques géométriques relativement bonnes permettant une bonne accessibilité aux différents endroits. Il subsiste, néanmoins, quelques voies de desserte où les dimensions de la chaussée sont plus réduites.

Au niveau des autres quartiers, ces derniers disposent d'un réseau de desserte assez riche enserré par les voies de distributions. Cependant le réseau de voirie dans son ensemble dispose de bonnes caractéristiques géométriques et des largeurs de voies de circulation dépassant 3 m, à l'exception d'un dysfonctionnement au niveau de quelques carrefours. (Concept consulting, 2007)

1.8.1 Nombre de voies et hiérarchisation du réseau

Le réseau interne

Est à une grande majorité à deux voies de circulation dont la largeur de chaussée varie de 5 à 10,50 mètres. Le réseau de voirie sélectionné dans l'étude du plan de circulation de la ville de SBA présente près de la moitié un profil à 2 voies de circulation présente respectivement 20% et 11% constituant en majorité les axes de contournements et certains grands boulevards. Aussi, il y a lieu de souligner l'existence d'axes ne présentant qu'une seule voie de circulation ayant une chaussée très étroite.

Quant à la hiérarchisation du réseau, elle révèle 3 types de voies dont ; des voies principales qui assurent la liaison entre la ville et les communes avoisinantes, des voies de distribution ou secondaires et des voies de desserte ou tertiaires.

Le réseau externe

On distingue :

◇ **Les routes nationales :**

- RN 07 Est : vers Sfifef
- RN 07 Ouest : vers Sidi Lahcen
- RN 13 Nord : vers Sidi Brahim
- RN 13 Sud : vers Telagh
- RN 95 Sud : vers Boukhanifis
- RN 95 Nord : vers Tessala

◇ **Les chemins de wilaya :**

- CW 04 Nord : vers Tessala
- CW 04 Sud : vers HassiDahou
- CW 80 : vers Tilmouni

Le réseau de voirie est en majorité à circulation bidirectionnelle avec 70% des sections, 30% de ce réseau présente des sections unidirectionnelles. Celles-ci se concentrent au niveau l'hyper centre de la ville de Sidi Bel Abbes.

1.9 Le trafic routier de la ville de Sidi Bel Abbès

Le total de véhicules motorisés dans la ville de Sidi Bel Abbès, arrêté à décembre 2015 est de 22 138, toutes catégories confondues, selon le service des cartes grises de la Daira de Sidi Bel Abbès.

Dans le cadre du plan de transport de la ville de SBA, un comptage des flux Tout Modes Motorisés (TMM) s'est inséré dans la série d'enquête au sein de la ville de SBA, effectué par le bureau d'études des transports urbain (BETUR). Afin d'avoir une image réelle du vécu quotidien en matière de flux de véhicules, des enquêtes ont été réalisées du 18 janvier au 10 février 2011. Ainsi la période horaire d'enquête, de 15h à 18h afin d'englober toute la période de pointe du soir.

Toute fois afin de connaître la répartition horaire de déplacements sur toute la journée, certains axes routiers ont fait l'objet d'un comptage journalier de 07 à 19h. Pour cela 20 postes de comptages ont été choisis de manière à intercepter les principaux mouvements entrants à et sortants de l'agglomération et de connaître la distribution du trafic et de la charge sur les principaux axes au réseau de voirie.

Pour l'analyse, les postes de comptages ont été regroupés en 04 cordons distincts :

- ◇ Cordon centre-ville et pénétrantes : 03 postes
- ◇ Cordon périphériques : 10 postes
- ◇ Cordon extérieur : 04 postes
- ◇ Cordon rocade : 03 postes

Le tableau 1.1 englobe les chiffres totaux à la suite d'un comptage des véhicules motorisés tous types confondus, à l'heure de pointe, comme suit :

TABLE 1.1 – Total des moyens motorisés par cordon en heure de point (BETUR, 2011)

Axes	Centre villes	Périphérique	extérieur	Rocade
Nombres de véhicules	4809	11123	4103	5705

Les détails sur les types de véhicules motorisés ; véhicules particulier (VP), taxi, bus, poids lourd et semi-remorques (PL, SR), véhicules utilitaires (VU), recensés par cordon à l'heure de pointe sont résumés dans le tableau 1.2. Les chiffres révélés par l'enquête montrent claire-

TABLE 1.2 – Pourcentage des types de véhicules recensés en heure de pointe (BETUR, 2011)

	Centre villes	Périphérique	extérieur	Rocade
VP	60.46	49.5	49.5	50.7
Taxis	24.22	22.82	14.2	12.7
Bus	5	6	8	8.3
PL/SR	0.35	1.37	1.27	11.4
VU	7.1	9.37	9.98	14.4

ment que la charge en trafic est beaucoup plus importante sur les cordons périphériques (11132) et la rocade (5705), avec une fréquentation descendante en VP plus on s'éloigne du chef-lieu, contrairement au PL/SR qui lui augmente en rocade (11,4 %), un chiffre peu rassurant si l'on considère que c'est le type de véhicule qui est le plus polluant.

Pourvu d'un réseau de voirie assez dense et très différencié et étant le chef-lieu de la wilaya, la ville de Sidi Bel Abbès devient de plus en plus un pôle générateur de trafic routier important et permanent.

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

2.1 Principe et objectifs.

L'approche expérimentale adoptée lors de cette étude consiste à créer des barrières végétalisées de *Rosmarinus officinalis* sur des sols destinés à l'agriculture mitoyens à la chaussée routière de la périphérie semi urbaine de la ville de Sidi Bel Abbes. Le but étant de mettre en évidence le potentiel phytoremediateur de la plante sur les sols déjà jugé hautement contaminés lors d'une étude d'impact faite en 2009, révélant désormais des chiffres inquiétants en ETM dont la seule source est le trafic routier.

L'étude a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques, notamment celle faite par Affholder, 2012 en région Marseillaise, ce qui nous a donné l'idée de reproduire plus ou moins la même technique visant des perspectives de réhabilitation des sites pollués.

Les échantillons plantés ont été ramenés d'une pépinière spécialisée dans les plantes ornementales, (pépinière de Mssid, commune de Sfisef).

2.2 Approche adoptée

2.2.1 Installation des stations

Quatre stations ont été mises en place, selon le taux de contaminations, pour ceci on s'est basés sur les chiffres révélés par l'étude d'impact faite par Bouras, (2009). Ainsi le facteur de la fréquentation motorisée n'a pas été négligé, cependant, pour le choix de nos stations, nous avons essayé de coordonner risque et impact, tout en prenant

aussi en considération le relief par rapport au ruissellement, et la facilité d'accessibilité pour les différents échantillonnages. Les plantations ont été organisées en barrières de 15 individus, à 30cm de distance entre des pieds. Chaque station a été doublement plantée à 1 et 6m de distance par rapport à la chaussée. Trois stations ont été installées selon les grands axes de densité du trafic, en se référant aux résultats et ce en se basant sur les résultats de l'enquête faite par le bureau d'étude BETUR en 2011, portant sur un comptage de tout transport motorisé.

La station 1 a été placée sur un sol dans la rocade nord, allant à Oran, la station 2 sur un sol de la RN7 allant à la zone industrielle, vers Mascara, la station 3, sur un sol à côté du rond-point menant à Sidi Lahcen, vers Tlemcen, et ce comme c'est schématisé dans la figure (2.1). Une station témoin a été placée à l'intérieur de l'université, un périmètre où la fréquentation motorisée est nulle.

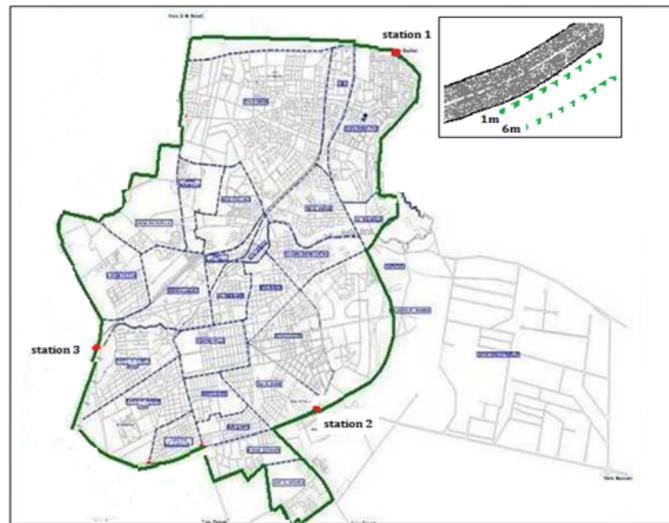


FIGURE 2.1 – : Schéma des plantations de *Rosmarinus officinalis* et organisation des stations expérimentales.

2.2.2 Prélèvement des échantillons sol/plante

Le premier prélèvement de substrat a été effectué lors de la plantation, en mars 2014 (T0). Pour chaque station, un seul échantillon a été prélevé par barrière en rassemblant des quantités de sol prises aux

pieds de chaque individu, le nombre total des échantillons est donc au nombre de huit. Le tout stocké, dans des sacs en papier, étiqueté, et acheminé au laboratoire. La même technique fut adoptée lors des autres échantillonnages, en septembre 2014 (T1), avril 2015 (T2) et novembre 2015 (T3).

Au même moment, des prises d'échantillons de plantes ont été faites, en coupant quelques parties aériennes du romarin, un échantillon commun pour chaque barrière, aussi ; stockés, étiquetés et acheminés au laboratoire.

Les jeunes individus ayant passé le début de leur croissance dans les mêmes conditions, avaient plus ou moins les mêmes caractéristiques morphologiques, c'est pour cela qu'une seule valeur moyenne a été enregistrée en teneur en ETM (Pb, Zn, Cu, Cd) au moment de la plantation (T0).

2.2.3 Traitement des échantillons sol/plante

Au laboratoire, les échantillons de sols et de plantes récoltés ont subi le prétraitement en suivant une série d'opérations.

Le matériel végétal

- ◇ Déshydratation : dans le but d'étudier l'origine des ETM dans la partie aérienne de la plante nous avons divisé chaque échantillon en deux quantités, l'une d'elle est passée au lavage doux et abondant à l'eau bi-distillée, égouttée et placée dans une étuve ventilée à 25 ± 2 °C pendant 72H, l'autre partie n'ayant subi aucun lavage, elle, a été placée en étuve dans les mêmes conditions pour une durée de 48H.
- ◇ Broyage et tamisage : Tous les échantillons sont ensuite passés au broyage à 0,2 mm, en utilisant un broyeur à lames en tungstène, puis tamisés à 0,2mm à l'aide d'un tamiseur en titane, les matériaux constituant le matériel utilisé ne doivent pas être choisis au hasard, il est important d'éviter toute source de contamination ou de perte.
- ◇ La mise en solution, ou la minéralisation : nous avons opté pour la méthode modifiée par Ritter C J et Bergman S C, 1978 et Sung J F C et al, 1984, utilisée ensuite par Serpaud B et al, (1994),

ou encore Durand C, (2003), et qui permet un rendement d'extraction de 93-98 %. (Durand, 2003). Cependant, cette technique est jugée moins sécurisée pour cause de l'effet corrosif de l'acide fluorhydrique (HF) contrairement à la méthode de l'eau régale qui présente beaucoup moins de contraintes à l'utilisation mais qui ne permet qu'une mise en solution pseudo-totale.

La technique consiste à peser 0.5g de romarin prétraité, mettre dans un creuset en téflon, y ajouter 10ml d'acide fluorhydrique 40% (HF) et 3ml d'acide perchlorique 70% (HClO₄) et laisser évaporer à sec sur une plaque chauffante à 160 °C sous une hotte chimique, récupérer les résidus par 1ml d'acide nitrique 65% (HNO₃). Rajouter en plus, 10ml d'eau distillée en laissant 30 minutes de contact à froid puis porter 1 heure sur la plaque chauffante à 60 °C pour une dissolution à chaud des résidus. Transférer le mélange obtenu dans une fiole à 200ml par filtration sur un filtre en ester de cellulose de porosité 0,45 μ/m et ajuster au trait de jauge par l'eau distillée. (Bouras *et al.*, 2010)

Les 64 solutions, (32 Romarin lavé, 32 Romarin non lavé), sont ensuite stockées dans des tubes à essai en verre à bouchons en plastique, conservées à 4°C avant la mesure des concentrations des ETM (Pb, Zn, Cd, Cu) par ICP-AES.

Le substrat

Généralement les méthodes de préparation et de dosage des métaux dans le sol sont identiques à celles utilisées pour les feuilles, les lichens et les champignons. (Cuny, 1995 et Madany *et al.*, 1990)

La déshydratation des échantillons a été faite à l'air libre, à température ambiante pendant quelques jours, puis nous avons procédé aux mêmes étapes de broyage, tamisage et mise en solution. Le nombre de solutions de sol est donc de 32, tous stockés et conservés jusqu'au dosage.

2.2.4 Dosage des échantillons sol/plante en ETM (Pb, Zn, Cu, Cd)

Quantification des métaux lourds

La quantification des éléments traces métalliques, Pb, Zn, Cu et Cd dans le sol et dans les parties aériennes du Romarin, a été réalisée

par l'ICP-AES(Plasma à Couplage Inductif couplé à la Spectrométrie d'Emission Atomique), puissance 1050 watts, vitesse normale de pompe 20 rates/min, débit de gaz plasmagène PL2 1/min, débit de gaz de gainage G1 1/min, temps de stabilisation du gainage 2 s. Appareil type Horiba Jobin Yvon Ultima débit de nébulisation 1 l/min, pression de nébulisation 1 bar.

L'ICP-AES est une méthode d'analyse multi-élémentaire. La solution à doser passe dans un plasma qui est un gaz ionisé, électriquement neutre, constituant une source de température très élevée (8000 à 10000K). Il a pour rôle de casser les liaisons moléculaires, de produire des ions et des atomes libres, et d'exciter ces particules. Il s'agit d'une technique d'émission atomique puisqu'elle utilise les émissions de photons résultant du passage d'un atome d'un niveau d'énergie supérieur, atteint après excitation par le plasma, à un niveau d'énergie inférieur. Chaque élément possède des raies d'émission spécifiques. Le dosage est possible puisque l'intensité lumineuse émise est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. (Affholder, 2013)

Détermination des paramètres physicochimiques

Plusieurs paramètres physico-chimiques des sols ont été déterminés : le taux d'argile, le pH, et la capacité d'échange cationique (CEC).

- ◇ Taux d'argile (A%) grâce une analyse granulométrique à la pipette de ROBINSON, pour déterminer la fraction des particules plus petites que 38 micromètres, le principe est basé sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules légères et les plus grosses. La sédimentation des particules résulte des deux forces opposées : gravité et friction entraînant un mouvement dans un milieu fluide. Dans cette méthode, un échantillon est pipeté à différentes périodes et à différentes profondeurs de la suspension du prélèvement dans une éprouvette, la suspension pipetée est condensée et séchée et la pesée détermine le ratio de masse de la fraction pipetée.
- ◇ La capacité d'échanges cationique (CEC) par méthode à l'EDTA (acide éthylène-diamine-tétra-acétique), selon la norme AFNOR NF X 31-120, la méthode consiste à mettre en contact, dans un rapport fixé à 1/10 (m/v), l'échantillon de sol (5g, broyé à 2mm) et une solution de pH 7 d'acétate d'ammonium à 1 mol/L conte-

nant 0,01 mol/L d'acide éthylène diaminotétracétique. Le pouvoir complexant de l'EDTA permet la mise en solution partielle de certains éléments qui sont ensuite dosés sur l'extrait filtré. La solution d'extraction est tamponnée à pH 7.

- ◇ le pH eau, selon la norme ISO 10390, 10g de sol suspendus dans 25 ml d'eau bi distillée, portés à agitation pendant 1 heure à 150 rpm. Laisser ensuite reposer le mélange pendant 1 heure, avant mesure du pH avec un pH-mètre. Le pH_{eau} correspond à la concentration en ions H_3O^+ libres de la solution du sol.

2.3 Analyses statistiques

Après le dosage des éléments traces métalliques (Pb, Zn, Cd, Cu) dans le sol et dans les parties aériennes du Romarin (tiges et feuilles), nous avons procédé à une analyse statistique avec le logiciel R pour interpréter les concentrations révélées ainsi que leur relation, dans le but de ressortir l'effet phytoremediateur, via la mobilité des polluants du sol vers la plante, l'objectif essentiel de cette étude.

Les comparaisons de moyennes ont été effectuées avec le test de Wilcoxon, dont le seuil de significativité est de 0,05, nommé (p). Le test de Pearson-Bravais nous a permis de déterminer la signification des corrélations linéaires ou non linéaires des teneurs en ETM sol/plante et ainsi les corrélations avec les paramètres physico-chimiques analysés (A%, CEC et pH).

Chapitre 3

Résultats et Discussions

LA contamination des sols par les métaux lourds (plomb, cadmium, zinc, cuivre...) est le plus souvent imputable à l'action anthropique. Leur origine est multiple : retombées atmosphériques, dépôts de déchets, engrais, lisiers, habituellement riches en cuivre, produits phytosanitaires. Les activités industrielles et urbaines ainsi que les transports peuvent localement être à l'origine de fortes concentrations.

A proximité des axes routiers ou des zones urbaines, les sols montrent un enrichissement considérable en métaux lourds. Les résultats obtenus lors des dosages de nos échantillons ont montré que les sols avoisinants les routes de la ville de Sidi Bel Abbes ne sont pas épargnés d'une éventuelle contamination par des éléments traces métalliques liée au trafic routier, ce qui va désormais être confirmé par la suite de notre étude.

3.1 Teneurs en ETM pseudo-totaux dans le sol

Les premiers résultats obtenus en ETM dans le sol au T0, lors de l'installation des stations sont présentés comme suite sur le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Concentrations moyennes en ETM (Ppm) dans les sols au T0

	Station 1	Station 2	Station 3	Station T
Pb	1500 ± 581.6	995 ± 48.1	451 ± 36.6	50.5 ± 19.6
Zn	1850 ± 712.8	792.5 ± 75.6	445.6 ± 38.2	89 ± 12.8
Cu	68.3 ± 12.6	54.5 ± 10.3	51.5 ± 20.1	25.5 ± 10.98
Cd	8.7 ± 1.6	3.1 ± 0.9	1.45 ± 0.6	0.34 ± 0.09

La contamination métallique liée à la circulation automobile est un sujet qui a été largement étudié ces vingt dernières années dans le monde entier. La grande diversité des études, effectuées dans les sols en bordure de chaussée, rend difficile la comparaison des résultats obtenus, d'une étude à l'autre. Garcia *et al.*, (1996) a trouvé une valeur de 1453 mg.g^{-1} en Espagne ; 479 mg.g^{-1} pour Remy (1998) en France et 1564 mg.g^{-1} pour Ward *et al.*, (1977) en Nouvelle Zélande.

Les résultats des concentrations en ETM, (Pb, Zn, Cu, Cd) pseudo-totaux dans les sols montrent très clairement l'influence des émissions du trafic routier sur la contamination diffuse dans les stations expérimentales. Si l'on compare les valeurs enregistrées en Pb ; $1500 \pm 581.6 \text{ ppm}$, $995 \pm 48.1 \text{ ppm}$, $451 \pm 36.6 \text{ ppm}$, en Zn ; $1850 \pm 712.8 \text{ ppm}$, $792.5 \pm 75.6 \text{ ppm}$, $445.6 \pm 38.2 \text{ ppm}$, en Cu ; $68.3 \pm 12.6 \text{ ppm}$, $54.50 \pm 10.3 \text{ ppm}$, $51.50 \pm 20.1 \text{ ppm}$, et en Cd ; $8.70 \pm 1.6 \text{ ppm}$, $3.1 \pm 0.9 \text{ ppm}$, $1.45 \pm 0.6 \text{ ppm}$, respectivement dans les stations 1, 2 et 3, aux valeurs citées par Gombert et al, (2005) dans le tableau (3.2) ci-dessous, on peut considérer que les teneurs sont nettement prononcées sur les trois stations expérimentales et pour les quatre éléments, à des seuils relativement différents. Cependant on peut donc déclarer que l'anomalie est à tendance forte pour le Pb et le Zn, et modérée pour le Cu et le Cd.

TABLE 3.2 – Concentrations totales (ppm) en éléments traces dans les sols (France), Gammes de valeurs ordinaires et d'anomalies naturelles (Gombert et al, 2005)

	Cas ordinaire	Anomalie modérée	Forte anomalie
Pb	9 à 50	60 à 90	100 à 3000
Zn	10 à 100	100 à 250	250 à 3800
Cu	2 à 20	20 à 62	62 à 102
Cd	0.05 à 0.45	0.7 à 2	2 à 16

En effet, les chiffres révélés en contaminants semblent confirmer le rapport direct avec la fréquentation routière, respectivement décroissante de la station 1 avec un taux de fréquentation motorisée de 1250 véhicules de tous types, par rapport à la station 2 avec un taux de 772 et 384 pour la station 3, selon l'enquête de BETUR en 2011.

La station témoin affiche des taux ordinaires en Pb ($50.5 \pm 19.6 \text{ ppm}$), Zn ($89 \pm 12.8 \text{ ppm}$), Cu ($25.5 \pm 10.98 \text{ ppm}$) et Cd (0.34 ± 0.09

ppm), nous précisons qu'aucun trafic n'y est enregistré à proximité. On peut donc déduire que les sites les plus proches à la source de pollution, qui dans ce cas est exclusivement routière présentent, essentiellement pour Pb, Zn, Cu et Cd, des concentrations significativement supérieures aux sites moins proches de l'origine de contamination.

D'autre part, les chiffres obtenus en 2009, semblent subir une hausse entre 11% et 26% en taux de Pb, et entre 12% et 22% en taux de zinc, ce qui n'est pas négligeable en un intervalle de cinq années. Ceci n'est pas rassurant, pour ce qui est du risque sur l'environnement et cependant sur la vie.

Pour renforcer l'interprétation de ces taux, des facteurs de contamination (FC) ont été calculés en utilisant comme concentrations de références en ETM, les concentrations moyennes déterminées pour le sol de la station Témoin. Ces FC correspondent aux ratios obtenus en divisant la concentration de chaque ETM dans les échantillons de sol par la valeur de fond (concentration dans un sol non pollué, ici Station T) (Rashed, 2010).

$$FC = \frac{\text{concentration ETM sol pollué}}{\text{concentration ETM sol non pollué}} \quad (3.1)$$

Les FC calculés pour les trois stations sont présentés dans le tableau 7. De plus, afin de déterminer le niveau de contamination global de chaque site en tenant compte de la contamination multiple en éléments traces et métalliques ; Pb, Zn, Cu, Cd, l'indice de charge polluante ; (Pollution Load Index : PLI) mis en place par Tomilinson et al. (1980) (cité in Diop et al, 2012) a été calculé pour les trois stations grâce à l'équation suivante :

$$PLI = \sqrt[n]{FC_{Pb} \times FC_{Zn} \times FC_{Cu} \times FC_{Cd}} \quad (3.2)$$

Où FC correspond aux facteurs de contamination et n au nombre d'éléments pris en compte, 4 dans le cas présent (Rashed, 2010). L'analyse de ces facteurs de contamination confirme la plus importante contamination pour la Station 1, avec des FC de 30 pour Pb, 20,7 pour Zn, 2,7 pour Cu et 25,6 pour Cd.

Ces FC diminuent clairement au niveau de la station 2, pour les quatre éléments, suivi de la station 3. Il est à noter que les FC calculés pour Cu restent constante pour les trois stations (entre 2 et 2,7), qui sont relativement faibles, ceci peut être expliqué par un rejet moins

TABLE 3.3 – Facteurs de contamination moyens pour les métaux étudiés sur les stations expérimentales calculés en fonction de la concentration de ST (site référence), et valeur du PLI (indice de charge polluante)

Sites	Facteur de contamination par éléments (FC)				
	Pb	Zn	Cu	Cd	PLI
Station 1	30	20.7	2.7	25.6	14.39
Station 2	19.9	8.9	2.1	9.1	7.627
Station 3	9.2	5	2	4.2	4.43

important de Cu par les échappements automobile ou à son association à des particules plus fines, transportées sur de plus longues distances. Ces FC sont inférieurs à ceux souligné par Morel, (1997) ; le tournesol, l'orge, le pissenlit, différentes crucifères, l'ortie et le colza considérées comme des plantes hyper accumulatrice qui grâce a des physiologies adaptées accumule jusqu'à 1% de leur matière sèche en métaux lourds, ce qui est un taux très supérieur à la normale.

Aussi, les résultats obtenus par le calcul des PLI, montrent une contamination globale décroissante de station 1 à station 2 à station 3 avec respectivement des PLI de 14.39 à 7.627 à 4.43 (Tableau 3.3). Ce classement similaire à celui des FC pour Pb, Zn, Cu, Cd met en évidence que, dans le cas des 3 sites jugés comme contaminés, la fréquentation motorisée, qui est seule source de pollution est le seul critère influençant le niveau de contamination.

La contamination métallique des sols, suite aux retombées atmosphériques locales (industrielles et urbaines) et à des apports divers (boues de stations d'épuration, composts, engrais ...) anciens ou actuels, explique notamment dans les horizons de surface, les teneurs actuelles en ETM tels que Cd, Cu, Zn et Pb (Christelle F, 2006).

De nombreuses recherches, dans le domaine de la toxicité des métaux lourds, s'accordent sur le fait que le risque résulte non pas des concentrations totales relevées dans les sols pollués, mais de leur fraction biodisponible. (Janssen et al, 2000)

3.2 Teneurs en ETM pseudo-totaux dans le Romarin

Les concentrations en métaux ont été mesurées dans les parties aériennes (feuilles et tiges) des jeunes plants de *Rosmarinus officina-*

lis au moment de la plantation, au T0. Ces derniers ayant passé les débuts de leur croissance dans les mêmes conditions dans la pépinière des plantes ornementales dans la commune de Sfisef, nous avons enregistré une seule valeur, commune à toutes les stations, pour les quatre éléments étudiés, 3.6 ± 0.8 ppm en Pb, 11.8 ± 1.30 ppm en Zn, et 6.3 ± 0.9 ppm en Cu et 0.025 ± 0.004 ppm en Cd.

Les résultats des concentrations mesurées aux différents temps d'échantillonnage sont présentés dans le tableau 3.4. Les résultats ob-

TABLE 3.4 – Evolution des concentrations en ETM dans les parties aériennes du Romarin (ppm)

Sites	Facteur de contamination par éléments (FC)				
	Pb	Zn	Cu	Cd	PLI
Station 1	30	20.7	2.7	25.6	14.39
Station 2	19.9	8.9	2.1	9.1	7.627
Station 3	9.2	5	2	4.2	4.43

tenus mettent en évidence des concentrations croissantes en ETM (Pb, Zn, Cu, Cd) avec le temps.

En effet, les valeurs enregistrées en Pb au T0 ; 3.6 ± 0.8 ppm ont atteint au T3 les 17 ± 5.7 ppm dans la station 1, 15.3 ± 7 ppm dans la station 2, 15.8 ± 7.4 ppm dans la station 3, et 5.29 ± 1.9 ppm dans la station Témoin.

En Zn au T0 ; 11.8 ± 1.30 ppm ont atteint 50.15 ± 24.8 ppm dans la station 1, 47.6 ± 22.8 ppm dans la station 2, 28.15 ± 11 ppm dans la station 3, et 33.2 ± 10.8 ppm dans la station Témoin.

En Cu au T0 ; 6.3 ± 0.9 ppm ont atteint 11.89 ± 7.8 ppm dans la station 1, 10.45 ± 4.36 ppm dans la station 2, 8.35 ± 3.98 ppm dans la station 3, et 9.5 ± 3.8 ppm dans la station Témoin.

En Cd au T0 ; 0.025 ± 0.004 ppm ont atteint 0.07 ± 0.005 ppm dans la station 1, 0.059 ± 0.006 ppm dans la station 2, 0.11 ± 0.06 ppm dans la station 3, et 0.14 ± 0.06 ppm dans la station Témoin.

Cette augmentation en taux de concentration, peut être expliquée par une absorption des éléments traces étudiés, Pb, Zn, Cu et Cd, et ce à partir du sol où les jeunes plants de Romarin ont été installés, cette hypothèse va être confirmée dans la suite de l'étude.

3.3 Evolution des teneurs en ETM dans le sol et dans le Romarin de T0 à T3

La figure 3.1, montre les courbes d'évolution des concentrations en ETM pendant la période expérimentale, du moment de la plantation (T0), aux moments d'échantillonnage (T1, T2, T3). Il est clairement visible, que les quatre éléments traces analysés Pb, Zn, Cu, Cd et dans toutes les stations peu importe leur taux de contamination, subissent un changement de concentration qui se manifeste par une décroissance au niveau du sol et une croissance au niveau de la partie aérienne du Romarin.

En effet, La mobilité des espèces chimiques métalliques peut être définie par leur aptitude à être transférées vers des compartiments du sol où elles sont moins énergiquement retenues, le compartiment ultime étant la phase liquide représentée par la solution du sol (McLaughlin *et al.*, 1998b ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Le suivi du devenir des métaux lourds Pb, Zn, Cu et Cd, présents dans le sol sur le plan temporel pendant l'expérimentation, quel que soit la station, confirme qu'une fraction de ces derniers est mobile, et qu'elle passe dans le sens du sol vers la plante, dans ce cas, dans les parties aériennes du *Rosmarinus officinalis*.

En effet, cette espèce n'a pas fait l'objet d'études en ce sens, ce qui ne nous a pas permis de comparer nos résultats. Hormis, les études faites par Testiati, (2012) et Affholder, (2013) faites sur les sols pollués en ETM de l'ancienne usine d'Esclatte, Marseille, révélant des taux de ces derniers dans les parties aériennes du Romarin avec des concentrations maximales de 21 ; 22 et 90 ppm de matière sèche (MS) pour Cu, Pb, et Zn. Ainsi, il est observé pour Cu des concentrations moyennes dans les feuilles et les tiges proches, et surtout, des concentrations moyennes variant peu entre les romarins des différents sites de prélèvement. Concernant le Zn, les résultats montrent également une faible variation de la concentration moyenne dans les deux organes, quel que soit le site d'origine de l'individu. Ainsi, au niveau de la concentration dans les tiges, seul les concentrations obtenues sur la station témoin, diffèrent significativement des concentrations mesurées sur les sites les plus contaminés.

Le zinc semble préférentiellement accumulé dans les feuilles, puisque les moyennes de cet élément dans les feuilles des individus des différents

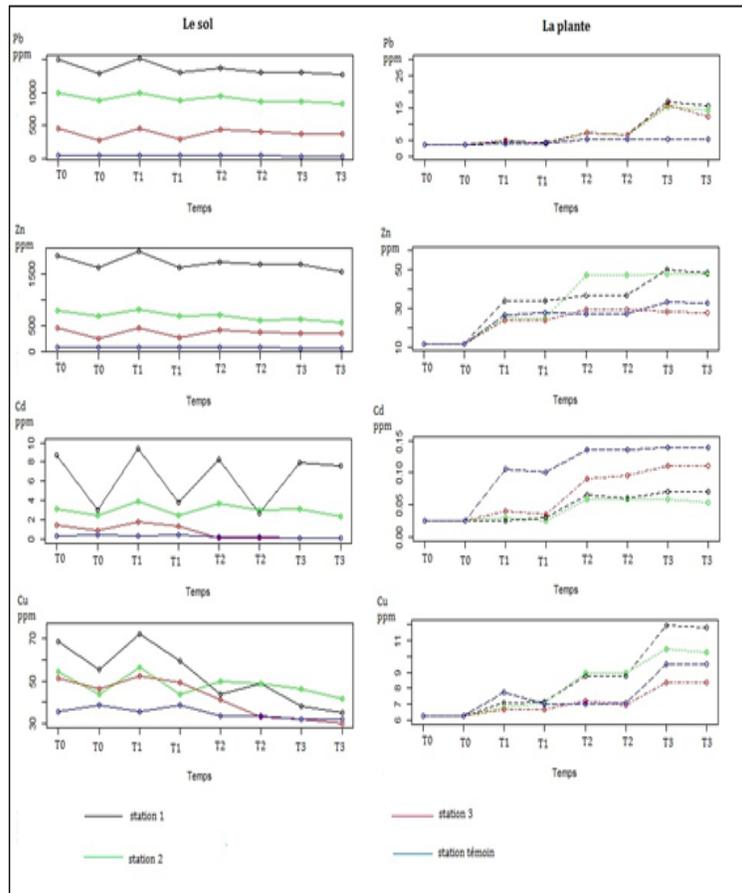


FIGURE 3.1 – : Evolution des concentrations des ETM (Pb, Zn, Cd, Cu) en ppm, dans le sol et dans la plante de T0 à T3

sites sont toujours supérieures à celles mesurées dans les tiges, tandis que pour le Pb, aucun patron de répartition préférentielle n’a pu être établi concernant la localisation de cet élément dans un organe plutôt qu’un autre (Affholder, 2013)

Les résultats sous cette forme ne permettent pas de faire de lien entre la concentration en ETM du sol et leur concentration dans les parties aériennes. Ceci peut être lié en partie à la forte hétérogénéité de la contamination sur un même site, ainsi qu’à des capacités d’accumulations différentes entre individus de romarin qui peuvent varier en fonction de leur âge (non déterminé), de leur stade phénologique, etc.

(Testiati, 2012)

Par conséquent, nous avons soumis nos résultats aux tests de corrélations pour mieux comprendre la relation inversement proportionnelle entre les taux enregistrés des ETM dans le sol et dans les parties aériennes la plante, et ainsi, prouver l'existence ou non du lien, ainsi que leur relation avec les paramètres physico-chimiques analysés, et ce pour évaluer la capacité phytoremédiatrice de *Rosmarinus officinalis*, de par son amplitude écologique, sociologique et économique.

3.4 Caractéristiques physico-chimiques des sols

Le transfert des ETM vers la plante est certainement conditionnée par les paramètres physico-chimiques du sol, notamment le pH du sol, la capacité d'échange cationique (CEC) et le taux des argiles (A%) et par la plante elle-même. L'adsorption des ETM dépend donc de la teneur en argiles, de la CEC du sol, mais aussi du pH (Cecchi M, 2008). Nous avons soumis nos échantillons de substrat aux différentes analyses des paramètres physico-chimiques, et les résultats sont présentés dans le tableau 3.5. La proportion de particules fines est une informa-

TABLE 3.5 – Résultats des analyses Physico-chimiques des sols

Sites	Caractéristiques physico-chimiques des sols		
	A%	CEC cmol+/kg	pH
Station 1	16	13.67	7.34
Station 2	23.8	14.06	7.32
Station 3	12	13.98	7.9
Station T	16.5	15	7.34

tion importante, car elle gouverne certaines propriétés physiques du sol comme la perméabilité ou la sensibilité à des entraînements mécaniques (Conil et Clozel, 1999). Les résultats obtenus lors de d'un analyse granulométrique précédente de nos échantillons, que les sols entourant la ville de Sidi Bel Abbés sont à texture limoneuse, limono-sableuse pour la plupart et cependant, ça laisse à croire que des teneurs bien plus supérieures de polluants seraient révélées si nos sols contenaient plus d'argile. En effet la quantification de la fraction argileuse dans notre étude a révélé des pourcentages n'excédant pas les 23%.

Martinelli (1999) affirme que les sables grossiers ne présentent pas le même effet car la porosité du sol est un paramètre influant sur la

vitesse d'infiltration. Or, un métal inclus dans un cristal ne passera pas facilement en solution, alors qu'un cation métallique fixé par échange d'ions sur une surface argileuse sera plus facilement échangeable et mobile selon Laurence, (2007).

La capacité d'échange cationique du sol augmente par le fait que l'argile et la matière organique sont considérées comme de nouveaux sites d'adsorption et du fait, ça entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption selon Martinelli (1999), ce qui est confirmé par nos résultats en CEC, qui en moyenne s'étendent de 13.67 à 15 cmol+/kg, des chiffres relativement égaux.

La CEC correspond à la quantité de charges positives portées par les cations, susceptibles d'être fixées par les charges négatives présentes sur certains éléments du sol (Kabata- Pendias, 2004). Une CEC faible signifie que le potentiel de rétention, ou sorption des ETM sur les phases solides du sol est faible, et donc que potentiellement la quantité d'ETM dans la phase aqueuse du sol soit plus importante, rendant ces derniers plus labiles et disponibles dans le sol. Mais les équilibres dynamiques des métaux dans le sol doivent être abordés en prenant en compte d'autres paramètres en plus de la CEC.

Les valeurs de pH des sols sont comprises entre 7.2 et 7.9, ce qui est typique des zones calcaires selon Marschner, (1998).

La variation du pH (naturelle ou anthropique) semble être le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante, l'abaissement du pH favorise la mobilité des ETM, notamment par mise en solution des els métalliques ou destruction de la phase de rétention. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou accroissement de la capacité d'échanges cationiques (Perrono, 1999)

En général, certains paramètres physico-chimiques du sol peuvent être liés à la quantité échangeable et/ou mobilisable (Testiati, 2012).

3.5 Comparaison entre les teneurs en polluants révélées par le Romarin lavé et le Romarin non lavé

Les plantes sont exposées de deux façons aux éléments-traces : par les parties aériennes et par les racines. Les éléments-traces peuvent être

déposés à la surface des feuilles et des racines (dans ce cas un lavage à l'eau en enlève une partie) ou pénétrer dans la plante. Ils peuvent y pénétrer par les parties aériennes (feuilles, tiges, fruits), à partir de particules en suspension dans l'air, de composés gazeux, ou de composés dissous dans l'eau de pluie ou d'irrigation. Ils peuvent pénétrer par les racines à partir du sol. Une fois prélevés par la plante, les éléments-traces peuvent être piégés et ne pas circuler dans la plante, ou alors être transportés du lieu de l'absorption vers un autre organe végétal. (Tremd-Schaubert et Feix, 2005)

La voie principale d'absorption des métaux, par la plante, se fait par simple diffusion au travers de l'apoplaste du cortex racinaire et de l'endoderme (voie apoplastique). A cet effet, Remon (2006) souligne que le transport des éléments métalliques à travers la paroi cellulaire se fait passivement (non métabolique et donc dans le sens du gradient de concentration) par les pores du réseau de la cellulose, de l'hémicellulose et des glycoprotéines.

Pour justifier les valeurs en ETM enregistrées dans les parties aériennes du Romarin, et ainsi définir leur origine, nous avons précisé précédemment que nous avons procédé à deux dosages de plantes ; un pour les plantes non lavées et un autre pour les plantes lavées. Nous avons comparé les concentrations grâce au test non paramétrique de Wilcoxon, dont le seuil de signification p est de 0.05, et les résultats sont présentés dans le tableau 3.6. Il est clair que seule la p value rela-

TABLE 3.6 – statistiques descriptives de comparaison entre les concentrations révélées par le Romarin lavé à celles du Romarin non lavé

ETM	Pb	Zn	Cu	Cd
p value (0.05)	0.0256	0.538	0.324	0.575

tive au Plomb (0.0265) qui manifeste une différence significative, étant inférieure à 0.05. Le résultat de comparaison des autres éléments Zn (0.538), Cu (0.324) et Cd (0.575), est nettement supérieure à 0.05, la différence est donc non significative.

La contamination par voie aérienne est généralement faible, sauf lorsque les retombées atmosphériques sont importantes : dans certains lieux comme les zones industrielles ou pour certains éléments comme le Pb, à cause des résidus de combustion de l'essence plombé. (Thi My Dung Huynh, 2009)

Comptant sur le stade du non développement des parties aérienne des jeunes plants de Romarin, ainsi que la morphologie réduite du feuillage de ce dernier, à ce stade de l'expérience, Ce test nous a permis de confirmer que la source des taux enregistré par les parties aériennes du Romarin n'est pas le dépôt direct des polluants, mais c'est le résultat d'un transfert sol/plante, le lien entre ces deux derniers est donc confirmé.

Plus récemment, des travaux ont mis en évidence les concentrations en ETMM dans les racines et parties aériennes de *Rosmarinus officinalis* (Testiati, 2012). Ces résultats montrent un recoupement intéressant entre la présence et la représentativité de *R. officinalis* et les concentrations en ETMM mesurées dans cette plante. La concentration en ETMM dans les racines de ces deux espèces est significativement corrélée à leur concentration dans le sol (excepté pour Cu). Les résultats montrent également que les concentrations en Pb, Zn, Cu et As dans les parties aériennes de *R. officinalis* sont généralement inférieures à celle mesurées dans les racines, même si elles restent relativement importantes puisqu'il a été mesuré pour le plomb jusqu'à 153 mg/kg. En dehors de cette étude, concernant le pouvoir accumulateur du Romarin en métaux lourds n'a été effectuée.

3.6 Comparaison entre les teneurs en ETM dans le Romarin par rapport à la distance de la chaussée

La plantation du Romarin en deux barrières avait pour objectif de comparer les valeurs révélées par ce dernier à différentes distances de la chaussée. Les résultats de comparaison au test de Wilcoxon sont présentés sur le tableau 3.7. Des études comme celle de Delatraz et

TABLE 3.7 – statistiques descriptives de comparaison entre les valeurs en ETM dans la plante à 1 m et 6m de la chaussée

ETM	Pb	Zn	Cu	Cd
p value (0.05)	0.428	0.649	0.344	0.521

Paul, 1998, portant sur la concentration des polluants dans l'air, le sol et les végétaux en fonction de l'éloignement au voix de circulation

affirment que les concentrations sont plus importantes au niveau du terre-plein central mais qu'elle diminuent de façon exceptionnelle avec l'éloignement de la route.

En effet, Bouras, (2010) a confirmé cette théorie, avec une comparaison au test T de Student, qui a confirmé une différence nettement significative entre les taux en contaminants dans le sol à différentes distances de la chaussée.

Or, les P value du test de Wilcoxon relatives à la différence de concentrations des quatre éléments Pb, Zn, Cu et Cd dans la partie aérienne du Romarin sont nettement supérieures à 0,05, ce qui indique une différence non significative.

Ceci peut s'expliquer par le fait de l'apport souterrain et non aérien en éléments traces prouvé précédemment, et que le degré d'absorption est régit par la croissance optimale des jeunes plants de Romarin, ayant relativement le même âge, nous restons sur l'hypothèse du seuil de tolérance de la plante et cependant la fraction biodisponible du polluant peu importe le stade de contamination des sols.

3.7 Le rapport sol/plante

Nous avons soumis nos résultats obtenus en éléments trace au test de corrélation linéaire de Bravais-Pearson pour détecter la présence ou l'absence d'une relation linéaire entre les changements de concentrations observés dans le sol comme dans la plante pendant l'expérience, et ainsi prouver le rapport Sol/plante.

L'interprétation des résultats obtenus du test sont basées sur la valeur du Coefficient de corrélation de Pearson-Bravais, qui varie de -1 à $+1$, indiquant une corrélation respectivement négative ou positive, passant par la valeur 0 qui indique l'absence de corrélation. Les résultats obtenus sont présentés comme suite, sur le tableau 3.8.

Une étude précédente en laboratoire avec des teneurs en Pb, Zn et Cu moindres que celles rencontrées sur le site de l'Escalette, à Marseille, faisait état d'une faible translocation de ces éléments dans les parties aériennes des plantes (Cala et al 2005).

Les trois stations expérimentales présentent des corrélations similaires par rapport aux différents éléments traces métalliques étudiés, nous les traitons par cas :

◇ **Cas du Pb** : une corrélation négativement forte ; proche du -0.5 ,

TABLE 3.8 – Résultats des calculs des coefficients de corrélations, rapport Sol/plante

Stations	ETM	Coefficient de corrélation Sol/plante	Interprétation
Station 1	Pb	-0.454	Négativement forte
	Zn	-0.317	Négativement forte
	Cu	-0.873	Négativement très forte
	Cd	- 0.112	Négativement faible
Station 2	Pb	-0.599	Négativement forte
	Zn	-0.682	Négativement forte
	Cu	-0.428	Négativement forte
	Cd	-0.147	Négativement faible
Station 3	Pb	-0.470	Négativement forte
	Zn	-0.520	Négativement forte
	Cu	-0.826	Négativement très forte
	Cd	-0.201	Négativement faible
Station Témoin	Pb	-0.845	Négativement très forte
	Zn	-0.754	Négativement très forte
	Cu	-0.726	Négativement très forte
	Cd	-0.774	Négativement très forte

dans les trois stations 1, 2, et 3. *Rosmarinus officinalis*, est capable d'accumuler une fraction importante en Plomb dans ses parties aériennes, affirme Testiati et al, (2013). Ce qui ne rejoint pas la déclaration de Perrono, (1999), disant que le plomb est l'un des ETM les moins mobiles du sol. Ainsi, entre pH 5 et 9, et à concentration molaire identique, le plomb est 100 fois moins mobile que le cadmium. A un pH avoisinant les 07, le romarin a fait ses preuves en matière d'accumulation.

- ◇ **Cas du Zn** : une corrélation négativement forte ; proche du -0.5 , dans les trois stations 1, 2, et 3. Le Zn fait partie des éléments trace qui aurait un rapport sol/plante de type accumulateur (Baker et al, 1998).

En effet, Perrono P (1999) atteste que par sa forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols ; Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, conduit à une accumulation dans les horizons superficiels. Le zinc est considéré comme facilement soluble par rapport aux autres ETM dans les sols, il est très mobile et disponible dans les sols légers et acides.

- ◇ **Cas du cadmium** : une corrélation négativement très faible ; proche du 0, dans les trois stations 1, 2, et 3. La faiblesse de l'absorption du Cadmium ne semble pas confirmer l'étude de Kabata

et Alina, (2001) qui souligne que la concentration de Cd dans les plantes augmente avec la concentration totale de Cd dans le sol. Selon Perrono, (1999), dans la solution du sol, seul 10 à 20 % du cadmium sont associés aux composés organiques sous une forme stable. Le cadmium est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer et par la matière organique que par les argiles. Dans les sols calcaires, la calcite représente la phase de rétention majoritaire. La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH : entre pH 4 et 8, l'adsorption de cet ETM sur la phase solide est multipliée par 3 quand le pH augmente d'une unité, ce qui n'est pas le cas de nos résultats, car avec un pH avoisinant Les 7, un taux d'argile faible ne dépassant pas les 23%, le cadmium reste un élément très peu mobile.

- ◇ **Cas du Cu** : une corrélation négativement très forte ; proche du -1 , dans les trois stations 1, 2, et 3. En effet, d'après Reuter et Robinson, (1997), les flux d'absorption de Cu sont parmi les plus bas de ceux de tous les éléments traces il est ainsi absorbé par la plante en très petite quantité. Dans le cas d'une croissance optimale, en fonction des espèces et des cultivars, les concentrations en Cu dans les plantes atteignent des valeurs importantes dans les parties aériennes, ce qui justifie le rapport important révélé par la corrélation vu le jeune âge du matériel végétal.

Dans le sol, le cuivre est bien réparti le long du profil et se fixe préférentiellement sur la matière organique (25 à 50 %), les oxydes de fer, de manganèse et les argiles. La répartition cuivre entre ces différentes fractions est fonction du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part. Le cuivre migre peu, sauf dans des conditions de mauvais drainage ou en milieu très acide, ce qui n'est pas le cas de nos sols, ce qui appuie notre hypothèse de la croissance optimale.

La station témoin affiche une corrélation négativement très forte, proche de -1 , ce qui confirme l'hypothèse de la croissance optimale des jeunes plants du Romarin, cependant ; l'absorption atteint son maximum par rapport à la faible fraction en ETM présente dans le sol du site.

Le sol est un réservoir de métaux dans lequel la plante puise. Cela revient à considérer que la totalité des métaux présents est également

disponible pour le végétal. (Hagmeyer, 2004)

3.8 Calcul de la fraction biodisponible, risques et enjeu de phytoremédiation

Beaucoup de chercheurs ont mis en évidence la possibilité de déterminer la biodisponibilité d'un métal, qui peut être estimée par l'analyse des teneurs de ce métal, dans une plante ayant poussé sur le sol considéré. Juste, (1998) souligne que la plante est le meilleur indicateur de la biodisponibilité réelle d'un élément car elle intègre l'effet de tous les facteurs qui déterminent cette dernière.

La pénétration d'un élément dans une plante peut être évaluée par le facteur de transfert sol/plante ou également appelé facteur de bioconcentration, noté FBC Il représente la possibilité de transfert d'un contaminant du sol vers les plantes, et il est généralement défini comme le ratio entre la concentration dans les plantes et celle dans le sol où ont poussé les plantes, et calculé comme suit (Zhang et al, 2007) :

$$FBC = [ETM]_{plante} / [ETM]_{substratdeculture} \quad (3.3)$$

Nous avons calculé le FBC du Romarin pour les quatre ETM ; Pb, Zn, Cu, Cd, dans toutes les stations, au T3, c'est-à-dire à la fin de l'expérimentation, et les résultats sont présentés dans le tableau 3.9 : Généralement, les plantes présentant des BCFs supérieurs à 1 sont dites

TABLE 3.9 – Résultats des calculs des facteurs de bioconcentration (FBC) des ETM étudiés dans les stations expérimentales.

Sites	Facteurs de bioconcentration			
	Pb	Zn	Cu	Cd
Station 1	0.012 ± 0.002	0.029 ± 0.005	0.313 ± 0.012	0.0088 ± 0.0017
Station 2	0.017 ± 0.004	0.077 ± 0.005	0.237 ± 0.011	0.019 ± 0.0017
Station 3	0.041 ± 0.008	0.080 ± 0.007	0.25 ± 0.012	0.84 ± 0.12
Station T	0.14 ± 0.081	0.47 ± 0.018	0.296 ± 0.014	1.16 ± 0.38

hyperaccumulatrices, puisqu'elles sont capables d'absorber et de transloquer activement les ETM vers les parties aériennes, mais les plantes tolérantes ont tendance à restreindre la translocation des ETMM des racines vers les parties aériennes (Fitz and Wenzel, 2002).

Les valeurs de BCF calculées sont largement inférieures à 1, globalement à tendance croissante dans les quatre stations expérimentales ;

Station 1; Station 2; Station 3; Station T, Le Cuivre est l'élément dont la valeur de BCF est plus importante, allant de 0.237 ± 0.011 à 0.313 ± 0.012 ce qui confirme l'hypothèse posée par les résultats des corrélations, suivi du Zinc; de 0.029 ± 0.005 à 0.47 ± 0.018 , puis le Plomb; de 0.012 ± 0.002 à 0.14 ± 0.081 et enfin le Cadmium avec 0.0088 ± 0.0017 allant jusqu'à 1.16 ± 0.38 , la seule valeur dépassant 1, ce qui est considéré comme valeur aberrante, cette unique valeur ne change pas la déduction que le *Rosmarinus officinalis* ne soit pas une plante hyperaccumulatrice, mais c'est plutôt l'exception qui confirme la règle, et ceci a été observé dans la Station T, ce qui peut être justifié par le fait que la plante a absorbé la petite fraction de Cd présente dans le sol non pollué du site.

L'étude de Testiati, (2012) et Affholder, (2013) a prouvé la tolérance du *Rosmarinus officinalis* aux ETM sur tous les sites étudiés, même les plus contaminés, et qui est également présent sur des sols extrêmement contaminés dans l'enceinte même de l'ancienne usine de l'Escalette. L'étude de sa capacité d'accumulation dans les parties aériennes montre un comportement de type "accumulateur" selon Baker (1981).

Nos résultats, rejoignent ceux obtenus par Testiati, (2012) et Affholder, (2012), et donc nous permettent de confirmer le fait que le Romarin n'est pas une espèce hyperaccumulatrice, puisque les concentrations accumulées dans les parties aériennes sont bien inférieures à celles définies par les espèces hyperaccumulatrices, avec de très faibles facteurs de bioconcentrations déterminés dans ses parties aériennes, ce qui est rassurant pour les usagers vu que ces dernières sont comestibles et fréquemment utilisées gastronomie, phytothérapie, et cosmétique.

Les résultats nous mène à déduire que le *Rosmarinus officinalis* soit une espèce appropriée à la phytoremédiation des sols polluée, de part, grâce à l'hypothèse que l'accumulation des ETM se fait dans la partie souterraine du romarin connue pour sa densité et sans profondeur, et d'autre part, grâce à sa faible translocation des ETM vers les parties aériennes.

Cependant son utilisation pour un processus de phytoextraction n'est donc pas envisageable, mais plutôt de phytostabilisation des sols pollués.

3.9 Bilan expérimental et Limites de la recherche

Loin de toute industrie ou impact industriel, les concentrations en éléments traces métalliques, Pb, Zn, Cu, Cd mesurées dans le sol se sont avérées alarmantes par rapport aux concentrations enregistrées dans la station référence, qui elle est dépourvue de toute source polluante d'origine routière.

Les résultats des dosages en éléments traces, notamment ; le Plomb (Pb), le Zinc (Zn), le Cuivre (Cu) et Cadmium (Cd), des métaux issus des différents équipements de la route, ont donc confirmé que ces derniers ont donc pour seule origine, le trafic routier, puisque la seule différence de conditions entre les différentes stations réside dans le taux de fréquentation motorisée. De plus en plus dense, ce dernier constitue un vrai danger pour la nature.

Face à ce problème écologique et environnemental, la nécessité de trouver des remèdes s'impose. Les études dans l'axe du traitement naturel se bousculent ces dernières années. La phytoremédiation est une technique qui a fait ses preuves en matière de réhabilitation des sols contaminés.

Le choix de l'espèce végétale pour but d'une phytoremédiation optimale et non forcément maximale, est primordial. Dans l'ère du développement durable, le recours au traitement de la nature par la nature, doit répondre aux attentes de l'écologie par son efficacité à dépolluer, de l'économie par sa rentabilité, et dans le social de par son apport paysager.

Le romarin a fait l'objet d'une étude, portant sur son potentiel de tolérance aux ETM, déjà installé sur des sites pollués par des rejets industriels dans un site d'une ancienne usine d'Escalette à Marseille, Sud de la France. Une circonscription, assez proche de la ville de Sidi Bel Abbès, n'écarte pas la possibilité que le *Rosmarinus officinalis* ne présente pas les mêmes modalités d'adaptation, aux conditions écologiques, mais surtout aux expositions plus ou moins similaires au danger de la pollution aux éléments traces métalliques.

Le Romarin nous a semblé un bon candidat pour un essai de phytoremédiation sur les sols pollués aux éléments traces émis par le trafic routier, s'ajoutant au fait que ça soit une espèce autochtone, ornementale et médicinale et à faible coût. Des jeunes plants de *Rosmarinus Officinalis*, ont été plantés dans les sols avoisinant la chaussée routière de la rocade qui entoure la ville de Sidi Bel Abbès. La plantation s'est

faite en transect de 15 individus, parallèlement à la chaussée et ce dans le but de créer des barrières végétalisées qui serviront de murs aux émissions des polluants pouvant ainsi atteindre les sols agricoles avoisinant la chaussée routière et ainsi altérer la flore et la faune par passage dans la chaîne alimentaire. Le protocole expérimental a touché quatre stations, trois d'entre elles ont été placées selon les grands axes du trafic routier, ce choix a été appuyé par une connaissance préliminaire des taux enregistrés sur ces sites grâce à une étude d'impact réalisée en 2009. Une quatrième station a servi de station Témoin, loin de toute fréquentation motorisée.

L'évolution des teneurs en ETM ; Pb, Zn, Cu et Cd ont montré une décroissance considérable dans les sols des quatre stations à des taux variables et une croissance des quantités de métaux dans les parties aériennes du Romarin, et ce à la suite de différents échantillonnages sol/plate, et dosés en ETM. Pour élucider la théorie de la diminution de la pollution avec l'augmentation de la distance par rapport à la source de pollution, les transects ont été doublés par l'installation de deuxièmes barrières parallèles, celles-ci, à six mètres de la chaussée, la première elle, est à un mètre. Le but de cette technique c'est de comparer le comportement de la plante vis-à-vis des polluants à différentes distances de la chaussée, les résultats ont montré une différence non significative.

Le dosage des ETM dans les parties aériennes du *Rosmarinus officinalis* s'est fait de deux manières, une sur du matériel végétal non lavé et l'autre sur du matériel végétal lavé à l'eau pure, et ce pour prouver l'origine des taux d'éléments traces enregistrés ; dépôt atmosphérique ou passage sol/plante. Une comparaison des résultats obtenus s'est avérée non significative pour le Zn, Cu et Cd, confirmant ainsi leur passage par les racines, contrairement au Pb qui s'est démarqué par une différence significative, ce dernier ayant pour source l'échappement de l'essence plombée.

Nous avons aussi analysés les paramètres physico-chimiques du sol, à savoir, taux d'argile, le pH et la capacité d'échanges cationiques, ces derniers sont étroitement liés au comportement des éléments traces et notamment leur mobilité. Nos résultats n'ont pas donné de résultat significatif de par la similitude des stations expérimentales par rapport à ces paramètres.

Pour évaluer le potentiel phytoremediateur de l'espèce *Rosmari-*

nus officinalis, nous avons calculé les facteurs de bioconcentration, qui, inférieur à 1, est relatif à des plantes non hyperaccumulatrice, ce qui est le cas du Romarin, puisque aucun élément n'a révélé un FBC supérieur à 1, notre espèce accumulatrice et non hyperaccumulatrice. L'accumulation des éléments traces par les plantes est un rôle à effet contraire, d'une part par son passage dans la chaîne alimentaire, et d'autre part par la réhabilitation des sols pollués, le plus judicieux c'est donc de choisir une espèce végétale qui par son pouvoir extracteur donne un bon résultat en matière de phytoremediation mais qui limite la translocation des contaminants aux parties aériennes, dans ce cas, le *Rosmarinus officinalis* semble répondre aux attentes du chercheur mais aussi de l'usager de cette plante prodigieuse.

Limites de la recherche

Notre étude consiste en un essai expérimental sur terrain, un échantillonnage et différentes analyses au laboratoire, ce qui n'a pas été facile à réaliser, plusieurs facteurs sont à prendre en considération :

- L'autorisation d'installer des stations expérimentales sur des sols qui sont dans la majorité privés, ne nous a pas été accordée ou difficilement, malgré les négociations, et l'assurance que l'expérimentation ne causera aucune altération physique, chimique ou économique, si ce n'est l'apport paysager d'une plante ornementale et médicinale. Les trois stations ont donc été installées plus ou moins clandestinement, à l'insu des propriétaires, ou sous la réserve d'un changement d'avis.

En effet les stations n'ont pas échappé aux lois de la nature, quelques plants ont subi un arrachement, d'autre, un pâturage aléatoire (photo 3, Annexes), ou sinon des soucis d'adaptation post-plantation, quelques jeunes plants n'ont pas résisté malgré l'assistance arrosage au début, ce qui nous a contraint de faire parfois des prélèvements sur moins de 15 individus de la même barrière.

- L'exploration du système racinaire n'a pas pu être effectuée, une hypothèse à ne pas écarter dans l'étude du transfert des éléments traces du sol vers la plante, mais à la suite des difficultés d'adaptation des jeunes plants, dont le système racinaire n'était pas développé, nous avons eu la délicatesse de ne pas perturber le

stade de début de vie de ces derniers.

- L'exploration de l'éventualité d'un passage des éléments traces étudiés dans les préparations à base de feuilles et tiges de *Rosmarinus officinalis*, telles que les tisanes et infusions, ou encore les huiles essentielles n'a pas pu être réalisée, vu le développement assez lent de la biomasse aérienne de la plante.

Troisième partie

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale et perspectives

L'OBJECTIFS de cette étude consiste en une contribution à l'étude de la phytoremediation des sols pollués au ETM émis par le trafic routier dans les sols de la périphérie de la ville de Sidi Bel Abbes, et ce à la suite d'une étude d'impact faite en 2009, révélant des taux élevés en ETM. Les résultats actualisés de cette étude mettent en évidence qu'une pollution en éléments traces métalliques, notamment en Plomb, Zinc, Cuivre et Cadmium importante s'étend sur les sols agricoles avoisinant la chaussée routière de la rocade qui entoure la ville de Sidi Bel Abbes, et ceci à des taux minimum de 451 ± 36.6 ppm en Pb, 445.60 ± 38.2 ppm en Zn, 51.50 ± 20.1 ppm en Zn et 1.45 ± 0.6 ppm en Cd, et qui ont atteint les valeurs respectives de 1500 ± 581.6 ppm, 1850 ± 712.8 ppm, 68.30 ± 12.6 ppm et 8.70 ± 1.6 . Ces concentrations ont été révélées par des dosages en ETM sur les sols de trois stations expérimentales localisées dans la rocade qui entoure la ville de Sidi bel Abbes, choisies selon les grands axes de trafic routiers. Les résultats déduisent une contamination modérée à sévère comparées aux résultats obtenus par le dosage du sol d'une station Témoin installée dans un lieu où la fréquentation motorisée est nulle.

En effet, les concentrations varient d'une station à une autre, en rapport direct avec le taux du trafic journalier, puisque les taux les plus élevés en polluants sont enregistrés dans les stations dont le trafic motorisé est plus fréquent, avec un PLI (Pollution Load Index) de $14.39 > 7.627 > 4.43$ respectivement pour les stations 1, 2, 3, ce qui nous a permis de confirmer que la seule cause des fortes concentrations est bel est bien routière.

L'idée préliminaire que nous avons des taux alarmants en polluants sur les sols agricoles sur la rocade de Sidi bel Abbes, et avant actuali-

sation des chiffres lors de cette étude, nous a poussé à opter pour un essai de phytoremediation, pour réhabiliter les sols destinés à l'agriculture, qui pollués par des taux élevés en Pb, Zn Cu et Cd, présentent un grand risque de migration vers les horizons plus profonds et altérer la qualité des eaux souterraines, ou encore le passage dans la flore comestible, non sans danger pour les maillons de la chaîne alimentaire, un enjeu majeure, sur l'environnement et la santé.

Notre choix de l'espèce a été orienté vers le Romarin ; *Rosmarinus officinalis*, une espèce autochtone, ornementale, médicinale, peu coûteuse et valorisable. Une plante qui semble répondre aux attentes de réhabilitations dans le cadre du développement durable ; de par son apport paysager, ses différents usages en médecine, gastronomie et cosmétiques, et la possibilité de son pouvoir phytoremediateur sur des sols pollués, c'est ce que notre étude va confirmer.

Les quatre stations expérimentales, plantées en double barrières parallèles à la chaussée en Romarin, ont subi des échantillonnages sol/plante à travers le temps ; T1, T2, T3. Les résultats obtenus ont montré une évolution inversement proportionnelle en concentration des ETM étudiés, ces derniers ont subi une baisse considérable dans le sol et une hausse plus ou moins remarquable dans les parties aériennes du Romarin.

Pour justifier les taux en ascension en métaux lourds étudiés dans les parties aériennes du romarin, nous avons quantifié les polluants sur des échantillons lavés à l'eau bi-distillée et des échantillons non lavés, puis nous avons soumis nos résultats à un test de comparaison de de Wilcoxon au logiciel R, et les résultats ont révélé une p value nettement supérieure à 0.05 pour Zn (0.538), Cu (0.324) et Cd (0.575) ce qui signifie une différence non significative, contrairement au Pb (0.0265) qui montre une différence significative. Ces résultats prouvent l'origine souterraine des taux en Zn, Cu, et Cd, une provenance exclusive d'un transfert SOL-PLANTE, excepté pour le Pb, connu pour sa provenance des combustions de l'essence plombé.

Ensuite, une comparaison au test de Wilcoxon, entre les concentrations des échantillons de plante issus de la barrière proche de la chaussée (1m) et celles issues de la barrière éloignée de la chaussée (6m) a permis de calculer la p value des quatre éléments Pb (0.428) , Zn (0.649) , Cu (0.344) et Cd (0.521), des valeur nettement supérieures à 0.05 ce qui indique une différence non significative, ce qui appuie l'hypothèse du

transfert SOL-PLANTE.

Les tests de corrélations linéaire de Bravais-Pearson pour détecter la présence ou l'absence d'une relation linéaire entre les changements de concentrations observés dans le sol comme dans la plante pendant l'expérience a permis de prouver le rapport Sol/plante. La variation du test de -1 à $+1$, a révélé des corrélations suivantes : négativement forte pour le Pb (proche du -0.5), négativement forte pour le Zn (proche du -0.5), négativement très forte (proche du -1) pour le Cu et négativement très faible (proche du 0) pour le Cd.

Pour juger du degré d'accumulation du Romarin en Pb, Zn, Cu et Cd, nous avons calculé le facteur de bioconcentration de ces derniers et les valeur du FBC sont nettement inférieures à 1, (valeur de référence) avec un maximum pour le Cu (0.313 ± 0.012) ; Zn (0.47 ± 0.018) ; Pb (0.14 ± 0.081) ; Cd (0.0088 ± 0.0017).

A l'issu de cette étude, il en sort, que le *Rosmarinus officinalis*, est une plante accumulatrice et non hyperaccumultrice, elle est capable d'accumuler des éléments traces métalliques sans les transloquer vers les parties aériennes, celles-ci étant comestible, elle fait de cette plante un candidat intéressant pour une éventuelle phytoremédiation des sols pollués par les éléments traces métalliques.

Perspectives :

En fait, cette étude n'est que le début d'investigations concernant le pouvoir phytoremediateur du Romarin, ce qui ouvre des perspectives dans ce domaine de recherche notamment :

- ◇ Une prolongation du temps expérimental pour une étude plus approfondie sur l'évolution spatiotemporelle de la relation Sol / Romarin.
- ◇ Exploration du système racinaire.
- ◇ Détermination du type de phytoremediation.
- ◇ Explorer les mécanismes de tolérance du Romarin en conditions contrôlées, notamment en condition de stress aux polluants métalliques.
- ◇ Valorisation de l'espèce *Rosmarinus officinalis*, issue de milieu pollué.

Quatrième partie

**BIBLIOGRAPHIE
GENERALE**

Bibliographie

- [1] ACADEMIE DES SCIENCES. *Pollution atmosphérique due au transport "Les effets sur la santé et l'évolution technologique"*. Ellipses,(1996), 398p.
- [2] Adriano D C. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. 533 Seiten, 99 Abb., zahlr. Tab. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, (1986), 228p.
- [3] Adriano D C. *Trace Metals in Terrestrial Environments : Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer-Verlag, New York, (2001), 866p.
- [4] Affholder M C. *Approche des mécanismes de tolérance du romarin aux éléments traces métalliques et métalloïdes : perspectives pour une phytostabilisation des sols méditerranéens pollués*. Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille, (2013).
- [5] Alloway B J. *Heavy metals in soils*, Blackie Academic & Professional, Londres,(1995).
- [6] Alloway B J. *The mobilisation of trace elements in soils*. Proceeding contaminated soils, 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, France, 15-19 May, (1995)b, 133p.
- [7] Andersson A et Nilsson K O. Influence of lime and soil pH on Cd availability to plants. *Royal Agricultural College of Sweden. Uppsala*, (1974), 198-200.
- [8] Baize D. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, ed : INRA, (1997), 408p.
- [9] Baker A J M et Brooks R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, **1**, (1989), 81-126.

- [10] Baker D E et SENFT J P. *Heavy Metals in Soils*. Copper. In : Alloway B L (ed.), Chapman & Hall, London,(1995).
- [11] Baker A J M, Reeves R D et Hajar A S M. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. et C. Presl (Brassicaceae). *New Phytol.*, **127**, (1994), 61 - 68.
- [12] Bargagli R. *Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*. Springer, (1998), 324 p.
- [13] Berthier E. *Study of infiltration in urban area with a physically based rainfall-runoff model.*, Proceeding Twelfth European Junior Scientist Workshop, Runoff pollution and stormwater infiltration., Préfailles/Nantes., France, 12 - 15 march, (1998), 81 - 90.
- [14] Bertrand-Krajewski J L. *Polluants des rejets urbains de temps de pluie : natures, concentrations, flux, caractéristiques physico-chimiques, solides en suspension.*, Cours d'hydrologie urbaine du DEA conception en bâtiments et techniques urbaines. Villeurbanne : INSA URCC HU., (1998), 52p.
- [15] Birraux C. *Sources d'énergie non polluantes pour les transports collectifs*. (1995); Mission ministérielle, 135 p.
- [16] Bovet L, Kammer P M, Meylan-Bettex M, Guadagnuolo, R, Matera V. Cadmium accumulation capacities of *Arabis alpina* under environmental conditions. *Environ. Exp. Bot.*, **57**, (2006), 80-88.
- [17] Boawen (1969) in Loue, (1993).
- [18] Boawen et Rasmussen (1971) in Loue (1993).
- [19] Branchu P, Badin A L, Bechet B, Eisenlohr L, Le Priol T, Marseille F et Trielli E. Pollution d'origine routière et environnement de proximité. *Vertigo, hors-série*, **15**, (2013).
- [20] Briat J F et Lebrun M. Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology*, (1999), 43 - 54.
- [21] Brimblecombe (1986) in Setra-Mazoué (1994)
- [22] Brooks R R. *Plants that hyperaccumulate heavy metals. Their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining*. CAB international (1998).

- [23] Brunet J. *Adaptation aux métaux lourds d'une Fabacée (légumineuse) : Réponses phénologique et moléculaire au plomb du Lathyrus sativus L.* Thèse de Doctorat en Sciences de l'Univers et de l'Environnement. Université Paris Est, (2008), 231p.
- [24] Cala V, Cases M A, Walter I. Biomass production and heavy metal content of Rosmarinus officinalis grown on organic waste-amended soil. *Journal of Arid Environments*, **62**, (2005), 401-12.
- [25] Cambrollé J, Redondo-Gómez S, Mateos-Naranjo E, Figueroa M.E. Comparison of the role of two Spartina species in terms of phytostabilization and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Marine Pollution Bulletin*, **56**, (2008), 2037-2042.
- [26] Cecchi M, Dumat C, Alric A, Felix-Faure B, Pradère P, Guiresse M. Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. *Geoderma*, *in press*, (2008).
- [27] CEMT (Conférence Européenne des Ministres des Transports). *La politique des transports et l'environnement- Session ministérielle de la CEMT avec la collaboration de l'OCDE*, Les Editions de l'OCDE, Paris,(1990), 214p.
- [28] Ceta N. *Comparaison de méthodes d'analyse des Eléments Traces Métalliques ETM et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAP sur les sols et végétaux.* La collection Rapport d'étude, ed : CERTU., (2004), 8-10.
- [29] Chaudhry T M, Hayes W J, Khan A G et Khoo C S. Phytoremediation - Focusing on accumulator plants that remediate metal - contaminated soils. *Austral. J. of Ecotoxicol.*, **4**, (1998), 37 - 51.
- [30] Chassard-Bouchaud C. *L'écotoxicologie, Que sais-je ?*, Presses Universitaires de France, Paris, (1995).
- [31] Cheng W, Coleman D C, Carroll C R, Hoffman C A. Investigating short-term carbon flows in the rhizospheres of different plant species, using isotopic trapping, *Agron. J.*, **86**, (1994) ; 782 - 788 p.
- [32] Chiffolleau J F, Auger D, Chartier E P, Michel I, Truquet A, Ficht J, Gonzalez et Romana L.2001. Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France) : *Estuaries*, **24(6B)**, (2001), 1029-1040.
- [33] Chocat B et Eurydice. *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement.* ed. Lavoisier, (1997), 1124p.

- [34] Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, Gorecki H. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.*, (2005), 175-182.
- [35] Chris F M M. *Etude des mécanismes d'accumulation du cadmium chez Arabidopsisthaliana (écotype Wassilewskija) et chez un mélèze hybride (Larix x eurolepis) par des approches moléculaire et développementale*. Thèse de Doctorat, (2010).
- [36] Clemens S, Palmgren MG, Kramer U. A long way ahead : understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends Plant Sci.*, **7**, (2002), 309-315.
- [37] Colandini V. *Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds*. Thèse doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour,(1997), 162p.
- [38] Conil P. et Clozel B. *Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux*. In *spéciation des métaux dans le sol*. Publications Ecrin, Paris, France, (1999), 41-55.
- [39] Cunningham S D, Berti W R, and Huang J W. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, **13**, N° 09, (1995), 393-397.
- [40] Curl E A, Truelove B. *Rhizosphere in relation to plant nutrient and growth*. In "TheRhizosphere", Eds. Bommer D R, Sabey B R, Thomas G W, Vaadia Y, Van Vleck L D. Springer-Verlag, New York, (1986), 167-190.
- [41] Dabouineau L, Lamy Y, Collas P. Phytoremédiation et phytorestauration. ou L'utilisation des plantes pour la dépollution et l'épuration des eaux usées. *Le Rôle d'eau*, **124**, (2005), 8-15.
- [42] Dahmani-Muller H. *Localisation et approche de spéciation de métaux lourds (Zn, Pb, Cd) dans des végétaux adaptés aux friches industrielles*. INRA, Versailles, DEA-S.T.E., Paris XII val de Marne, (1996), 46p.
- [43] Dambrine E, Party J, Pollier B, Nicolas M, Probst A, Rozin C, Duc M. Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien. *Revue Forestière Française*, **2**, (1998), 173-183.
- [44] Davis P H. *Flora of Turkey and the East Aegan Islands*, Edinburgh University Press, (1982), 75-76.

- [45] Degobert, P. *Automobile et pollution*. Ed. Technip, Paris, (1992), 516p.
- [46] Delaveau P. *Les épices, Histoire, description et usage des différents épices, aromates et condiments*. PARIS, Ed. Albin Michel, (1987), 371p.
- [47] Deletraz G et Paul E. *Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routiers à proximité des routes et autoroutes.*, Rapport intermédiaire non confidentiel, ADEME., (1998), 144p.
- [48] Delhaize E, Ryan P R, Randall P J. 19 Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum*) II. Aluminum-stimulated excretion of malic acid from root apices. *Plant Physiology*, **103**, (1993), 695-702.
- [49] Del Rio-Celestino M, Font R, Moreno-Rojas R, De Haro-Bailon A. Uptake of lead and zinc by wild plants growing on contaminated soils. *Industrial Crops and products*, **24**, N°3, (2006), 230-237.
- [50] De Souza M P, Pickering I J, Walla M, Terry N. Selenium assimilation and volatilization from selenocyanate-treated Indian mustard and muskgrass. *Plant Physiology*, **128**, (2002), 625-633.
- [51] Ding A F et Pan G X. Contents of heavy metals in soils and Chinese cabbages from some urban vegetables fields around Nanjing and Human Health risks. *Ecological Environment*, **12**, N°4, (2003), 409-411.
- [52] Diop C, Dewaele D, Toure A, Cabral M, Cazier F, Fall M, Ouddane B et Diouf A. Étude de la contamination par les éléments traces métalliques des sédiments cotiers au niveau des points d'évacuation des eaux usées à Dakar (Sénégal), **25**, N° 3, (2012), 185-299.
- [53] Doran J, Jones A, Arshad M, Gilley J. *Determinants of soil Quality and Health*. In Soil quality and soil erosion par R. Lal, Soil and Water Conservation Society, (1999), 329p.
- [54] Duchaufour P. *Pédologie, sol, végétation, environnement*. (4ième édition). Abrégés Paris ; Ed. Masson, (1995), 324p.
- [55] Duchaufour P. *Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement*. DUNOD, Paris, (2001), 331p.
- [56] Durand C. *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial., Origine et devenir des métaux traces des polluants organiques*. Thèses de doctorat, Université de Poitiers, , (2003), 248p.

- [57] Do Nascimento C W A et Xing B. Phytoextraction : A review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, **63**, (2006), 299-311.
- [58] Dos Santos F S., Magalhaes M O L, Mazur N, Brasil do Amaral Sobrinho N M. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. *Scientia Agricola*, **64**, N°5, (2007), 506-512.
- [59] Ettala M, Kukkamki E, Tamminem A. The use of vertical snow sampling as an indicator of some emissions from point sources, in " Airborne pollutants along a roadside assessment using snow analysis and moss bags. *Environmental pollution*, **97**, (1986), 153-160.
- [60] El-Rjoob A-WO, MassadehAM, Omari MN. Evaluation of Pb, Cu, Zn, Cd, Ni and Fe levels in *Rosmarinus officinalis labaiatae* (Rosemary) medicinal plant and soils in selected zones in Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, **140**, (2008), 61-82.
- [61] Ebbs S, Lau I, Ahner B, Kochian L. Phytochelatin synthesis is not responsible for Cd tolerance in the Cd/Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J. & C. Presl. Planta*, **214**, (2002), 635-640.
- [62] Faez Mohamed A E. *Modelisation de la repartition du transfert des metaux lourds et des oligoelements dans les sols forestiers, l'huile d'argan et dans les differentes parties d'arganier*. Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, (2012), 142.
- [63] Faraoun F, Benabdeli K. Cartographie et caractérisation physico-chimique des sols de la plaine de Sidi Bel Abbés (Algérie occidentale). *Afrique SCIENCE* , **06**, N°3, (2010), 18-26.
- [64] Ferrandon M, Chamel. A. Absorption foliaire des oligo-elements. *J. Perspectives Agricoles*, **134**, (1989), 22-30.
- [65] Fernandez-Cornudet C. *Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude.- Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux*. Thèse de doctorat, Institut National d'Agronomie Paris-Grignon.INRA , (2006), 14-58.
- [66] Fitz WJ, Wenzel WW. *Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system : fundamentals and potential application to phytoremediation*. Highlights Ecb10 - Nov. Bioact Subst. Bioremediation Technol. (2002), 259-278.

- [67] Flathman P E and Lanza G R. Phytoremediation current views on an emerging green technology. *Journal of soil contamination*, **7**, N°4, (1998), 415-432.
- [68] Foy C D, Chaney R L, White M C. The Physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **29**, (1978), 511-566.
- [69] Gaujous D. *La pollution des milieux aquatiques ; aide mémoire*. Paris : Tec et Doc Lavoisier, (1993), 212p.
- [70] Garnier R G, Bezanger-Beauouesnle, Debreaux G. *Ressources médicinales de la flore française*. 2 Ed. Vigot Frères, PARIS, (1961), 1211-1214.
- [71] Gerke J. Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of three different acid soils in relation to varying concentrations of citric acid. *Z. P flanzennähr. Bodenkd.*, **155**, (1992), 339-343.
- [72] Ghosh M, Singh S P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. *Applied Ecology And Environmental Research*, **3**, (2005), 1-18.
- [73] Gobat J, Aragno M, et Matthey W. *Le sol vivant, bases de pédologie, biologie des sols*, (1998).
- [74] Gombert S, Galsomies L, Rausch de Traubenberg C. *Pollution atmosphérique par les métaux, Biosurveillance des retombées*. EDP Sciences / ADEME, (2005), 53p.
- [75] Greger M. *Metal availability and bioconcentration in plants*. In : Prasad, M N V & Hagemayer J. (Eds.). Heavy metal stress in plants : From molecules to ecosystems. Springer- Verlag, Berlin,(1999), 1-27.
- [76] Guittonneau G G and Huon A. *Connaitre et reconnaitre la flore et la végétation méditerranéenne*. Paris, (1993).
- [77] Hartmann A, Crasle W, Horn R. *Cation exchange processes in structured soil at various hydraulic properties.*, Compte rendu du 16 ième congrès mondial de science du sol, Montpellier, (1998).
- [78] Hedge R S, Fletcher J S. Influence of plant growth stage and season on the release of root phenolics by mulberry as related to development of phytoremediation technology. *Chemosphere*, **32**, (1996), 2471-2479.

- [79] Hillel D. *L'eau et le sol, principes et processus physiques*. Ed. Academia, (1988), 294p.
- [80] Hoefler-Vigneron C. *Contribution à l'étude pharmacologique des extraits de Rosmarinus officinalis L., et notamment des jeunes pousses : activités cholérétiques, anti-hépatotoxiques, anti-inflammatoires et diurétiques*. Thèse de doctorat, (1994).
- [81] Hooda P S et Alloway B J. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludgeamended soils. *J. Soil Sci.*, **44**, (1993), 97-110.
- [82] Hornburg et Brunner (1989) cités in Duchaufour (1995).
- [83] Huang J W, Chen J, Berti W R, Cunningham S D. Phytoremediation of leadcontaminated soils : role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, **31**,(1998), 800-805.
- [84] Imerzoukenes S. *Mesure de l'humidité du sol par différentes méthodes et détermination de la capacité de rétention du sol*, (1982).
- [85] INRETS-LEN (Laboratoire Energie Nuisances). *Emissions unitaires de polluants des véhicules légers.*, Rapport 116., Bron., (1990), 120p.
- [86] Janssen Nicole AH, Van MansomDimphe FM, Van Der Jagt K et al. Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment*, **31**, N°8, (2000), 1185-1193.
- [87] Janvola K et Jinistodola L. *Plantes médicinales. Illustration de Francis et Severa*. Traduction française 1985-by Griind, (1983), 256-258.
- [88] Jarausch-Wehrheim B, Mocquot B, Mench M. Uptake and partitioning of sludgebornecopper in field-grown maize (*Zea mays* L.). *Environmental Pollution*, **5**, (1996), 259-271.
- [89] Jeannot R, Lemiere B, Chiron S. *Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués*. Ed. BRGM.,Orléans, (2001), 83p.
- [90] Jones D L et Kochian L V. Aluminium-organic acid interactions in acid soils : I. effect of root-derived organic acid on the kinetics of Al dissolution. *Plant and Soil*, **182**, (1996), 221-228.
- [91] Joubert A. *Etude de léffet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation du Pb, Zn, Cd, As et Hg*

- dans les sols - Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy I, (2008), 195p.
- [92] Joumard R, Jost P, Hickman J., Hassel D. Hot passenger car emissions modelling as a function of instantaneous speed and acceleration. *Science of the Total Environment*, (1995), 174-190.
- [93] Juste C. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*, **26**,(1988), 103-112.
- [94] Kabata-Pendias A et Mukherjee A B. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Science & Business Media, (2007), 550p.
- [95] Kabata-Pendias A et Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (2001).
- [96] Kabata-Pendias A et Pendias H. *Trace elements in soils and plants*. 2nd edition CRC press, Boca Raton, FL., (1992).
- [97] Kim I S, Kang H K, Johnson-Green P, LEE E J. Investigation of heavy metal accumulation in *Polygonum thunbergii* for phytoextraction. *Environmental Pollution*, **126**, (2003), 235-243.
- [98] Kumar PBAN, Dushenkov V, Motto H and Raskin I. Phytoextraction : The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental science and technology*, **29**, N°5, (1995), 1232-1238.
- [99] Kumpiene J , Guerri G, Landi L, Pietramellara G, Nannipieri P, Renella G. Microbial biomass, respiration and enzyme activities after in situ aided phytostabilization of a Pb- and Cucontaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **72**, (2009), 115-119.
- [100] Krämer U. Phytoremediation : Novel approaches to cleaning up polluted soils. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2**, (2005), 133-141.
- [101] Le Roch F. *Risque de contamination des nappes souterraines par infiltration des eaux pluviales urbaines, Synthèse des connaissances*. Rapport Ecole Nationale de la Santé Publique, (1991), 73p.
- [102] Lestan D. *Enhanced heavy metal phytoextraction*. In : Mackova M, Dowling D, et Macek T. *Phytoremediation Rhizoremediation*. (eds.), Springer, The Netherlands, (2006), 115-132.
- [103] Liao S W et Chang W L. Heavy metal phytoremediation by water hyacinth at constructed wetlands in Taiwan. *Journal of Aquatic Plant Management*, **42**, (2004), 60-68.

- [104] Li X F, Ma J F, Matsumoto H. Pattern of aluminum-induced secretion of organic acids differs between rye and wheat. *Plant Physiology*, **123**, (2000), 1537- 1543.
- [105] Lombi E, Wenzel W W, Gobran G R, Adriano D C. *In : Trace elements in the rhizosphere. Dependency of Phytoavailability of Metals on Indigenous and Induced Rhizosphere Processes. A Review.* Eds. G. Gobran, W. Wenzel and E. Lombi. CRC Press, Boca Raton, Florida, (2000), 321p.
- [106] Lombi E, Zhao F J, Dunham S J et McGrath S P. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils : Natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *J. Environ. Qual.*, **30**, (2001), 1919-1926.
- [107] Loneragan J.F. *In Trace elements in soil - plant - animal systems.* Academic press, London, (1975), 109-134p.
- [108] Loué A. *Oligoelements en agriculture.* Editions Nathan, (1993), 577p.
- [109] Lozet J, Mathieu C. *Dictionnaire de Science du Sol.* Lavoisier, (1997), 269p.
- [110] Ma J F, Ryan PR , Delhaize E. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in Plant Science*, **6**,(2001), 273-278.
- [111] Madany I M, Ali SM, Akhter MS. Assessment of lead in roadside vegetation in Bahrain. *Environment International*, **16**, (1990), 123-6.
- [112] Madejon P, Burgos P, Cabrera F, Madejon E. Phytostabilization of Amended Soils Polluted with Trace Elements Using the Mediterranean Shrub : *Rosmarinus officinalis*. *International Journal of Phytoremediation*, **11**, (2009), 542-57.
- [113] Malbreil N. *La pollution en bordure d'autoroute et son impact sur la végétation.* DESS Ressources Naturelles et Environnement, Université de Metz, CETE de l'Est, (1997), 56p.
- [114] Manceau A, Boisset M C, Sarret G, Hazemann J L, Mench M, Cambier P, et Prost R. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, N°5, (1996), 1540-1552.
- [115] Marchand M et Kantin R.1997. *Les métaux traces en milieu aquatique.* Ed. Lewis Publishers, (1997), 595-629.

- [116] Martinelli I. *Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert des polluants associés dans le sol, urbain. Vers une approche globale et pluridisciplinaire*. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (1999), 130p.
- [117] Marschner H et Römheld V., (1994). Strategies of plants for acquisition of iron. *Plant and Soil*, **165**, (1994), 261-274.
- [118] Marschner H. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Second edition. Academic press, London, (1995).
- [119] Mattina M J L, Lannucci-Berger W, Musante C, White J C. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soils. *Environmental pollution*, **124**, (2003), 375-378.
- [120] McGrath S P et Zhao F J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, (2003), 277-282.
- [121] McLaughlin MJ, Smolders E, Merckx R. *Soil-root interface : physicochemical processes. In Soil Chemistry and Ecosystem Health*. Special Publication in Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA N° 52, (1998), 233- 277.
- [122] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, Cook N. Soil testing for heavy metals. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **31**, (2000), 1661-1700.
- [123] Medina V F, Larson S L, Agwaramgbo L, Perez W, Escalon L. 2004. Treatment of trinitrotoluene by crude plant extracts. *Chemosphere*, **55**, (2004), 725-732.
- [124] Meagher R. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, **3**, (2000), 153-162.
- [125] Memon AR et Schroder P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. *Environ Sci Pollut Res Int.*, **16**, N°2, (2009), 162-75.
- [126] Mench M J et Fargues S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats. *Plant and Soil*, **165**, (1994), 227-233.
- [127] Mench M et Martin E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., and *Nicotiana rustica* L. *Plant and Soil*, **132**, (1991), 187-196.
- [128] Miquel G. *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, (2001), 366p.

- [129] Miyasaka S C, Buta J G, Howell R K., Foy C D. Mechanism of aluminum tolerance in snapbeans : root exudation of citric acid. *Plant Physiology*, **96**, (1996), 737-743.
- [130] Morel JL. Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis*, **25**, (1996), 70-72.
- [131] Moreno-Jimenez E, Vazquez S, Carpena-Ruiz RO, Esteban E, Penalosa JM. Using Mediterranean shrubs for the phytoremediation of a soil impacted by pyritic wastes in Southern Spain : A field experiment. *Journal of Environmental Management*, **92**, (2011), 1584-1590.
- [132] Moreno-Jimenez E, Esteban E, Carpena-Ruiz RO, Carmen Lobo M, Penalosa JM. Phytostabilisation with Mediterranean shrubs and liming improved soil quality in apot experiment with a pyrite mine soil. *Journal of Hazardous Materials*, **201**, (2012), 52-59.
- [133] Mukherjee A B. *Behavior of heavy metals and their remediation in metalliferous soils*. In : Prasad MNV (ed) *Metals in the Environment : Analysis and Biodiversity*. Marcel Dekker, New York, (2001), 433-471.
- [134] Muratova A, Golubev S, Wittenmayer L, Dmitrieva T, Bondarenkova A, Hirche F, Merbach W, Turkovskaya O. Effect of the polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on root exudation of *Sorghum bicolor* (L.) Moench. *Environmental and Experimental Botany*, **66**, (2009), 514-521.
- [135] Musy A, Soutter M. *Physique du sol*. Collection Gérer l'environnement, Lausanne Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1991), 307p.
- [136] NAS/NRC. *Recommended dietary allowances*. National Academy of Science/National, (1989).
- [137] Neng- Chang C et Huai-Man C. Chemical behavior of cadmium in wheat rhizosphere. *Pedosphere*, **2**, (1992), 363-371.
- [138] Newman L A, Reynolds C M. Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, **15**, (2004), 225-230.
- [139] Norvell W A, Wu J, Hopkins D G, Welch R M. Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate extractable soil cadmium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, (2000), 2162-2168.

- [140] Newman L A, Reynolds C M. Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, **15**, (2004), 225-230.
- [141] OCDE. *Examens des performances environnementales - France*. Les Editions de l'OCDE, Paris, (1997), p253.
- [142] OFEFP. *Sols pollués-métaux lourds et plantes bioindicatrices*. Documents Environnement, Sol, Berne, Suisse, N° 58, (1996).
- [143] Padmavathiamma P K and Li LY. Phytoremediation technology : Hyper-accumulation metals in plants. *Water air soil pollution*, **184**, (2007), 105-126.
- [144] Page V, Bayon R L, Feller U. Partitioning of zinc, cadmium, manganese and cobalt in wheat (*Triticum aestivum*) and lupin (*Lupinus albus*) and further release into the soil. *Environ. Exp. Bot.*, **58**,(2006), 269-278.
- [145] Pagotto C. *Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (1999), 252p.
- [146] Pais I et Benton Jones J. *The handbook of Trace Elements*. Boca Raton, FL, St. Lucie Press., (2000), 223p.
- [147] Pai S G, Riley M B, Camper N D. Microbial degradation of mefenoxam in rhizosphere of *Zinnia angustifolia*. *Chemosphere*, **44**, (2001), 577-582.
- [148] Parmentier C et Garrec J P. *Impact de la pollution atmosphérique le long des routes et autoroutes sur la végétation environnante - Utilisation de la bio-indication végétale - Synthèse bibliographique*. INRA -Centre de Recherches Forestières de Nancy, Laboratoire d'Étude de la Pollution Atmosphérique, (1994), 84p.
- [149] Pateiro-Moure M, Arias-Estévez M, SimalGándara, J. Competitive and non-competitive adsorption/desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard-devotedsoils. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, N°1-3, (2010), 194-201.
- [150] Pedro G et Delmas A. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. *Annales agronomiques - Numéro spécial : Les oligo-éléments en France*, **21**, (1970), 483-518.
- [151] Peijnenburg WJGM, Zablotkaja M, Vijver MG. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework

- and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **67**, (2007), 163-179.
- [152] Perrono P. *Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole*. Mémoire DUESS, Université de Picardie, Amiens, (1999).
- [153] Pillot D. *Emissions représentatives des véhicules lourds en circulation*. Actes du 4ème colloque international "Transport et pollution de l'air", 9-13 juin à Avignon, INRETS, Bron, (1997), 179-184.
- [154] Pineros M A, Kochian L V. A patch-clamp study on the physiology of aluminum toxicity and aluminum tolerance in maize. Identification and characterization of Al31-induced anion channels. *Plant Physiology*, **125**, (2001), 292-305.
- [155] Pitt-Clar T R, Parmer S. *Potential ground water contamination from intentional and nonintentional stormwater infiltration*. Springfield (USA)., U.S.environmental Protection Agency, (1994), 187p.
- [156] Potelon J L. *La qualité des eaux destinées à la consommation humaine : Guide de lecture et d'interprétation des analyses. La lettre du cadre territorial*. Voiron, (1993), 156p.
- [157] Prasad M N V, Freitas H M D. Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology*, **93**, (2003), 285-321.
- [158] Prasad M N V, Greger M, Landberg T. Acacia nilotica L. bark removes toxic metals from solution : corroboration from toxicity bioassay using Salix viminalis L. in hydroponic system. *International Journal of Phytoremediation*, **3**, (2001), 289-300.
- [159] Prasad M.N.V, Hagemeyer J. *Heavy metal stress in plants. From molecules to ecosystems*. Ed. Springer, (1999), 401p.
- [160] Prokop Z, Cupr P, Zlevorova-Zlamalikova V, Komarek J, Dusek L, Holoubek I. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environ. Res.*, **91**, (2003), 119-126.
- [161] Quartacci M F, Argilla A , Baker A J M et Navari-Izzo F. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chem.*, **63**, (2006), 918-925.
- [162] Ramade F. *Précis d'écotoxicologie*. Paris, (1992).
- [163] Rashed MN. Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *J. Hazard. Mater.*, **178**, (2010), 739-746.

- [164] Raskin I, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metals : using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, **8**, (1997), 221-226.
- [165] Reeves R D et Baker A J M. *Metal-accumulating plants*. In : *Phytoremediation of toxic metals-using plants to clean up the environment*. Raskin I., Ensley, B.D. Ed. John Wiley et Sons, New York, (2000), 193-229.
- [166] Remon E. *Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles Méthodes de bio-dépollution*. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, France, (2006), 166p.
- [167] Riesen O et Feller U. Redistribution of nickel, cobalt, manganese, zinc and cadmium via the phloem in young and in maturing wheat. *J. Plant Nutr.*, **28**, (2005), 421-430.
- [168] Ritter C J and Bergman S C. Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sludge and soil. *Atomic Absorption Newsletter*, **17**, N°A, (1978), 70-77.
- [169] Salt D E et Kramer U. *Mechanisms of metal hyperaccumulation in plants*. In : Raskin I., Ensley B.D. (Eds.), *Phytoremediation of Toxic Metals : Using plants to Clean up the Environment*. John Wiley, New York, (2000), 231-246.
- [170] Salt D.E., Smith R.D. et Raskin I. Phytoremediation. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, **49**, (1998), 643-668.
- [171] Sanon E. *Arbre et arbrisseaux en Algérie*. O.P.U. Ben Aknoun. Algérie N°686, (1992), 121p.
- [172] Schmid *et al.*, (1965) in Loue, (1993).
- [173] Schnoor J L. *Phytostabilization of metals using hybrid poplar trees*. In : Raskin I and Ensley BD, *Phytoremediation of toxic metals : using plants to clean-up the environment*. New York, Jhon Wiley & Sons, Inc., (2000), 133-150.
- [174] SETRA (2004).
- [175] Setra- Mazoue S. *Impact du trafic routier sur l'environnement - La contamination du sol par voie aérienne*. DESS Pollution chimiques et environnement, Rapport SETRA - CSTR, B9411., (1994), 67p.

- [176] Seregin IV, Shpigun LK, Ivanov VB. Distribution and toxic effects of Cadmium and Lead on maize roots. *Russian Journal of Plant Physiology*, **51**, N°4, (2004), 525-533.
- [177] Seregin I V, Ivanov V B. Physiological Aspects of Cadmium and Lead Toxic Effects on Higher Plants. *Russ. J. Plant Physiol.*, **48**, (2001), 523-544.
- [178] Serpaud B, Al-Shukry R, Casteignau M et Matejka G. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, **7**, N°4, (1994), 343-365.
- [179] Sharma P, Dubey R S. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, **17**, N°1, (2005), 35-52.
- [180] Shen ZG, Liu YL. Progress in the study on the plants that hyperaccumulate heavy metal. *Plant Physiology Communications*, **34**, (1998), 133-139.
- [181] Smith K S and Huyck H L O. *An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals* . In Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A : Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, v. 6A, (1999), 29-70.
- [182] SOCIETE FRANÇAISE DE SANTE PUBLIQUE (SFSP). *La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique - Bilan de 15 ans de recherche internationale*, Collection Santé et société, SFSP, Vandoeuvre-lès-Nancy, (1996), 251p.
- [183] SOGREAH. *Étude agropédologique de la plaine de Sidi Bel Abbés*. Édition Ministère des Travaux Publics et de la Construction, (1979).
- [184] Sterckaman T. *Comparaison de trois méthodes d'extraction chimique d'estimation de la phytodisponibilité de Cd, Cu, Pb et Zn pour le blé*. INRA, Arras,(2000), 45-48.
- [185] Sung J F C, Nevissi A E, Dewalle F B. Simple sample digestion of sewage and sludge for multi-element analysis. *J. Environ. Sci. Health*, **19**, N°8, (1984), 959-972.
- [186] Susarla S, Victor F, Medina V F, McCutcheon S C. Phytoremediation : an ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, **18**, (2002), 647-658.

- [187] Tanhan P, Kruatrachue M, Pokethitiyook P, Chaiyarat R. Uptake and accumulation of cadmium, lead and zinc by siam weed [*Chromolaena odorata* (L.) King & Robinson]. *Chemosphere*, **68**, (2007), 323-329.
- [188] Terry N, Sambukumar S V, LeDuc D L. Biotechnological approaches for enhancing phytoremediation of heavy metals and metalloids. *Acta Biotechnology*, **23**, (2003), 281-288.
- [189] Testiati E. *Contamination des sols par des éléments traces métalliques en zone méditerranéenne côtière : étude de leur mobilité et du transfert à la phytocénose*. Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, (2012).
- [190] Testiati E, Parinet J, Massiani C, Laffont-Schwob I, Rabier J, Pfeifer H-R, Lenoble V, Masotti V, Prudent P. Trace metal and metalloid contamination levels in soils and in two native plant species of a former industrial site : Evaluation of the phytostabilization potential. *Journal of Hazardous Materials*, **7**, (2013), 248-249.
- [191] ThiMy Dung Huynh. *Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ ver de terre/ microflore tellurique*. Océan, Atmosphère. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2009).
- [192] Touraine B. *L'absorption racinaire*. Pour la Science. Janvier, (2000), 22-27.
- [193] Tremel-Schaub A et Feix I. *Contamination des sols*. EDP Sciences & ADEME Edition, (2005), 413p.
- [194] Vavasseur A, Richaud P, Misson-Pons J. *Des plantes pour dépolluer ou stabiliser des éléments toxiques dans les sols et les eaux*, (2008).
- [195] Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytologist*, **181**, (2009), 759-776.
- [196] Verkleij J A C, Schat H. 1990. *Mechanisms of metal tolerance in plants. Heavy metalstolerance in plants-evolutionary aspects*. CRC press, (1990), 179-193.
- [197] Walker C S, Hopkin R, Sibly D. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. *Peakall Principles of ecotoxicology, Analytica Chimica Acta*, **441**, (1996), 147-156.

- [198] Ward I. Lead contamination of the London orbital (M25) motorway (since it's opening in 1986). *The Science of the Total Environment*, **93**, (1990), 277-284.
- [199] Wu Q T, Morel J L, Guckert A. Influence de la forme de l'azote combine sur le transfert sol-plante du cadmium. *CR Acad. Sci.*, **309**, (1989), 215-220.
- [200] Yoon J, Cao X, Zhou Q, Ma LQ. Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *The Science of the Total Environment*, **368**, (2006), 456-464.
- [201] Youssef R A et Chino M. -a. Root induced changes in the rhizosphere of plants. I. Changes in relation to the bulk soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **35**, (1989), 461-468.
- [202] Zerrouki D. *Phytoremédiation d'un sol agricole contaminé par les métaux lourds (Pb, Zn et Cu) en milieu routier à l'aide de l'orge *Hordeum vulgare*.L et de tournesol *Helianthus annuus*.L*. Thèse de doctorat, Université de Sidi bel Abbes, Algerie, (2013).
- [203] Zhang X B, Liu P, Yang Y S, Chen W R. Phytoremediation of urban wastewater by model wetlands with ornamental hydrophytes. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, (2007), 902-909.
- [204] Zhao H et Yang H. Exogenous polyamines alleviate the lipid peroxidation induced by cadmium chloride stress in *Malus hupehensis* Rehd. *Scientia Hort*, **116**, (2008), 442-447.
- [205] Zhu Y G, Pilon-Smits E A H, Zhao F J, Williams P N, Meharg A A. Selenium in higher plants : understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation. *Trends in Plant Science*, **14**, (2009), 436-442.
- [206] Zuazo VHD, Martinez JRF, Raya AM. Impact of Vegetative Cover on Runoff and Soil Erosion at Hillslope Scale in Lanjaron, Spain. *The Environmentalist*, **24**, (2004), 3948.
- [207] Zwickert F. *Etude de la contamination des légumes par le plomb*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1992).

Cinquième partie

ANNEXES