

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement



Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par :

REBHI Abdelghani El Mahdaoui

Thème

Etude in situ des réponses d'*Artemisia herba alba* au stress du à la pollution du chrome dans le sol de la région d'Ain oussera : Application en phytoremédiation.

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

Président :	Ahmed Zaid TOUDERT,	Pr.	ENP - Alger
Examineurs :	Zineb SALEM,	Pr.	USTHB
	Salah HANINI,	Pr.	U. de Médéa
	Abdelmalek CHERGUI,	Pr.	ENP - Alger
	Abdelkader NAMANE,	MCA	ENP - Alger
Directeurs de thèse :	Hakim LOUNICI,	Pr.	U. de Bouira
	Mokhtar Boualem LAHRECH.	Pr.	U. de Djelfa

2019

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement



Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par :

REBHI Abdelghani El Mahdaoui

Thème

Etude in situ des réponses d'*Artemisia herba alba* au stress du à la pollution du chrome dans le sol de la région d'Ain oussera : Application en phytoremédiation.

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

Président :	Ahmed Zaid TOUDERT,	Pr.	ENP - Alger
Examineurs :	Zineb SALEM,	Pr.	USTHB
	Salah HANINI,	Pr.	U. de Médéa
	Abdelmalek CHERGUI,	Pr.	ENP - Alger
	Abdelkader NAMANE,	MCA	ENP - Alger
Directeurs de thèse :	Hakim LOUNICI,	Pr.	U. de Bouira
	Mokhtar Boualem LAHRECH.	Pr.	U. de Djelfa

2019

Dédicaces

À mes parents ;

À mon épouse ;

*À mes enfants : Mohamed Lamine, Imane Hadjer, Brahim elkhalil, Abdelaziz
Ismail, Amina Sara, et Meriem Oum Elkheir ;*

À mon frère, mes sœurs et leurs conjoints ;

À mes beaux parents, mes beaux frères, et mes belles sœurs ;

À celles et ceux qui me sont chers en témoignage de mon profond amour ;

Abdelghani El Mahdaoui REBHI

Remerciements

Louanges à Dieu qui m'a guidé vers le bon chemin et atteindre mes nobles objectifs ;

Je commence par remercier mon Directeur de thèse Pr. Lounici Hakim, enseignant à l'Université de Bouira qui est à l'origine du succès de ce travail à travers ses orientations et ses conseils le long de ces huit années de recherche. Malgré la lourde charge de son travail, il a su se montrer disponible dans les moments importants, par son appui scientifique et méthodologique. Mes remerciements vont également à mon Co-Directeur de thèse Pr. LAHRECH Boualem Mokhtar de l'Université de Djelfa, qui a mis en œuvre les conditions de l'aboutissement de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude et tous mes remerciements au Pr. TOUDERT Ahmed Zaid d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, ainsi qu'à tous les membres : Pr. HANINI Salah, Pr. SALEM Zineb, Pr. CHERGUI Abdelmalek, M. NAMANE Abdelkader, qui ont accepté de juger ce modeste travail.

C'est avec une grande émotion que je remercie sincèrement Pr. Jean Louis Morel, de l'Université de Lorraine à Nancy, Directeur du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Fiches Industrielles) et membre fondateur du Laboratoire Sols et Environnement (LSE), d'avoir tout d'abord accepté de m'accueillir dans son laboratoire, dans le cadre de la bourse PNE et des stages de courtes durées. Il m'a permis d'intégrer l'équipe de recherche en phytoremédiation des sols pollués du laboratoire LSE du CNRS et de l'INRA, et n'a cessé de me prodiguer conseils et réconforts à chaque étape critique de ma thèse. Je le remercie aussi d'avoir pris en charge tous les frais de toutes les analyses de mon travail, et ceux de ma participation aux Journées d'Etudes sur les Sols Pollués (Paris, Novembre – 2015).

Je tiens aussi à remercier du fond de mon cœur tous mes enseignants de la post-graduation de l'ENP, en particulier : Pr. Bali, Pr. Grib et Pr. Mouhouche.

Un Merci très particulier à Mme Khodja Bouhila Zohra, sans oublier mes collègues doctorants, Hariti Mohamed, Douaj Nassima. Merci aussi à mes collègues enseignants de l'Université de Djelfa, ainsi que mes anciens collègues du CRNB/COMENA.

Je remercie par ailleurs chaleureusement le personnel technique et de recherche du laboratoire LSE de l'Université de Lorraine à Nancy en France, que j'avais côtoyé lors de mes différents séjours scientifiques.

Un Merci reconnaissant à ma fille **Imane Hadjer**, d'avoir contribué par sa parfaite maîtrise de l'anglais à corriger mon article (bien qu'elle ne comprenne pas toujours de quoi je parle et encore moins ce que j'écris, l'effort est là !).

يرتكز هذا العمل على دراسة ردود نبات الشيح في وجود العناصر المعدنية الملوثة للتربة في منطقة عين وسارة. وقد تحقق ذلك من خلال اختيارنا لمجموعة من النباتات الصغيرة للشيح، تلتها محاكاة لتلوث التربة باستخدام محلول K_2CrO_4 بتركيز 500 جزء في المليون، لمدة تصل إلى ثلاثة أشهر. و عبر هذه الدراسة تم توصيف كيمي وفيزيائي كامل للتربة المستعملة و أيضا تقييم امتصاص الكروم في أشكاله الكيميائية الأكثر وفرة في البيئة. أظهرت النتائج أن التربة تحتفظ بالكروم في شكل ثلاثي التكافؤ بكفاءة (91%)، ومنخفضة جدا في شكل سداسي التكافؤ (24%). وقد أظهرت التحليلات عنصري المعادن في التربة وأجزاء مختلفة من النبات، وأن الشيح له مقاومة جيدة للتركيزات العالية من الكروم، دون أن يكون مؤهلا في علاج النبات. لاحظنا أيضا بعض عناصر رئيسية (البوتاسيوم) تتراكم بقوة في الأجزاء الهوائية للشيح.

الكلمات المفتاحية: التلوث، التربة، الكروم، الامتزاز، الشيح، عين وسارة.

Abstract

This work deals with the study of *Artemisia herba alba* responses to the abiotic stress due to the metallic elements pollution in the Ain Oussera region soil. This was achieved by selecting young plants of the species in question followed by a simulation of soil pollution using a K_2CrO_4 solution at a concentration of 500 ppm, for up to three months. The physicochemical characterization of the soil of the region was also followed by the evaluation of the adsorption of chromium in its two most abundant chemical forms in the environment (Trivalent and hexavalent chromium).

The results obtained show that the soil effectively retains chromium in its trivalent form (91%) and very weakly in the hexavalent form (24%). The elemental analyzes of the metals in the soil and the different parts of the plant showed that *Artemisia herba alba* is resistant to high Cr concentrations without being qualified for phytoremediation. We also noticed that some major elements (Potassium) accumulate strongly in the aerial parts of *Artemisia herba alba*.

Keywords : Pollution ; Soil ; chromium ; Adsorption ; *Artemisia herba alba* ; Ain oussera.

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude des réponses d'*Artemisia herba alba* au stress abiotique dû à la pollution des éléments en traces métalliques dans le sol de la région d'Ain Oussera. Cela a été réalisé préalablement par une sélection de jeunes plantes de l'espèce en question, suivi d'une simulation de la pollution du sol par une solution de K_2CrO_4 à 500 ppm, pendant une période allant jusqu'à trois mois. La caractérisation physico-chimique du sol de la région a aussi été complétée par une évaluation de l'adsorption du Cr sous ses deux formes chimiques les plus abondantes dans l'environnement. Les résultats obtenus de l'évaluation de l'adsorption ont montrés que 91 % du chrome sous sa forme trivalente a été retenue par le sol. Alors que pour la forme hexavalente, la rétention n'a jamais dépassée les 24 %.

Les analyses élémentaires des métaux dans le sol et les différentes parties de la plante, ont montrés qu'*Artemisia herba alba* résiste bien aux fortes concentrations de Cr, sans que cela nous permet de la qualifier en phytoremédiation. Une forte accumulation de certains éléments majeurs (Potassium) dans la partie aérienne d'*Artemisia herba alba* a été observée.

Mots clés : Pollution ; Sol ; Chrome ; Adsorption ; *Artemisia herba alba* ; Ain Oussera.

Table des matières

Introduction générale

- 1 – Enjeux environnementaux
- 2 – Problématique et contexte scientifique.
- 3 – Présentation de l'étude
- 4 – Présentation du manuscrit.

Partie 1. Synthèse bibliographique

Chapitre 1 – Généralités sur la pollution des sols

- 1.1 – Introduction 19
- 1.2 – Structure et types des sols. 19
 - 1.2.1 – Structure d'un sol. 19
 - 1.2.2 – Les différents types de sols. 21
 - 1.2.3 – Les processus de dégradation des sols. 24
- 1.3 – Les différents types de polluants dans les sols 24
- 1.4 – La pollution métallique des sols 27
 - 1.4.1 – Les sources des ETM dans les sols 27
 - 1.4.2 – Les formes des ETM dans les sols 29
 - 1.4.3 – Localisation des ETM dans les fractions des sols 30
 - 1.4.4 – Localisation des ETM le long du profil pédologique 31
- 1.5 – Comportement des ETM dans le sol 32
- 1.6 – Toxicité des ETM 33
 - 1.6.1 – Phytotoxicité des ETM et tolérance des plantes. 34
 - 1.6.2 – Effet sur la croissance des plantes. 35
 - 1.6.3 – Le stress oxydatif chez les plantes 36

Chapitre 2 – Mobilité des polluants métalliques dans les sols.

- 2.1 – Introduction 39
- 2.2 – Concept de disponibilité des ETM dans le sol. 40
- 2.3 – Concept de mobilité des ETM dans le sol 41
 - 2.3.1 – Facteurs et conditions de mobilité des ETM dans le sol 42
 - 2.3.2 – Les risques de transfert des ETM vers les horizons profonds 43
- 2.4 – Spéciation des principaux ETM du sol. 45
- 2.5 – Normes et limites des ETM dans les sols. 48

Chapitre 3 – Généralités sur le chrome

- 3.1 – Introduction. 50
- 3.2 – Caractéristiques et spéciation du Cr 50
- 3.3 – Mécanismes d'adsorption du Cr dans le sol 54
- 3.4 – Toxicité et phytotoxicité du Cr 58

Chapitre 4 – <i>Artemisia herba alba</i> de la région d’Ain Oussera.	
4.1 – Introduction.	63
4.2 – Répartition géographique	64
4.3 – Utilisations et Intérêt socio-économique	64
4.4 – Description botanique, biologique et écologie	65
4.5 – Composition chimique	68
Chapitre 5 – Absorption et translocation du Cr dans <i>Artemisia herba alba</i>.	
5.1 – Introduction	70
5.2 – Notion de stress chez les végétaux	70
5.2.1 – Stress biotique	71
5.2.2 – Stress abiotique	71
5.3 – Mécanisme d’absorption des métaux par les végétaux	71
5.3.1 – Absorption foliaire	71
5.3.2 – Absorption racinaire	71
5.3.3 – Translocation des ETM dans les végétaux	72
5.3.4 – Accumulation des ETM dans les végétaux	73
5.4 – Réponses de la plante en présence du Cr dans le sol	74
5.4.1 – Cas de la réponse dépendant de la plante	76
5.4.2 – Cas de la réponse dépendant du polluant	77
5.4.3 – Stratégies de réponses des plantes.	77
5.5 – Notions de résistance des plantes aux stress de pollution.	78

Partie 2. Matériels et méthodes

1 – Présentation de la région d’étude	81
1.1 – Typologie du sol de la région d’étude	82
1.2 – Climatologie de la région d’étude	82
1.3 – Autres éléments climatiques	84
2 – Choix du site et échantillonnage du sol et des plantes	84
3 – Caractérisation physicochimique du sol d’étude	85
3.1 – Mesure du pH du sol	85
3.2 – Mesure de la conductivité électrique du sol	86
3.3 – Mesure de la capacité d’échanges cationiques du sol.	87
3.4 – Détermination de la texture du sol	87
3.5 – Analyse par diffraction aux rayons X	87
3.6 – Analyse spectrophotométrique par IRFT	89
4 – Mécanisme d’adsorption du Cr dans le sol	89
5 – Méthode de dosage du Cr dans les sols et les végétaux	92
6 – Observation microscopique (MET) des échantillons de la plante	95

Partie 3. Résultats et interprétations

1 – Caractérisation physico-chimique du sol	96
1.1 – Détermination de la CEC du sol	96
1.2 – Mesure du pH du sol	96
1.3 – Mesure de la conductivité électrique du sol	96
1.4 – La texture du sol	97
1.5 – Diffraction aux rayons X	97
1.6 – Spectrométrie infrarouge FTIR	99
2 – Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol	101
3 – Résultats de l'analyse du Cr par ICP-AES	108
4 – L'étude statistique des résultats obtenus	109
5 – Observation microscopique (MET)	113
Conclusion générale	120
Références bibliographiques	123
Annexes	134

Liste des abréviations

ADEME :	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.
ADN :	Acide désoxyribonucléique.
AFNOR :	Association Française de Normalisation.
As (III) :	Arsénite.
As (V) :	Arséniate.
BNEDER :	Bureau National des Etudes pour le Développement Rural.
CEC :	Capacité d'échanges cationiques.
CL :	Concentration létale.
Cr (III):	Chrome trivalent.
Cr (VI):	Chrome hexavalent.
Eh :	Potentiel redox
EM :	Eléments métalliques.
ERO :	Espèce Réactive à l'Oxygène.
ETP :	Evapotranspiration.
ETM :	Eléments en Traces Métalliques.
FB :	Facteur de Bioaccumulation.
FT :	facteur de Translocation.
HAP :	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
ICP - AES :	Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission spectrometry.
INRA :	Institut National de la Recherche Agronomique.
ISO :	International Standardization organisation
MO :	Matière organique.
MS :	Matière sèche
MVAD :	Mission de Valorisation Agricole des Déchets.
NF :	Norme Française.
OMS :	Organisation mondiale de la santé.
ONM :	Office National de la Météorologie
pH :	Potentiel d'hydrogène.
UF :	Unité fourragère.

Liste des figures

Fig. 1. Composition d'un sol	19
Fig. 2. Structure particulaire d'un sol .	20
Fig. 3. Schéma du profil d'un sol. .	22
Fig. 4. Cristaux de kaolinite et de chlorite observés au MEB	22
Fig. 5. Structure des minéraux argileux.	23
Fig. 6. Principaux types de polluants transitant par les sols.	25
Fig. 7. Cycle des polluants dans le système sol-plante.	38
Fig. 8. Phytodisponibilité des éléments en traces dans le sol	39
Fig. 9. Disponibilité et mobilité des métaux dans le sol	40
Fig.10. Processus de transferts des ETM dans les sols	41
Fig.11. Stocks et flux des éléments traces.	43
Fig.12. Localisation des ETM dans les sols.	44
Fig.13. Diagramme potentiel-pH de prédominance des espèces dissoutes du Cr.	53
Fig.14. Photos d' <i>Artemisia Herba Alba</i>	63
Fig.15. Les facteurs biotiques, abiotiques et humains avec le stress des plantes.	71
Fig.16. Mécanismes de défense des plantes contre les polluants.	74
Fig.17. Réponses des plantes sous stress abiotique de pollution	77
Fig.18. Situation géographique de la zone d'étude.	80
Fig.19. Courbe de température de la région d'Ain Oussera	82
Fig.20. Courbe de précipitation de la région d'Ain Oussera.	82
Fig.21. Principe du spectromètre d'émission atomique à source de plasma.	91
Fig.22. Triangle de la texture pédologique.	97
Fig.23. Spectres DRX de la fraction fine du sol.	98
Fig.24. Spectre infrarouge du Sol.	99
Fig.25. Influence du temps de contact sur l'adsorption du Chrome	100
Fig.26. Effet du pH sur l'adsorption du chrome	101
Fig.27. Influence de la température sur l'adsorption du Chrome	102
Fig.28. Influence de la concentration du polluant sur l'adsorption	103
Fig.29. Influence de la dose d'adsorbant sur le taux de rétention du Chrome	104
Fig.30. Isotherme d'adsorption du chrome sur le sol	105
Fig.31. Modèle d'isotherme de Freundlich	106
Fig.32. Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich	106
Fig.33. Synthèse des moyennes estimées du test de Duncan	111
Fig.34. Observation en MET d'échantillon de feuille témoin.	113
Fig.35. Observation en MET d'échantillon de feuille polluée au Cr.	113
Fig.36. Observation en MET d'échantillon de racines polluée au Cr.	113
Fig.37. Spectre d'identification sur MET du contenu cellulaire associé au Ca.	114
Fig.38. Spectre d'identification sur MET du contenu cellulaire associé à Si.	115
Fig.39. Spectre d'identification sur MET contenant du minéral Ti et Fe.	116
Fig.40. Spectre d'identification sur MET du contenu cellulaire associé à Cu.	117
Fig.41. Spectre d'identification sur MET du contenu cellulaire associé à Ca	118

Liste des tableaux

Tableau 1. Classification des polluants majeurs dans le sol (Henry, 1990)	24
Tableau 2. Sources de pollution et morbidité (Eilstein, 2009)	27
Tableau 3. Teneurs en éléments métalliques dans les sols (Baize, 1997)	27
Tableau 4. Les valeurs limitent des teneurs en ETM dans les sols	27
Tableau 5. Concentrations environnementales en ETM (Prasad, 1999)	28
Tableau 6. Formes des ETM dans les sols : (Amiard, 2011)	29
Tableau 7. Quelques utilisations des ETM dans l'industrie	29
Tableau 8. Teneurs moyennes d'ETM par horizon (Valentin, 1997)	31
Tableau 9. Les facteurs contrôlant le transfert des ETM du sol vers le végétal.	32
Tableau 10. Les organes affectés par les métaux lourds (Eilstein, 2009)	33
Tableau 11. Effets du pH et du Eh sur la mobilité des ETM du sol	42
Tableau 12. Teneur limites des ETM dans les sols selon la norme AFNOR	47
Tableau 13. Normes et références Françaises de teneurs en ETM dans le sol....	47
Tableau 14. Valeurs cibles Néerlandaises des ETM de quelques types de sol	47
Tableau 15. Valeurs seuils en éléments métalliques pour les sols (France et UE)	47
Tableau 16 : Concentrations moyennes dans différents minéraux (Michel,2005).	49
Tableau 17. Distinction entre adsorption physique et chimique (Chitour, 2004)	54
Tableau 18 : Effets toxiques du Cr chez l'homme (Pichard et al. 2005)	59
Tableau 19. Variation de la pluviométrie moyenne annuelle de la région.	83
Tableau 20. Les régimes pluviométriques saisonniers (1971–2001).	83
Tableau 21 : Autres éléments climatiques dans la station de Djelfa (93-2013)	83
Tableau 22 : La gamme de pH des sols (Gauchers & Solter, 1981)	85
Tableau 23. Classement des sols par salinité selon l'échelle de Durand (1983)	89
Tableau 24. Résultats des mesures de pH du sol	95
Tableau 25. Résultats des mesures de la conductivité électrique du sol	95
Tableau 26 : Résultats de la granulométrie du sol	96
Tableau 27 : Calcul des paramètres thermodynamique.	103
Tableau 28. Concentrations dans le sol et dans la plante témoins et avec polluants.	107
Tableau 29. Facteur de translocation d' <i>Artemisia herba alba</i> .	107
Tableau 30. Moyennes des concentrations du Cr dans le sol et la plante.	108
Tableau 31 : L'écart-type des concentrations du Cr dans le sol et la plante	108
Tableau 32 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Sol $T_{\text{témoin}}$)	108
Tableau 33 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Rac $T_{\text{témoin}}$)	109
Tableau 34 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Feu $t_{\text{témoin}}$)	109
Tableau 35 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Sol K_2CrO_4)	110
Tableau 36 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Rcn K_2CrO_4)	110
Tableau 37 : Analyse Q1/Duncan des différences d'intervalle de confiance (Feu K_2CrO_4)	110
Tableau 38 : Synthèse de toutes les variables dépendantes	111
Tableau 39 : Synthèse des moyennes estimées – Q1	111

Introduction générale

Enjeux environnementaux

L'humanité assiste depuis le dernier siècle un développement technologique de l'industrie et de l'agriculture, qui s'est accompagné inévitablement d'une contamination de notre environnement par les éléments en traces métalliques. Ces derniers ne cessent d'augmenter en concentration dans les différentes matrices de l'environnement (Air, eau et sol), provoquant des dysfonctionnements de tous les écosystèmes, et ne sont malheureusement pas éliminés facilement. Ceci expose aussi les végétaux à des concentrations croissantes en ces polluants métalliques, qui s'introduisent dans la chaîne alimentaire humaine.

Parmi les principaux polluants métalliques générés par les activités industrielles, le chrome pose effectivement des problèmes particulièrement préoccupants. Il est largement utilisé dans plusieurs secteurs industriels : dans les tanneries, la teinture des textiles, l'industrie de traitement de surface, l'industrie de la céramique et des verres, l'industrie métallurgique et chimique. Il est présent dans l'environnement principalement sous deux formes : le Cr^{3+} (plus stable) et le Cr^{6+} (oxydant puissant). Ce dernier est réputé être toxique à cause de sa grande solubilité qui lui confère une mobilité élevée en solution (Rebecca E. et al. 2011). Par contre, sous la forme trivalente, en faibles quantités (à l'état de traces), le chrome trivalent est connu comme étant un élément essentiel dans le métabolisme protéique, lipidique, et glucidique des mammifères, alors que le chrome hexavalent perturbe ces fonctions métaboliques par inhibition de leur activité enzymatique (Munees A, 2015).

Le chrome trivalent peut aussi devenir un métal toxique dans l'eau et s'oxyde en chrome hexavalent, en présence d'oxygène dissous, ou suite à un traitement par chloration (Stanley, 2001). Le rejet des eaux usées chargées en chrome peut contaminer les rivières, les retenues d'eau et les sols si aucune précaution environnementale n'est prise en considération.

De par sa nature non biodégradable, le chrome est un polluant métallique qui présente alors une forte écotoxicité et est impliqué dans de nombreuses pathologies (atteinte du système nerveux, du foie, des reins...). Son ingestion se fait en général de manière chronique (petites quantités pendant plusieurs années) provoquant des troubles qui commencent par des malaises puis s'amplifient pour aboutir à des cancers (Romina et al. 2009).

Problématique et contexte scientifique

La zone choisie pour cette étude n'est autre que la steppe d'Algérie, qui est un espace stratégique en matière de lutte contre la désertification. Elle couvre plus de 20 millions d'hectares, située entre le tell méditerranéen et le tell saharien, et connaît des dégradations importantes. Parmi celles-ci, on cite les espèces végétales spontanées en voie de disparition, telle que : *Artemisia herba alba*. Cette espèce connue aussi sous le nom de : Armoise blanche, est une plante qui appartient à la famille des astéracées, essentiellement fourragère et très appréciée par les bétails en pâturage. C'est aussi une plante médicinale, dotée de vertus considérables en phytothérapie. Elle présente des caractéristiques très intéressantes, comme l'adaptation aux conditions des climats les plus sévères, des sols de zones arides, et au contexte social de la zone d'étude choisie. Elle occupe une vaste répartition géographique couvrant en Algérie près de 4 millions d'hectares.

Cette diversité d'utilisation rend l'étude de sa capacité à véhiculer les polluants dans les organismes vivants par introduction dans la chaîne alimentaire animale et humaine, nécessaire pour mieux comprendre la mobilité des polluants métalliques dans l'environnement..

Les polluants métalliques peuvent être, dans la plupart des cas, absorbés par les végétaux cultivés dans des sols contaminés, ce qui leur provoque un stress qui impacte sur leur physiologie, et souvent sur leur survie. L'accumulation des polluants métalliques dans les plantes présente un risque toxique majeur pour les organismes vivants, car elles représentent le principal point d'entrée dans la chaîne alimentaire. Ces plantes ne peuvent pas échapper à ce genre de pollution de leur environnement, et leur croissance est sensible aux conditions de cultures ainsi qu'aux stress qu'elles subissent, ce qui conditionne leurs rendements voire même leur existence.

Pour cela, les plantes réagissent différemment en fonction de leur nature à tolérer ou à exclure ces polluants métalliques. Certaines plantes développent de nombreuses stratégies adaptatives pour faire face à ces contraintes environnementales. La plupart des contraintes partagent des effets et des réponses communs comme la réduction de la croissance et de la photosynthèse, des dommages oxydatifs, des changements hormonaux et l'accumulation de protéines de stress.

Toutefois, certaines plantes résistent à la présence de ces polluants métalliques dans le sol, et arrivent à accumuler des quantités importantes de ces éléments métalliques : 100 mg/kg de matière sèche pour le Cd ; 1000 mg/kg pour le Ni, le Cu, le Co ainsi que 10000 mg/kg pour le Zn et le Mn. Ces espèces sont alors qualifiées de plantes «hyperaccumulatrices», et sont utilisées en dépollution par phytoremédiation. Les espèces résistantes aux fortes concentrations des polluants métalliques présentes dans les sols constituent de très bons modèles d'étude dans la recherche fondamentale sur l'évolution, l'écologie et la physiologie (Zayed et Terry., 2003). Mais, les plantes hyperaccumulatrices présentent également un intérêt pratique puisqu'elles pourraient théoriquement être utilisées pour extraire les polluants métalliques des sols pollués (Marmiroli et al. 2004).

L'une des espèces les plus abondantes dans la région d'étude de ce travail, et aussi candidates à la reconstitution des écosystèmes pastoraux dégradés : *Artemisia herba-alba* (Armoise blanche). Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques ont fait d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides et semi arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau (Ourcival, 1992).

Dans le souci constant de se préserver des maladies causées par les polluants métalliques, et aussi d'avoir une vision globale du comportement des cellules végétales face à ces stress environnementaux, cette étude s'intéresse exclusivement aux réponses d'*Artemisia herba alba* face au stress abiotique dû à une pollution du chrome dans le sol de la région aride et semi-aride de la steppe dans la wilaya de Djelfa.

Le choix du chrome comme polluant, s'explique d'abord par la présence dans la région d'étude, des activités industrielles et aussi des fois des rejets non contrôlés de déchets (Tannerie ; Réacteur nucléaire ; Cimenterie...) qui les génèrent, et aussi du peu de travaux scientifiques réalisés sur la tolérance des végétaux face aux métaux. L'impact négatif de ces éléments en traces métalliques polluants de l'environnement et les conséquences engendrés par leur toxicité sur la santé des êtres vivants, font que des solutions soient apportées afin d'en prévenir et d'en remédier.

Objectifs de l'étude

C'est dans ce contexte général que s'inscrit ce travail de thèse, dont les objectifs consistent à :

- comprendre et tester la résistance d'*Artemisia herba alba* de la région steppique d'Ain Oussera à se développer sous un stress abiotique, dû à la pollution au chrome dans le sol, et éventuellement sa qualification en phytoremédiation.
- déterminer l'accumulation des quantités du chrome polluantes dans les différents compartiments du microsysteme (le sol et la plante).
- caractériser le sol de la région d'étude, et évaluer sa capacité d'adsorber le chrome sous ses deux formes les plus abondantes, trivalente et hexavalente, dans l'environnement.

Présentation du manuscrit

La présentation de ce manuscrit a été structurée de manière à permettre d'abord une meilleure compréhension de la mobilité des polluants métalliques dans le système sol-plante, et aussi de vérifier les réponses et la tolérance d'*Artemisia herba alba* au stress abiotique de pollution, due à la présence du chrome dans le sol. Cela ne peut se faire sans la caractérisation exhaustive du sol en question par les différentes mesures physicochimiques, et aussi de sa capacité d'adsorption du chrome. Cette dernière consiste à quantifier en réacteur discontinu l'adsorption du chrome total dans le sol, et les facteurs qui l'influencent.

Pour ce fait, nous avons structuré cette thèse en deux principales parties, une pour la synthèse bibliographique, et une autre à la partie expérimentale, réparties comme suit :

La partie bibliographique

- Le premier chapitre traite les notions générales liées à la composition du sol, ainsi que les caractéristiques physique de la région d'étude. Dans ce même chapitre, l'aspect de la biodisponibilité des éléments métalliques pour les végétaux est aussi abordé.
- Le second chapitre présente une description globale sur la pollution métallique des sols, avec une spécificité accordée au chrome.

- Le troisième chapitre décrit l'adsorption des polluants métalliques dans le sol, et les principaux facteurs qui l'influencent (Article publié).
- Le quatrième chapitre a été consacré exclusivement à la description de la plante et de ses vertus.
- Le cinquième est consacré au processus de translocation et distribution des polluants métalliques dans les différentes parties des plantes (publication en cours de rédaction).

La partie expérimentale

Cette partie comprend toutes les manipulations réalisées dans ce travail :

- La caractérisation du sol de la région d'étude.
- Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol.
- Mesures de l'absorption du chrome dans toutes les parties de la plante.
- Observations microscopiques (MET).

P
remière partie

Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur la pollution des sols

1.1. Introduction

Selon la norme internationale NF ISO 15799 : 2004, le sol est défini comme étant la couche supérieure de la croûte terrestre, composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et de microorganismes. La pollution représente une problématique importante, elle présente des risques pour les écosystèmes, les chaînes alimentaires, et donc pour la santé humaine et animale.

Toutes les avancées technologiques dans le domaine des sciences environnementales, ont montrées que le développement industriel est le seul responsable de la pollution des sols, due aux rejets sans contrôle et composés essentiellement d'éléments toxiques. Ce sol qui a toujours été considéré comme une ressource renouvelable, voire même inépuisable à l'échelle des générations humaines, capable de recevoir sans conséquence les rejets des activités humaines (Lecomte, 1998).

Parmi les principaux polluants générés par les activités industrielles : les éléments en traces métalliques (Cu, Pb, Cr,...) posent effectivement des problèmes très préoccupants. Ces éléments, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies pour les êtres vivants, tels que les atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires. (Zayed et al. 2003).

Il est donc aujourd'hui indispensable de :

- Connaître les effets de ces polluants sur l'environnement et les organismes vivants,
- Savoir leur comportement ainsi que leur devenir dans les sols,
- Mettre en œuvre des solutions efficaces et durables, visant à limiter leurs risques.

1.2. Structure et types des sols

Le sol est une pellicule d'altération recouvrant une roche, et est composé en général de trois fractions : une fraction solide, une fraction liquide et une fraction gazeuse.

1.2.1. Structure d'un sol

La structure du sol est l'agencement dans l'espace de ses constituants. Elle est déterminée par la forme des agrégats, qui sont les plus petits éléments indivisibles du sol. C'est aussi le mode d'assemblage, à un moment donné, des constituants de ce

sol. La structure d'un sol fait référence à la façon dont les particules de sable, de limon et d'argile sont disposées les unes par rapport aux autres.

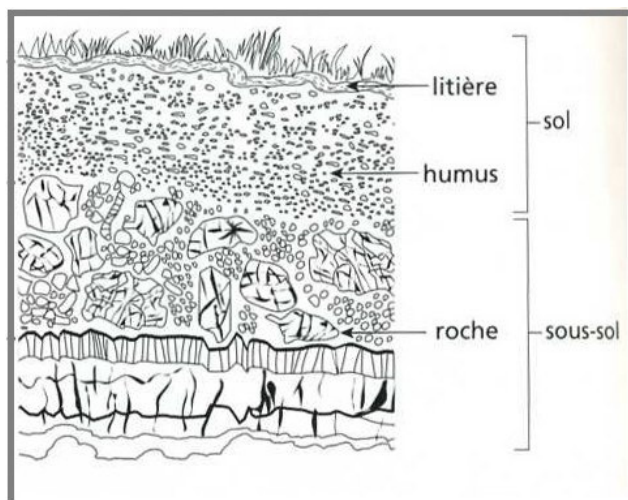


Figure 1. Composition d'un sol (Girard et al., 2001)

Dans un sol bien structuré, les particules de sable et de limon sont liées en agrégats (petites mottes) par l'argile, l'humus et le calcium. Les grands espaces vides entre les agrégats (macropores) permettent à l'eau et à l'air de circuler et aux racines de s'enfoncer dans le sol. Les petits espaces vides (micropores) retiennent quant à eux l'eau dont les plantes ont besoin.

a) La phase solide du sol : Cette fraction représente la matière minérale (sable, argile,...) et la matière organique (végétaux, animaux, humus...). La matière minérale représente l'ensemble des produits de la dégradation physique puis chimique de la roche mère. On les classe selon leur granulométrie par diamètres décroissants :

- *La matière minérale fine*, avec ses particules de diamètres inférieurs à 2 μm (colloïdes). Elle est biologiquement et chimiquement active (Sposito, 1989).
- *La matière organique*, elle regroupe les résidus végétaux et animaux, les corps microbiens et l'humus proprement dit. Ses constituants vivants englobent la totalité de la biomasse en activité, tels que les tissus végétaux, animaux du sol et les corps microbiens vivants. Ses constituants morts sont composés de la matière organique particulaire (litière ; matière organique grossière et légère), de la matière organique moléculaire (substances humiques et non humique) et de la matière organique inerte (Duchaufour, 1997).

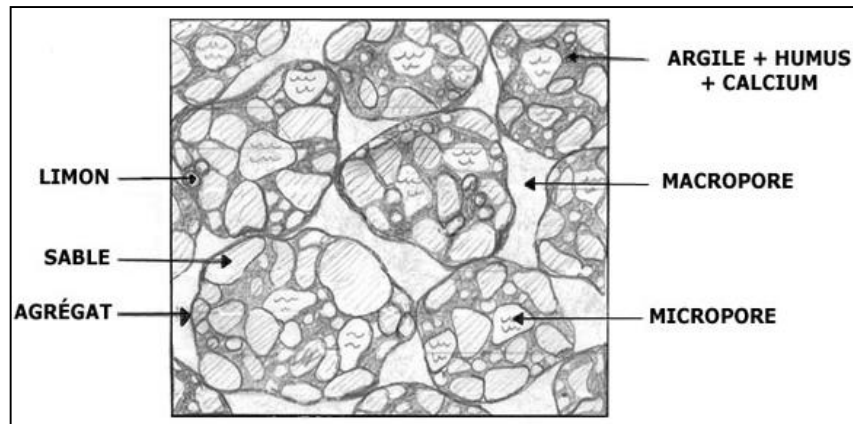


Figure 2. Structure particulaire d'un sol (Girard et al., 2001)

b) La phase liquide du sol : Aussi appelée solution du sol, elle est composée principalement d'eau, dans laquelle sont dissoutes les ions minéraux et les molécules organiques, provenant à la fois de l'altération des roches, de la minéralisation des matières organiques et des apports anthropique (apports d'engrais solubles par exemple). La composition de la fraction liquide du sol dépend du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et l'eau de surface. Le pH de l'eau du sol est une des principales propriétés qui détermine l'acidité ou la basicité du sol (Chamayou et Legros, 1989).

c) La phase gazeuse du sol : Cette fraction du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique dans le sol, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend de la profondeur.

1.2.2. Les différents types de sols

L'analyse granulométrique du sol consiste à classer les éléments minéraux du sol d'après leur grosseur, et à déterminer le pourcentage de chaque fraction. Ces classes granulométriques sont les plus fréquemment utilisées pour déterminer la texture d'un sol.

- Argile : particules de moins de 2 μm .
- Limons fins : de 2 à 20 μm .
- Limons grossiers : de 20 à 50 μm .
- Sables fins : de 50 à 200 μm .
- Sables grossiers 200 à 2 mm

L'ensemble formé par les argiles, les limons et les sables forment ce qu'on appelle la terre fine du sol. Tandis que les autres cailloux et graviers constituent les éléments grossiers.

- Les sables grossiers : Ils favorisent la pénétration de l'eau et de l'air : ils rendent le sol peu compact, bien aéré et facile à cultiver, perméable et retient peu l'eau qui y circulera rapidement.
- Les limons et sables fins : Permettent au sol à retenir beaucoup d'eau en s'opposant à son infiltration en profondeur, deviendra plastique et collant humide, puis compact et dur en séchant. Ce type de sol a tendance à se tasser en surface sous l'effet des pluies et à former des croûtes (glaçage en surface). Le sol est alors imperméable en surface, asphyxiant pour les racines.
- L'argile : Matériau naturel composé essentiellement de minéraux de la fraction inférieure à 2 μ m, obtenue après séparation granulométrique (Guggenheim et al. 2006). L'argile, en tant que colloïde négatif, intervient dans la fertilité chimique du sol en fixant les cations tels que K, Mg, Ca,... Signalons en outre, que l'argile peut également fixer des ions négatifs par l'intermédiaire des hydroxydes d'Al ou de Fe ou par l'intermédiaire des charges positives qu'elle porte (Alloway, 1992).

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaédres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraédres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire (d) sépare deux feuillets successifs (Sposito, 1989). Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges ; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles). D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (Une couche tétraédrique et une couche octaédrique) et les argiles 2/1 (Deux couches tétra. pour une octaédrique) (Alloway, 1992). Des exemples de minéraux argileux sont la kaolinite 1/1 : $Al_2SiO_5(OH)_4$, et l'illite 2/1.

Le profil d'un sol est représenté par une couche riche en matières organiques, l'humus (O) ; une couche riche en racine et en organismes vivants (A) ; une couche riche en vie mais toujours utilisée par les racines (B) et un sol inerte (C).

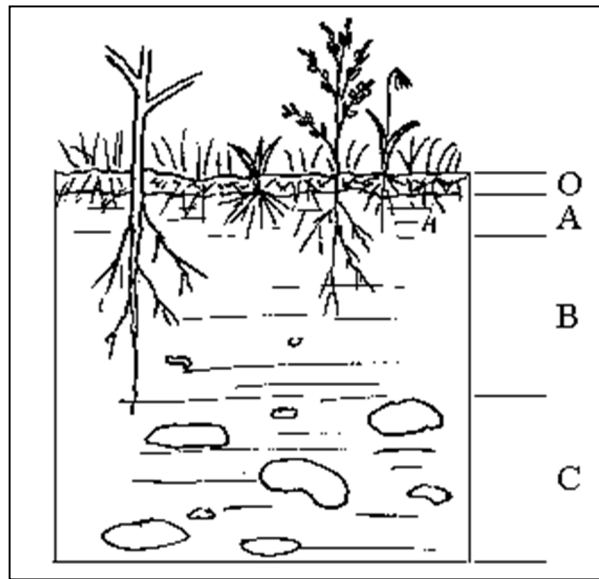


Figure 3. Schéma du profil d'un sol. (Deer W. et al., 2013)

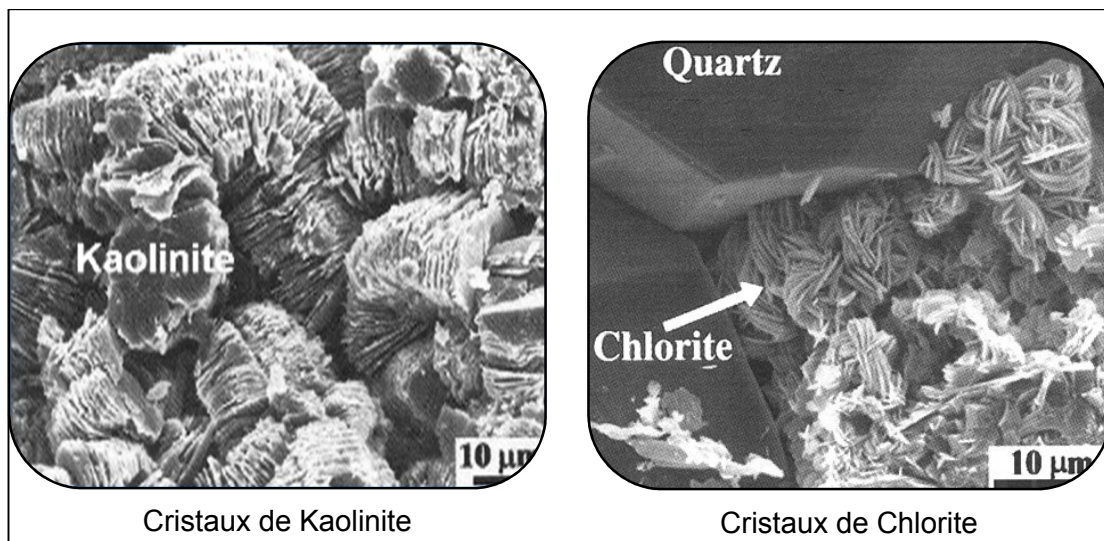


Figure 4. Cristaux de kaolinite et de chlorite observés au MEB. (Brigatti M. et al., 2006)

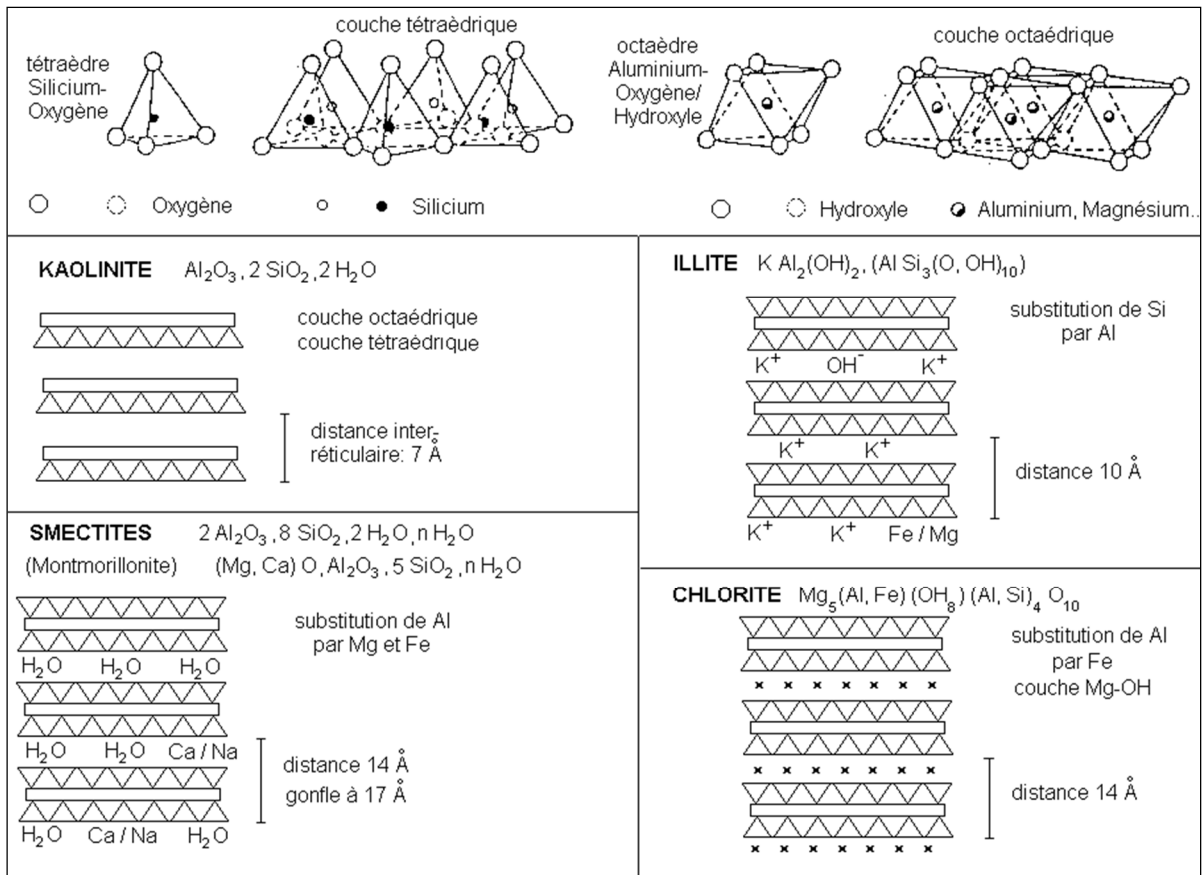


Figure 5 : Structure des minéraux argileux (Stevenson, 1982).

1.2.3. Processus de dégradation des sols

La dégradation de la qualité des sols est définie comme étant la diminution de sa capacité à remplir une ou plusieurs de ses fonctions (Citeau et al. 2008). Les processus de dégradation des sols les plus rencontrés dans la nature sont : la salinisation, les inondations et les glissements de terrain, l'érosion, la diminution de la MO, la pollution, l'acidification (Jones et al. 2005). L'érosion du sol s'accompagne toujours d'une diminution de la MO, ce qui engendre la baisse de la productivité des sols. Dans toutes les dégradations des sols engendrées par les pollutions, il a été distingué les contaminations diffuses peu intenses mais chroniques et généralisées, ou des contaminations ponctuelles lorsque la source de pollution est clairement localisée (Chassin et al. 1996).

1.3. Les différents types de polluants dans les sols

Un polluant est une substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans le sol et modifie l'équilibre naturel de ce dernier à la suite d'une intervention humaine (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Les polluants susceptibles de se retrouver dans le sol sont :

- inorganiques : métaux, métalloïde, sels, acides
- organiques,
- radionucléides.

Tous ces polluants sont très fortement associés à la matrice des sols, ce qui les rend difficiles à être éliminés. On distingue trois modes d'apport des métaux dans les sols liés à l'activité humaine :

- les pratiques agricoles : il s'agit d'impuretés présentes dans les engrais, les produits phytosanitaires (sels de cuivre ou arséniate de plomb), ou les boues de station d'épuration ;
- la diffusion aérienne : il s'agit de poussières et aérosols des activités industrielles ;
- les apports massifs localisés : il s'agit d'apports accidentels ou résultants d'activités de longue durée sans protection de l'environnement. Les polluants majeurs rencontrés dans les sols sont présentés dans le tableau 1.

La pollution du sol est due à l'accumulation des substances non biodégradables, et aussi des substances biodégradables dont la vitesse de biodégradabilité excède le taux d'accumulation. Ces substances sont stockées dans le sol ou lessivées par les eaux de ruissellement vers la nappe phréatique (Chassin et al. 1996).

Tableau 1 : Classification des polluants majeurs dans le sol (Henry, 1990).

Source de la pollution	Polluants
Epandage de boues, d'épurations urbaines ou industrielles.	Nitrates, phosphates, <u>ETM</u>
Utilisation des pesticides.	Molécules plus ou moins persistantes
Industrie.	<u>ETM</u> , hydrocarbures, acides, solvants, goudrons, substances radioactives, autres molécules plus ou moins persistantes...
Retombées de la pollution atmosphérique urbaine ou industrielle	<u>ETM</u> , dioxines, acides...
Hydrocarbures – Décharges.	<u>ETM</u> , micro-organismes, acides, produits chimiques divers dans le cas de déchets industriels...

Les effets de la pollution des sols dépendent de leur structure et de leur texture. Certains sols ont la capacité de filtrer, d'absorber et de recycler des quantités importantes de déchets ; Les sols sableux sont favorables au lessivage, alors que les sols argileux épais retiennent mieux les déchets. Ainsi toutes les activités humaines

sur les sols doivent tenir compte des propriétés des sols et de la position des nappes et des cours d'eau du milieu (Baize, 1997).

Les sources de cette pollution sont naturelles et/ou anthropiques

- Sources naturelles : Le volcanisme ; La chute des météorites ; L'altération de la roche mère ; Les pluies acides ; Les incendies de forêts ; Érosion.
- Sources anthropiques : Activités industrielles ; Décharge de déchets ; Pratiques agricoles.

La figure 6 présentée ci-dessous, illustre le rôle joué par le sol dans l'environnement, où il présente une position d'interface. Il est le support direct des écosystèmes naturels, de l'agriculture, ou des diverses activités humaines (villes - transports - industries). Il assure des fonctions de stockage, de filtration et de transformation de nombreuses substances, y compris l'eau, les nutriments et le carbone. Du fait de cette position, le sol devient le récepteur de toutes les pollutions d'origine naturelles ou anthropiques et assure leur transfert, leur accumulation ou leur atténuation (Baize, 1997). C'est aussi l'un des puits de carbone le plus important au monde (1 600 gigatonnes) (IPCC, 2007). Ces fonctions doivent donc être protégées en raison de leur importance socio-économique et environnementale ;

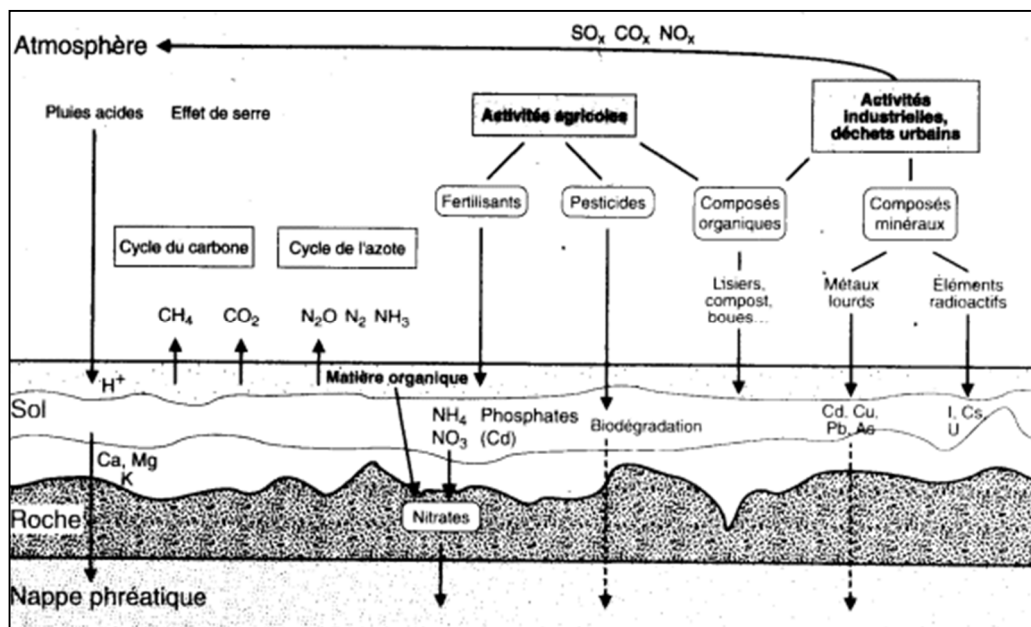


Figure 6 : Principaux types de polluants transitant par les sols (Robert M. et Juste C. 1996)

1.4. La pollution métalliques des sols (ETM).

La majorité des polluants métalliques présents dans le sol ont pour origine les apports anthropiques, dus aux activités industrielles. Naturellement, le sol contient des éléments métalliques issus de la roche mère à partir de laquelle il s'est formé, ou par des apports sédimentaires.

Les sols formés sur des sables quartzeux contiennent des quantités de métaux extrêmement faibles, alors que ceux qui sont formés sur des sédiments calcaires ou marneux, ou des schistes, ont des concentrations plus importantes (Sposito G., 1989). En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides, les éléments métalliques issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface du sol, leur concentration va donc décroître avec la profondeur (Robert M. et Juste C., 1996). Au contraire, dans le cas de sols formés à partir de roches mères, particulièrement riches en éléments métalliques, la teneur en éléments métalliques accroît avec la profondeur (Sposito G., 1989).

1.4.1. Les sources des ETM dans les sols.

Deux grandes voies d'accumulation des polluants métalliques sont possibles : une origine humaine, liée aux activités minières et industrielles, et une origine naturelle, liée au fond géochimique local. Dans ce dernier cas, les pollutions par les métaux sont le fait de la dégradation des roches ou des émissions volcaniques. La forte concentration de ces derniers présente un risque majeur pour la santé humaine et pour l'environnement par leurs propriétés (Raaschou-Nielsen et al. 2016). Ils ne sont pas facilement dégradables, et s'accumulent dans la nature pour être absorbés dans les organismes vivants, par le biais de la chaîne alimentaire, entraînant des effets aigus ou chroniques.

Les trois principales sources d'entrée des polluants métalliques dans les sols agricoles, en proportions variables selon les métaux, sont selon le rapport ADEME (Sterckeman T. et al. 2006) :

- Les **engrais minéraux**, qui représentent 54% de Cd, 42% de Cr et 44% de Se,
- Les **déjections animales**, totalisant 25% à 78% d'ETM en fonction des éléments,
- Les **retombées atmosphériques**, responsables de 5% à 33% en fonction des ETM, et le plus souvent de l'ordre de 10 - 15%. Elles représentent l'essentiel de la source d'ETM en zone urbaine, en raison de l'activité industrielle et de la circulation

des moyens de transport. À ces retombées d'origine anthropique, s'ajoute un "bruit de fond" naturel lié à l'érosion éolienne des sols et aux éruptions volcaniques.

Tableau 2. Sources de pollution et morbidité (Eilstein, 2009)

Type	Sources	Morbidité
Aérienne	Fumée domestique, auto-moto, carburant, industrie.	Malaise respiratoire, cancers.
Hydrique	Eau, aliments.	Diarrhée, mal à vecteurs.
Sols	Déchets domestiques, déchets urbains, industrie.	Dengue, cancers, malformations, retard mental

Un sol développé sur une roche riche en un élément donné sera obligatoirement riche en cet élément. Les métaux issus de cet héritage constituent le fond pédogéochimique, qui correspond aux teneurs en éléments, résultant de phénomènes géologiques, pédogénétiques, en l'absence de toutes contaminations liées à l'activité humaine (Baize, 1997). La gamme des valeurs couramment observées dans les sols non contaminés est présentée dans le Tableau suivant.

Tableau 3. Teneurs en éléments métalliques (mg/kg) dans les sols (Baize, 1997).

	Gammes de valeurs couramment	Gammes de valeurs en cas d'anomalies	Gammes de valeurs en cas de fortes anomalies
As	1 - 25	30 – 60	60 - 284
Cd	0,05 – 0,45	0,7 – 2	2 – 16
Cr	10 – 90	90 – 150	150 – 3180
Cu	2 – 20	20 – 62	65 – 102
Ni	2 – 60	60 – 130	130 – 2076
Pb	9 – 50	60 – 90	100 – 3000
Zn	10 - 100	100 - 250	250 – 3800

Par exemple dans le cas de la France, il est défini les valeurs limites des teneurs des sols en ETM, au-delà desquels l'épandage est en toute hypothèse interdit (Tableau 4).

Tableau 4. Les valeurs limites des teneurs en ETM dans les sols (arrêté du 08.01.1998)

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Valeurs limites (en mg/kg de	2	150	100	1	50	100	10	300

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques souvent différentes et assez réactives qui entraînent de ce fait des risques supérieurs aux métaux d'origine naturelle, qui se trouvent le plus souvent sous des

formes relativement inertes dans les sols. Les ETM ne sont pas biodégradables et sont donc susceptibles d'être transférés ou de s'accumuler (sol, eaux, végétaux, animaux).

La quantité des éléments métalliques issue des apports anthropiques est également très importante. D'après Robert et Juste C. (1999), leur principale source dans les zones urbaines est l'activité industrielle et la circulation de différents moyens de transport. Les principales sources industrielles d'émissions atmosphériques de micropolluants métalliques sont les usines d'incinération, les hauts fourneaux, la combustion du charbon et du pétrole. L'utilisation de matières fertilisantes et de pesticides ont aussi contribué à la contamination des sols agricoles, ainsi que l'épandage des déchets.

Tableau 5. Concentrations environnementales en ETM (Prasad, 1999)

	Concentrations (µg / L)		Concentrations (µg / g)		
	Eau de mer	Eau douce	Sol	Sédiments lacustres	Sédiments marins
Cd	0,01 – 0,07	0,07	0,5 - 1	0,14 – 2,5	0,02 – 0,43
Cr	0,08 – 0,15	0,50	15 - 30	7 - 77	11 – 90
Cu	0,04 – 0,1	1,8	15 – 25	16 – 44	4 - 250
Hg	0,01	0,01	0,15	0,004 – 0,2	0,001 – 0,4
Ni	0,2 – 0,7	0,3	1	34 – 55	2 – 225
Pb	0,001 –	0,2	50	14 – 40	7 – 80
Zn	0,01 – 0,62	10	100 - 150	7 - 124	16 - 165

1.4.2. Les différentes formes des ETM dans les sols.

Les boues et composts prennent une part relativement faible dans le total des quantités d'ETM entrant sur les sols agricoles français (autour de 4 - 8%) sauf le mercure (17%) et le plomb (20 %). Mais sur le total des quantités d'ETM apportés par les boues et composts, les composts de déchets verts concourraient à 60% des entrées d'arsenic, à environ 40-50% des entrées de Cd, Cr, Mo, Ni et Pb et à environ 15 - 25% aux autres ETM. Malgré la faible proportion des composts verts présentant des teneurs supérieures aux valeurs-limites retenues dans la norme NF U 44-051, qui représentent une part importante des entrées d'ETM du fait des quantités totales épandues chaque année.

Tous les éléments cités dans le tableau 7 représentent un potentiel polluant, ils sont toxiques pour les organismes et les hommes à des concentrations relativement faibles. Certains peuvent présenter des formes organiques, comme le mercure (méthylmercure) et l'étain (tributylétain), qui s'avèrent être plus biodisponibles et donc

plus toxiques pour l'environnement et les organismes vivants. Le chrome, quant à lui, il est surtout utilisé en métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant. Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.

Tableau 6. Formes des ETM dans les sols : (Amiard, 2011)

Formes retrouvées dans l'environnement	
Al	Complexe hydraté : $Al(H_2O)_6^{3+}$, oxyde : Al_2O_3
Ag	Chlorure : $AgCl$, Sulfures : $AgHS$; $Ag(HS)_2$
As	Trioxydes d'Arsenic : As_2O_3
Cd	Oxyde : CdO , carbonate : $CdCO_3$, hydroxyde : $Cd(OH)_2$, sulfure : CdS , chlorure : $CdCl_2$
Co	Chlorure : $CoCl_2$, nitrate : $Co(NO_3)_2$, oxyde : CoO , sulfate : $CoSO_4$, sulfure : CoS
Cr	Chlorure : $CrCl_2$, sulfate : $CrSO_4$, oxyde : Cr_2O_3
Cu	Oxyde : Cu_2O , chlorure : $CuCl_2$, hydroxyde : $Cu(OH)_2$, sulfate : $CuSO_4$
Fe	Hydroxyde : $Fe(OH)_3$, oxyde : Fe_2O_3 , sulfure : FeS_2
Hg	Hydrocomplexe : $Hg(OH)_2$, chlorure : $HgCl_2$, sulfure : HgS , Methylmercure : CH_3HgCl
Mn	Carbonate : $MnCO_3$, acetate : $Mn(CH_3COO)_2$, chlorure : $MnCl_2$, oxyde : MnO
Mo	Sulfure : MoS_2
Ni	Acétate : $Ni(CH_3CO_2)_2$, chlorure : $NiCl_2$, nitrate : $Ni(NO_3)_2$, oxide : NiO , sulfate : $NiSO_4$
Pb	Carbonate : $PbCO_3$, chlorure : $PbCl_2$, sulfure : PbS , silicate : $PbOSiO_2$
Sb	Hydruure : SbH_3 , chlorure : $SbCl_3$, sulfure : Sb_2S_5 , oxide : Sb_2O_5
Se	Oxyde : SeO_2 , sulfure : SeS , acide : H_2SeO_3 , chlorure : Se_2Cl_2
Sn	Oxyde : SnO_2 , chlorure : $SnCl_4$, organoétain : $Sn-C$
Ti	Oxyde : TiO_2
V	Oxydes : VO , V_2O_5 ; sulfate : $VSO_4 \cdot 7H_2O$; chlorure : VCl_2
Zn	Chlorure : $ZnCl_2$, sulfate : $ZnSO_4$, nitrate : $ZnNO_3$, acetate : $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$

Tableau 7. Quelques utilisations des ETM dans l'industrie.

Utilisations	Métaux
Pigments et peintures	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn,
Engrais	Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn.
Textiles	Al, Cr, Fe
Tanneries	Cr,

1.4.3. Localisation des ETM dans les fractions du sol.

Dans les sols, les ETM se répartissent entre la phase solide et la phase liquide qui constituent ces sols. Le plus souvent, la quantité existant dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité du polluant (concentrations de l'ordre de 10^{-1} M à 10^{-4} M). Les métaux se concentrent donc dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales.

- **Les argiles** : On trouve une fraction importante des ETM du sol dans la phase argileuse : ils sont inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu disponible, ou encore adsorbés à la périphérie des argiles.

- **Les carbonates de calcium** : En sol calcaire, les carbonates de calcium sont les constituants majeurs qui interviennent dans la fixation des éléments en traces métalliques, soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 .
- **Les oxydes** : Dans la majorité des sols, les oxydes de fer et de manganèse représentent la phase de rétention privilégiée de beaucoup de métaux.
- **La matière organique** : Elle participe efficacement à la rétention des ETM qui peuvent être retenus sous forme échangeable (donc assez facilement mobilisable) ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés.
- **Les précipités** : Les micropolluants métalliques peuvent précipiter dans les sols suivant les conditions qui y règnent, pour former des composés chimiques peu ou pas solubles, tels que des sulfures, des phosphates, des hydroxydes ou des sels organiques.

1.4.4. Localisation des ETM le long du profil pédologique.

Dans le sol, la concentration en ETM varie avec la profondeur. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides énumérées auparavant, les microéléments issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface, leur concentration va donc décroître avec la profondeur et marquer, dans le cas des sols cultivés, une nette discontinuité au-dessous de la couche travaillée (Juste, 1995). Dans le cas de sols qui se sont formés à partir de roches-mères particulièrement riches en éléments métalliques, on pourra constater un accroissement de la teneur de ces derniers avec la profondeur. Dans une étude réalisée pour la Mission de Valorisation Agricole des Déchets (MVAD) du Haut-Rhin, Valentin-Rouy et Houet (1997) ont montré la répartition avant épandage, des ETM dans un sol de type limono-argilo-sableux à argilo-limono-sableux, de pH 6 en surface et de pH 8 en profondeur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 8. Teneurs moyennes en ETM par horizon (en mg/kg sol sec) (Valentin-Rouy et Houet, 1997)

Horizons (cm)	pH	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Co	As	Mo	B
0 – 20	5,7	0,33	32	20	0,051	32	19	60	9,7	21,8	< 0,5	35
20 – 40	5,9	0,33	28	21	0,051	34	19	62	10,1	23,3	< 0,5	37,5
40 – 80	6,6	0,28	30	22	0,038	39	18	69	10,8	28,2	< 0,5	42,7

1.5. Comportement des ETM dans le sol

Plusieurs substances qui parviennent dans le sol peuvent être dangereuses pour les microorganismes, les plantes, les animaux et aussi les êtres humains. Une telle pollution du sol peut agir de deux façons : d'une part les substances elles-mêmes peuvent être directement nuisibles pour les plantes, et dans certains cas aussi directement pour les animaux et les êtres humains ; d'autre part, ces composés peuvent être enlevés du sol par lessivage et parvenir dans les nappes souterraines ainsi que dans les eaux de surface.

Les interactions entre les polluants métalliques et le sol peuvent être étudiées en considérant les différents mécanismes et constituants responsables de la rétention. Cette démarche permet d'établir une répartition des polluants entre la phase solide et la phase liquide, et donc d'évaluer la mobilité et la biodisponibilité des polluants dans le sol.

Un sol peut être caractérisé par sa capacité d'échange cationique (CEC) proportionnelle à la quantité de charges électriques portées par le complexe : plus la CEC est élevée, plus le sol absorbe et désorbe les cations mis à la disposition des racines. La capacité d'échanges cationiques dépend de la nature des argiles et de leur association avec les composés humiques. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme le complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structure du sol : ses propriétés mécaniques, physiques, hydriques et chimiques (Bliefert, 2001).

Tableau 9. Principaux facteurs du sol contrôlant le transfert des ETM du sol vers le végétal. (Leschber et al. 1984)

		Transfert très faible	Transfert faible	Transfert moyen	Transfert élevé	Transfert très élevé
pH	Neutre alcalin	Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Pb, Zn, Cd, Tl, As			Se, Mo
	Acide	Se, Mo		Cu, Pb, Cr, As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Tl	
Eh	Oxydant	Cr	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd,	Pb	Mo, Se	
	Réducteur	Cr, Hg, Cu, Se, Mo, Cd,		Zn, Co, Ni		
CEC	Elevée	Cu, Ni, Pb	As, Co, Cr, Hg, Ni, Tl,			
	Faible				As, Co, Cr, Hg, Ni, Tl, Cd,	Cu, Ni, Pb

1.6 – Toxicité des ETM

Quelques ETM sont essentiels aux processus biologiques et au bon fonctionnement des organismes vivants : ce sont les oligoéléments (B, Cr, Cu, Mo, Zn) (Welch, 1995). Quelques-uns parmi eux sont des polluants, et cela dépendra de leurs concentrations dans le milieu considéré (Sols, air, eau et sédiments), et de leur forme chimique (spéciation). D'autres sont toxiques même en faible quantité et aucune fonction dans le métabolisme de la plante ne leur est attribuée (Hg, As, Pb, Cd) (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Le Zn par exemple, intervient dans la structure de certaines protéines, et est également cofacteur de nombreuses enzymes : anhydrases, déshydrogénases, peroxydases, superoxydes dismutases,... (Rout et Das, 2003). Il joue également un rôle dans le métabolisme azoté, la multiplication cellulaire, la photosynthèse, la synthèse d'auxine et dans le métabolisme des acides nucléiques (Rout et Das, 2003). Mais, aux fortes concentrations, les ions Zn^{2+} engendrent une toxicité comparable à celle provoquée par le Cd et le Pb ; l'excès métallique est généralement perçu par les plantes comme un facteur de stress qui entraîne une modification de leurs réactions physiologiques (Briat et Lebrun, 1999).

Tableau 10. Les organes affectés par les métaux lourds (Eilstein, 2009)

Organe	As	Cd	Cu	Hg	Pb
Mutation génétiques	-	-	-	X	-
Système immunitaire	-	X	-	-	-
Système nerveux	X	-	-	X	X
Lésions cérébrales	-	-	X	X	X
Peau	X	-	-	-	-
Système respiratoire	X	X	-	-	-
Système digestif et gastro-intestinal	X	-	-	X	-
Foie	-	-	-	X	-
Reins	X	X	-	X	-
Sang	-	-	-	-	X
Cancer	X	X	-	-	-

L'arsenic est un élément chimique présentant des risques importants pour l'environnement (Madhal & Suzuki, 2002). L'arsenic est un puissant cancérogène (Vahter et al. 2007). Sa toxicité dépend de la forme chimique sous laquelle il est présent, l'arsenite As(III) est la forme la plus toxique (Yamamuchi & Fowler, 1994). Dans l'environnement, c'est la forme arseniate As(V) qui prédomine (Pepper et al. 1987). Les êtres vivants sont exposés à une intoxication par l'arsenic via les trois compartiments de l'environnement (l'air, le sol, l'eau), (Mirlean & Roisenberg, 2006).

1.6.1. Phytotoxicité des ETM et tolérance des plantes

Les trop fortes teneurs en métaux lourds diminuent la densité, la biodiversité et l'activité de la microflore et de la microfaune du sol (Vanobberghen, 2010 ; Bert & Deram, 1999). Les principaux symptômes observés chez les plantes suite à une exposition aux ETM sont une inhibition de la croissance, qui s'accompagne souvent de plusieurs dysfonctionnements : chlorose foliaire, des lésions nécrotiques conduisant à un jaunissement progressif puis à un repliement ou un dessèchement du feuillage (Sanita Di Toppi et Gabbrielli, 1999). Les mécanismes moléculaires liés à ces symptômes sont encore mal connus mais deux voies peuvent être distinguées :

- une toxicité liée aux ions métalliques capables d'interagir directement avec divers processus physiologiques (biosynthèse des tétrapyrroles),
- une toxicité liée à la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) pouvant elles-mêmes causer des dommages cellulaires, en particulier au niveau des lipides membranaires via le processus de lipoperoxydation et par altération du matériel génétique (Toppi et Gabbrielli, 1999).

En cas d'excès, les métaux essentiels peuvent se comporter comme les métaux non essentiels et exercer une toxicité (Prasad, 1999), affectant plusieurs étapes du développement, de la germination à la formation des feuilles (Prasad, 1999). D'une manière générale, la plupart des métaux peuvent inhiber la germination et l'élongation racinaire lors des premiers stades de développement (Brune et al. 1994).

Certaines bactéries et plantes ont développé au cours de l'évolution des formes de résistance aux métaux et se développent sans problème sur des sites présentant de fortes teneurs en ETM (Cervantes et al. 2001 ; Brady et al. 2005). Ces plantes, capables de croître sur de tels sols, ont fait l'objet de nombreuses études, où plusieurs plantes ont été identifiées comme étant accumulatrices de certains métaux (Reeves et al. 2007). Certaines plantes, tolérantes, accumulatrices ou hyper accumulatrices, sont utilisées en phytoremédiation pour la revégétalisation des sites riches en ETM (ex : *T. Caerulescens*) (Brett et al. 1998 ; Robinson et al. 1998 ; Proctor, 2003 ; Whiting et al. 2004).

1.6.2. Effets sur la croissance des plantes

Plusieurs études ont montrées que les ETM affectent les processus morphologiques, physiologiques et biochimiques des végétaux. La réduction de la croissance est une des réponses les plus fréquentes et la première observable lorsque les plantes sont soumises à un stress (Adriano, 2001 ; Sandialo et al. 2001 ; Sobkowiak et Deckert, 2003). Des modifications des paramètres de croissance ont été observées chez les plantes qui se développent sur des sols contaminés par des ETM (Baker et Brooks, 1989).

Au niveau cellulaire, les composants de la croissance sont la division, l'élongation cellulaire et la production de diverses substances cellulaires. Parmi les effets des éléments traces sur la croissance des végétaux, on peut distinguer ceux intervenant directement sur la taille ou la forme des organes (Schat et al. 2002). La croissance proprement dite est en relation avec les aspects quantitatifs du développement alors que la différenciation est en relation avec les changements qualitatifs qui apparaissent au cours de la formation des cellules, des tissus ou des organes (Causton et Venus, 1981) et qui se déterminent, les uns par des mesures de longueur et les autres par le dénombrement des organes considérés (Ouariti et al. 1997 ;). La réduction de croissance peut résulter d'une inhibition de la division cellulaire, d'une diminution de l'élongation cellulaire ou des deux processus simultanés (Arduini et al. 1994). L'effet des ETM sur les propriétés physiques des parois cellulaires

peut également être responsable de l'inhibition de l'élongation cellulaire, puisqu'il a déjà été démontré que la toxicité des métaux peut induire une inhibition de l'extensibilité pariétale (Schat et al. 2002). Certains auteurs estiment que la fixation des ETM par les molécules de la paroi pourrait contribuer à la diminution de leur extensibilité (Sandialo et al. 2001). Diverses conséquences biologiques dues au contact des plantes avec des ETM peuvent également contribuer à l'inhibition de leur croissance, comme une perturbation de l'activité de certaines enzymes intervenant dans des processus physiologiques essentiels au développement (photosynthèse, respiration) ou encore l'induction d'un stress oxydatif pouvant conduire à la mort cellulaire (Sanita di Toppi et Gabrielli, 1999).

1.6.3. Le stress oxydatif chez les plantes

Le stress oxydatif se définit comme étant le résultat d'un stress environnemental traduit par un déséquilibre entre la balance des radicaux libres (ROS ; Espèces Réactives de l'Oxygène) et les systèmes de défense (antioxydant), avec comme résultat la photosynthèse Oxygénique, suivi de l'apparition de dégâts irréversibles pour la cellule (Parent et al. 2008). Le système antioxydant (activités enzymatiques) jouerait un rôle central dans la détoxification des ETM ayant pénétrés dans la cellule de la plante (Sanita di Toppi and Gabbrielli, 1999).

Les plantes utilisent l'oxygène, via le métabolisme aérobie, pour obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur développement. Cependant, la réduction de l'oxygène par les cytochromes de la chaîne respiratoire s'accompagne inévitablement d'une production de radicaux oxygénés. En effet, lorsque cette réduction est incomplète, des molécules hautement réactives dérivées de l'oxygène sont produites (O_2^* , le radical perhydroxyle : HO_2^* , le radical hydroxyle : *OH , le radical peroxyde : RO_2^* , le radical alkoxyde : RO^* , le peroxyde d'hydrogène non radicalaire : H_2O_2). (Scandalios, 1993 ; Bartosz, 1997 ; Parent et al. 2008). L'augmentation de la concentration des ROS intracellulaire provoque le stress pour la plante. Les stress (la sécheresse, la salinité, les polluants atmosphériques ou encore les ETM) sont capables d'induire une production accrue de ROS (Noctor et Foyer, 1998 ; Dat et al., 2000). Dans la plupart des situations où les conditions environnementales sont modifiées, une forte augmentation des ROS est observée au niveau des chloroplastes et des péroxysomes (Dat et al., 2000 ; Mittler, et al., 2004).

Le rôle des métaux lourds dans la formation des ROS est lié à leur capacité à exister sous différents états d'oxydation. En effet, les cations d'éléments comme Fe, Cu, Cr ou Mn sont capables de céder un ou plusieurs électrons susceptibles de réduire l'oxygène et ses dérivés (Parent et al., 2008).

Chapitre 2

Mobilité des polluants métalliques dans les sols

2.1. Introduction.

Les plantes sont exposées de deux façons aux ETM : par leurs parties aériennes et par leurs racines. Les éléments en traces métalliques pénètrent dans la plante par les racines à partir du sol. Une fois prélevés par la plante, ces métaux peuvent être piégés et ne pas circuler dans la plante, ou alors transportés du lieu de l'absorption vers les différents autres organes de la plante. Pour que les éléments en traces métalliques puissent être prélevés par la plante, ils doivent être sous une forme disponible. L'importance de cette disponibilité dépend en grande partie de la composition du sol et aussi de la nature de l'élément (Morel, 1996).

Les mécanismes de transfert du sol vers les plantes dépendent de divers facteurs liés au sol (pH, potentiel d'oxydoréduction, capacité d'échange cationique), à la plante (espèce, variété, stade de développement, excréments racinaires) et aux micro-organismes du sol (activité biologique), au climat (température, humidité), aux techniques culturales, aux caractéristiques de l'élément et aux interactions entre éléments. D'une façon générale, les teneurs sont plus importantes dans les organes végétatifs (feuilles et tiges) que dans les organes reproducteurs (grains et fruits). Cette répartition est aussi fonction de l'espèce végétale. La figure suivante représente le cycle des polluants dans le système sol-plante, donne une vue générale de toutes les transformations avant d'atteindre les eaux souterraines, les plantes, les eaux superficielles, et l'homme.

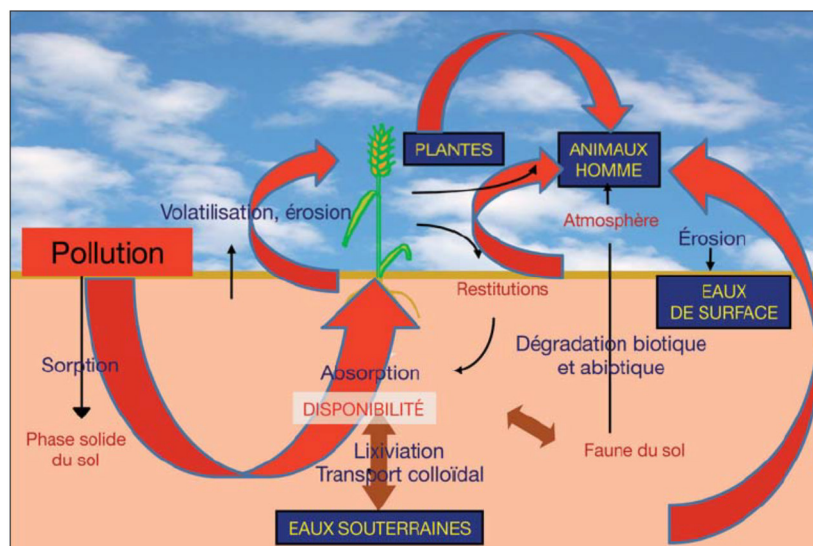


Figure 7. Cycle des polluants dans le système sol-plante (Morel, 1996)

La phase solide du sol composée des matières organiques et inorganiques (argiles, oxydes, MO,...) interagit avec le polluant métallique, et le rend sous des

formes chimiques particulières ; ces réactions conduisent à la distribution du polluant métallique entre une fraction dite non-disponible pour la plante, qui ne pourra pas être absorbée au cours de sa croissance, et une fraction disponible, à laquelle la plante puise le métal durant sa croissance. Dès qu'un sol est contaminé, la chaîne alimentaire peut être contaminée par différentes voies : le transfert du sol vers la plante, puis la consommation de la plante par les animaux, suivie de la consommation par l'homme. Il peut aussi y avoir la contamination directe des plantes par dépôt sur les parties aériennes et la contamination des eaux.

2.2. Concept de disponibilité des ETM dans le sol

La disponibilité d'un élément dans le sol représente la fraction biologiquement assimilable mise à la disposition des organismes vivants de ce sol. La phytodisponibilité d'un élément est la quantité disponible dans le sol pour les plantes. Elle est définie comme étant le passage de l'élément métallique du sol dans les tissus du végétal (Juste et al.,1995 ; Morel, 1997). Elle est mesurée par le dosage de la quantité accumulée dans les tissus des plantes au cours de leur développement. Elle est variable en fonction des éléments et des espèces végétales. Pour la plupart des espèces végétales, l'élément métallique phytodisponible correspond à la fraction soluble de cet élément dans le sol.

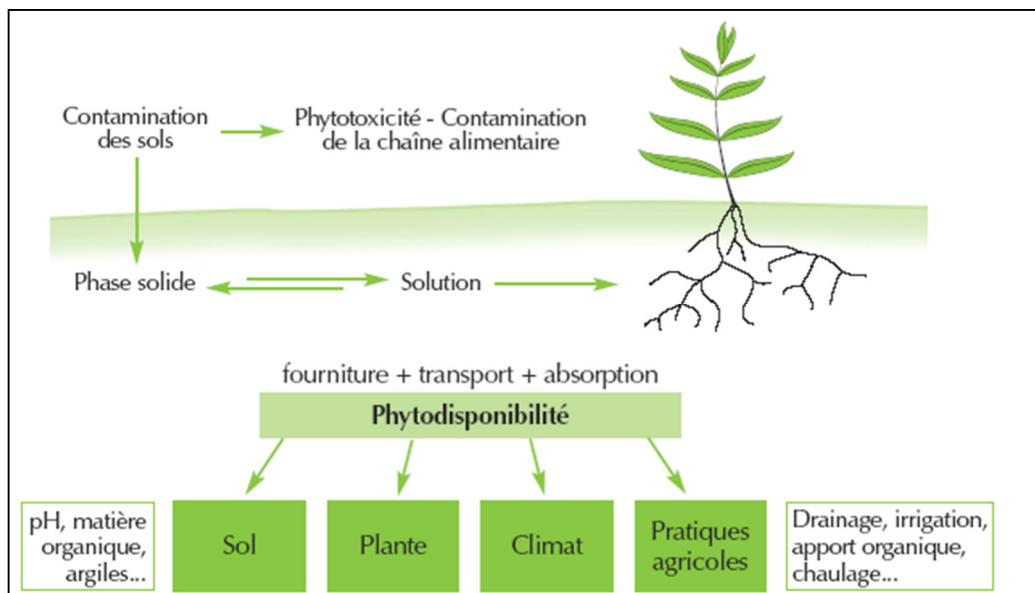


Figure 8. Phytodisponibilité des éléments en traces dans le sol (Morel, 1996)

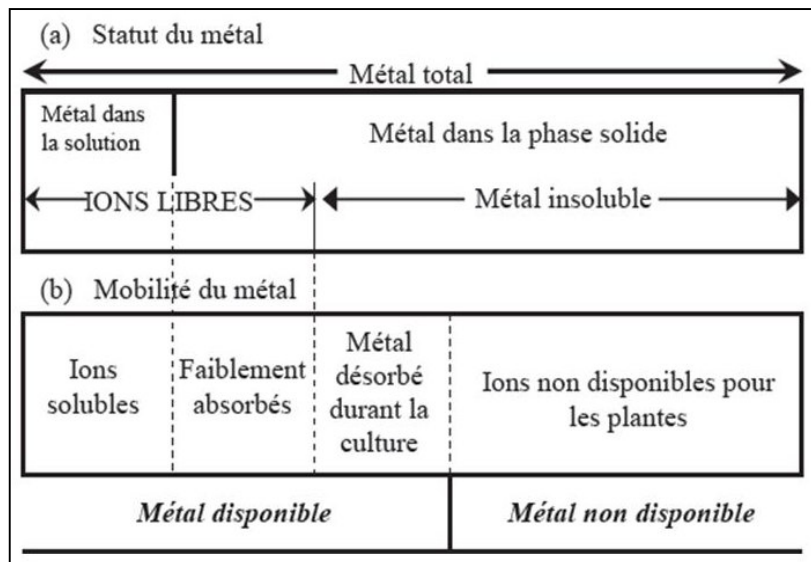


Figure 9. Disponibilité et mobilité des métaux dans le sol (Merian E. 1991)

La phytodisponibilité du Cr est faible comparée aux autres éléments (Merian E. 1991). Elle est accrue lors d'une déficience en Fe de la plante. Le Cr(III) a tendance à rester dans les racines, alors que le Cr(VI) est transporté vers les parties aériennes (Merian E. 1991). Sous une forme adsorbée sur des hydroxydes métallique, le Cr est peu phytodisponible (Bonnard R. 1997). Le Cr dans un sol neutre ou basique sera plus phytodisponible que dans un sol acide (Bonnard R. 1997).

2.3. Concept de mobilité des ETM dans le sol

La mobilité d'un élément métallique est son aptitude à se déplacer des différentes phases solides du sol vers la solution, afin d'être prélevé par les plantes ou passer vers la nappe souterraine d'eau (Juste et al., 1995).

Les variations des conditions du milieu modifient la distribution des ETM entre les phases constitutives du sol. La mobilité des microéléments est définie comme leur aptitude à être transféré vers des compartiments où ils sont de moins en moins énergiquement retenus, le compartiment ultime étant représenté par la solution du sol (Juste, 1995).

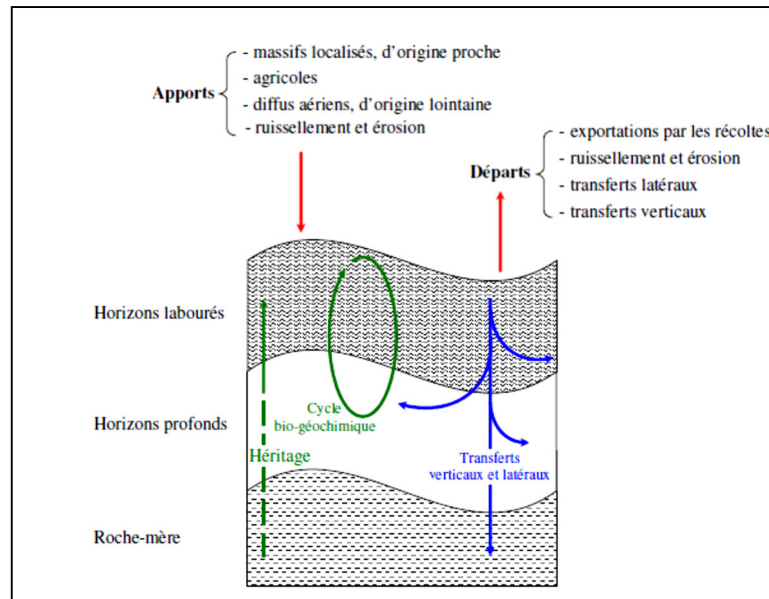


Figure 10. Processus de transferts des ETM dans les sols (Baize, 1997)

2.3.1. Facteurs et conditions de mobilité des ETM dans le sol

La mobilité des polluants métalliques dans les sols dépend des facteurs et des conditions du milieu (Juste et Solda, 1988) :

- Le pH du sol : La variation de pH est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. L'abaissement du pH favorise la mobilité des éléments métalliques, notamment par mise en solution de sels 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'échange cationique. Certains éléments métalliques comme le bore obéissent moins strictement à ce type de comportement ou, au contraire, comme le molybdène, l'arsenic, le sélénium présentent un comportement opposé : leur mobilité augmente avec le pH qui est plus élevé en sols calcaires. (Juste et Solda, 1988).

- Le potentiel d'oxydoréduction : Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répété d'engin, apport de matière organique biodégradable donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). L'ensemble de ces facteurs favorisent l'anoxie modifiant ainsi la mobilité de certains ETM comme le manganèse et le fer dont les formes réduites sont plus mobiles dans le sol que les formes oxydées. Outre l'influence directe du potentiel redox du milieu sur l'état d'oxydation des ETM et donc leur mobilité, ce facteur intervient également sur les composants du sol qui fixent les métaux. Ainsi en

conditions d'aération satisfaisantes du sol, les composés ferriques et manganiques sont très peu solubles et immobilisent donc les métaux qui leur sont associés. A l'inverse, en conditions d'aération limitantes résultant par exemple du compactage ou de la battance du sol, les composés du fer et du manganèse sont réduits et solubilisés; ils libèrent donc les éléments en traces qui leur étaient associés. Les travaux de Förstner (1985) résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction du pH et du potentiel redox.

Tableau 11. Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETM du sol (Forstner, 1985)

Mobilité relative	pH		Potentiel redox	
	Neutre-alkalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Très haute	Se, Mo	B	B	-
Haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn	Mo, Se.	-
Moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe(III), Tl	Pb, Tl	Fe, Zn, Co, Ni, Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Mo, Se, As	Al, Cr, Fe, Mn.	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb

- La température et l'humidité du sol : Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou des complexes issues de la biodégradation de matières organiques. L'élévation de température agit directement sur la dissolution de composés fixant un ETM, facilitant ainsi son absorption par la flore. L'humidité agit également directement dans les processus de précipitation et de solubilisation. Par ailleurs, un excès d'hygrométrie peut conduire à un défaut d'aération du sol, dont les conséquences ont été précisées plus haut.

- L'apport de matière organique : L'apport de matière organique permet d'immobiliser les éléments métalliques du sol qui ont une grande affinité pour elle, mais la minéralisation ultérieure peut les remettre en solution, il ne s'agit donc que d'une immobilisation temporaire.

2.3.2. Les risques de transfert vers les horizons profonds

Selon Juste (1995), les expériences de longue durée mettant en œuvre des boues résiduaires montrent que c'est essentiellement l'horizon de surface (0-15 cm) qui s'enrichit d'ETM en raison du fort pouvoir immobilisateur du sol vis à vis de ces éléments.

L'horizon 15-40 cm situé immédiatement au-dessous de celui dans lequel ont été incorporées les boues présente aussi un enrichissement lié au travail agricole du sol. Une fois encore, il faut relativiser ces résultats. Ainsi, dans le cas de l'étude d'impact de l'épandage des boues résiduelles sur une rendzine brune de la Marne, les mesures réalisées dans l'horizon superficiel après six ans d'épandage montrent une certaine stabilité de la teneur en micro-éléments dans les sols, à l'exception d'une tendance à l'enrichissement en mercure, lié à des teneurs plus importantes de cet élément-trace dans les boues de Châlons-sur-Marne. La diminution des teneurs en plomb ne peut s'expliquer que par érosion du sol et donc exportation de l'élément en trace.

Dans le cas des sols sableux, on observe un enrichissement significatif des couches plus profondes (jusqu'à l'horizon 60-80 cm) quand on applique des doses très importantes de boues à forte charge métallique. Ces mouvements, qui résultent du faible pouvoir de fixation de ce type de sol pour les métaux, affectent plus spécialement le zinc, le cadmium, le nickel, le manganèse et le cuivre. Ils ne représentent qu'un faible pourcentage, inférieur à 10 % la plupart du temps, de la quantité totale d'éléments présente dans l'ensemble du profil (Juste, 1995). En résumé, il apparaît que les risques de lessivage des ETM vers les horizons profonds du profil pédologique sont peu probables, et ne concernent qu'un faible pourcentage des éléments métalliques du sol.

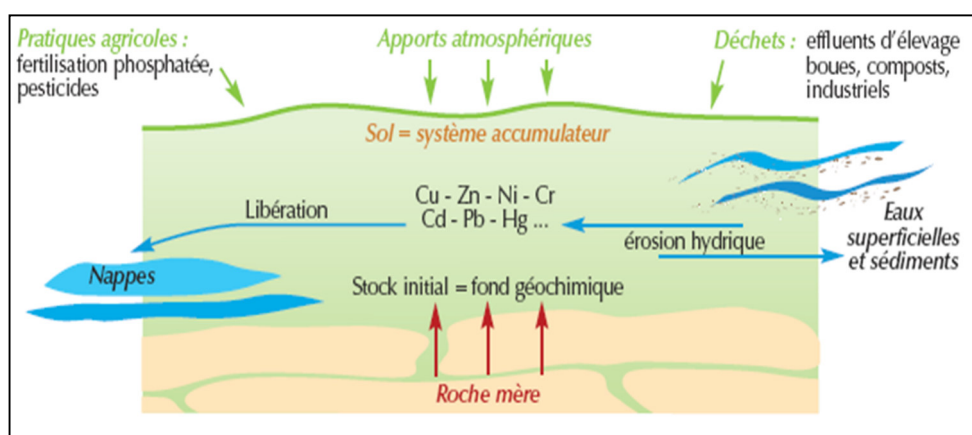


Figure 11. Stocks et flux des éléments traces (Robert et Juste, 1997)

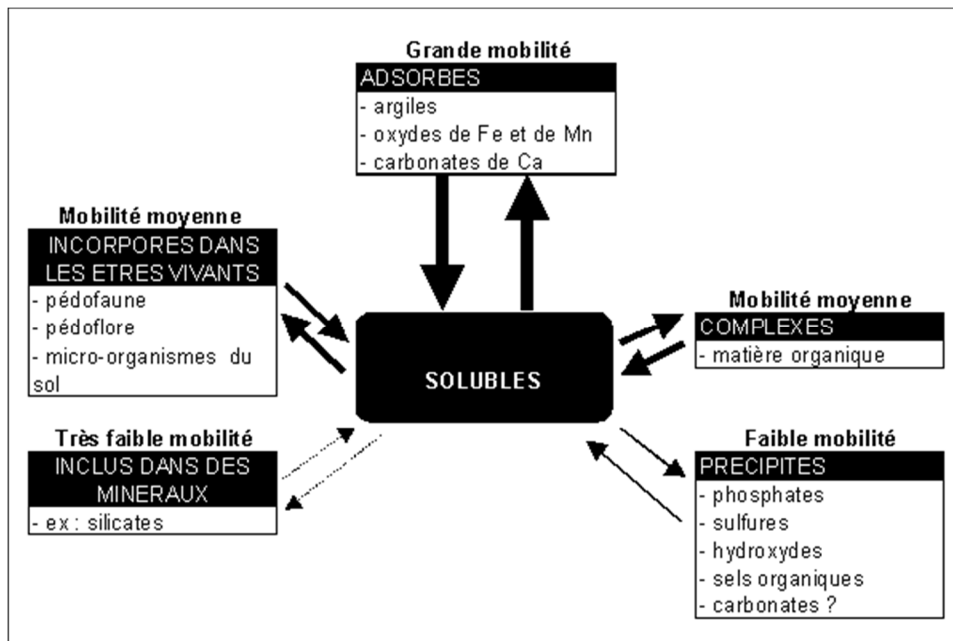


Figure 12. Localisation des ETM dans les sols (Juste, 1995)

Dans le sol, la concentration en ETM varie avec la profondeur. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides énumérées auparavant, les micro-éléments issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface, leur concentration va donc décroître avec la profondeur et marquer, dans le cas des sols cultivés, une nette discontinuité au-dessous de la couche travaillée (Juste, 1995). Dans le cas de sols qui se sont formés à partir de roches-mères particulièrement riches en éléments métalliques, on pourra constater un accroissement de la teneur de ces derniers avec la profondeur.

2.4. Spéciation des principaux ETM dans les sols.

- **Arsenic** : L'arsenic existe principalement dans les sols sous des formes oxydées : l'arséniate (AsO_4^{3-}) et l'arsénite (AsO_3^{3-}). Dans des conditions normales d'aération des sols, l'arséniate prédomine et présente un comportement voisin de l'anion phosphate PO_4^- . Il se lie notamment très fortement aux composés du fer, de l'aluminium et du calcium, et demeure relativement plus mobile dans les sols sableux pauvres en matière organique. En conditions réductrices, l'arséniate est facilement transformé en arsénite, voire en arsine (AsH_3) lorsque l'anoxie est maximale (sols hydromorphes, sols de rizières par exemple). Les formes réduites sont beaucoup moins fixées par le sol et leur mobilité, 4 à 10 fois supérieure à celle de l'arséniate, leur permet de migrer facilement vers les horizons profonds.

En conditions réductrices, l'arsenic peut-être sujet à un phénomène de méthylation microbienne par l'intermédiaire de bactéries méthanogènes, qui conduit à la formation de composés organométalliques dont le plus fréquent, dans les sols fortement hydromorphes, est l'acide monométhylarsénique ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH}_2)$). Selon Juste (1995), la volatilisation de ces composés est probable, bien que jamais démontrée.

- Cadmium : Dans le sol, Cd^{2+} est l'espèce ionique dominante, notamment dans la solution du sol où elle peut accompagner, à pH inférieur à 6,5, des complexes tels que CdSO_4 ou CdCl_2 . 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. Le potentiel redox du milieu est également un facteur important ; en conditions réductrices, la mobilité du cadmium est fortement abaissée par la formation de sulfures peu solubles mais cette immobilisation peut-être suivie d'une solubilisation massive lors du rétablissement de conditions oxydantes (par drainage par exemple).
- Chrome : Selon le pH et le potentiel redox du sol, le chrome peut exister sous forme trivalente (Cr^{3+} et CrO_2^-) ou hexavalente (Cr_2O_7 et CrO_4^{2-}). Le Cr(VI), qui est essentiellement issu des activités industrielles, est en grande partie réduit en Cr(III), notamment pour des pH inférieurs à 5 et en présence d'agents réducteurs comme le soufre et la matière organique. Le Cr(VI) non réduit peut se maintenir à l'état anionique mobile ou s'adsorber sur les oxydes de fer. Le Cr(III), plus stable, prédomine sous forme organométallique soluble ou sous forme de précipité d'oxydes hydratés, associé ou inclus dans des oxydes de fer et des complexes organométalliques insolubles.
- Cobalt : Dans les sols, le cobalt produit sous forme Co^{2+} et Co^{3+} , est fortement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur la matière organique et les argiles. De ce fait, le cadmium ne migre pas en phase soluble. Par contre, les chélates organiques sont très mobiles dans le sol et le cobalt lié est facilement biodisponible, en particulier aux pH élevés et dans les sols bien drainés.

- Cuivre : 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.
- Mercure : Hg^0 et Hg^{2+} sont les états d'oxydation les plus fréquents du mercure dans le sol. Le mercure appliqué au sol est rapidement immobilisé sous forme de carbonate, de phosphate, fixé par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et surtout par la matière organique à laquelle il se lie sous forme de complexes organométalliques très stables. En conditions d'aération limitantes, il s'associe préférentiellement aux composés soufrés réduits, en donnant naissance à des sulfures insolubles. Le pH ne paraît pas être un facteur déterminant dans la mobilité d'Hg dans les sols. Dans la plupart des sols, le mercure présente une aptitude à la méthylation par des bactéries ou par réaction avec les acides fulviques issus de la matière organique du sol. Cette réaction conduit à la formation de mono et de diéthylmercure très volatils.
- Nickel : En raison de sa forte propension à se lier à la matière organique, le nickel est en grande partie lié à cette fraction dans les horizons de surface dans les sols limoneux. On le trouve également lié aux carbonates en sols calcaires. Dans les sols sableux, une grande part demeure à l'état échangeable. Du fait de la facile extraction du nickel des boues par des réactifs doux, il est a priori susceptible de migration dans le profil pédologique.
- Plomb : L'argile et surtout la matière organique représentent les phases d'adsorption dominantes du plomb. A pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et $Pb(OH)^+$ prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{2-}$. La concentration du plomb dans la solution du sol est extrêmement faible, comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} M. 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.
- Zinc : La forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, ce qui 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.

2.5. Normes et limites des ETM dans les sols.

Tableau 12. Teneur limites des ETM dans les sols selon la norme AFNOR en mg/kg

Métal	Teneur en mg/kg selon : D.	Teneur en mg/kg selon la norme
Cd	0,70	2
Co	30	30
Cr	100	150
Cu	35	100
Ni	70	50
Pb	60	100
Zn	150	300

Tableau 13. Normes et références Françaises de teneurs en ETM dans le sol (mg/kg. MS).

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Se
Seuil d'anomalie	2	30	150	100	50	100	300	270	-
Seuil d'investigation	4	60	300	200	100	200	600	-	-
Seuil de traitement	10	150	750	500	250	500	1500	-	-
Seuil d'urgence	20	300	1500	1000	500	1000	3000	3000	-
Norme AFNOR (NF U44-041)	2	-	150	100	50	100	300	-	10

Tableau 14. Valeurs cibles Néerlandaises des ETM de quelques types de sol.

(mg/kg. MS)	Sol argileux (A = 30 ; H = 5)	Sol standard (A = 25 ; H = 10)	Sol sableux (A = 3 ; H = 2)
As	29	17	29
Cd	0,80	0,46	0,71
Cr	100	56	110
Cu	36	17	36
Hg	0,30	0,21	0,31
Ni	35	13	40
Pb	85	55	85
Zn	140	62	147,5

(A : % de particules < 2 µm ; H : % de MO)

Tableau 15. Valeurs seuils en éléments métalliques pour les sols (France et UE)

	Directive 86/278, EEC	Arrêté du 08/01/98	Projet de révision de la directive (UE 2000)		
			5 < pH < 6	6 < pH < 7	pH > 7
Cd	1 à 3	2	0,5	1	1,5
Cr	-	150	30	60	100
Cu	50 à 140	100	20	50	100
Ni	30 à 75	50	15	50	70
Pb	50 à 300	100	70	70	100
Zn	150 à 300	300	60	150	200

C hapitre 3

Généralités sur le chrome

3.1 Introduction

Le chrome est retrouvé dans l'environnement naturellement sous la forme trivalente (FeCr_2O_4), ou provenir de l'activité humaine (métallurgie, tannage, industrie des colorants, incinération...). Très répandu dans la nature, c'est le 21ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035%. Ses minéraux les plus importants sont : la chromatite CaCrO_4 , la chromite FeCr_2O_4 . Largement utilisé dans diverses applications industrielles, exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de sa forme hexavalente. Des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetés dans l'environnement. En faible quantité, le chrome est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome peut induire une toxicité aiguë grave pour la santé humaine.

3.2. Caractéristiques et spéciation du chrome

Le chrome a été découvert dans du minerai de plomb rouge (crocoite) par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763 – 1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés. C'est un métal lourd largement distribué dans la croûte terrestre de concentration moyenne 100 mg / kg de roche (Talidi, 2006). Il se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

Tableau 16 : Concentrations moyennes en Cr dans différents minéraux (Michel et al. 2005).

Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr] en ppm	3200 / 2900	400 / 300	450	200 / 150	50	25 / 5	5

Le chrome a trouvé aujourd'hui un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il sert à fabriquer des produits de conservation du bois, de la cire, traitement du cuir et dans le mordantage des textiles. Il sert même à fabriquer des catalyseurs, des teintures, des agents colorants pour céramiques. Il est aussi utilisé dans la fabrication de bandes magnétiques.

Pour cela, il n'est pas surprenant que des quantités importantes de chrome soient rejetées dans l'environnement accidentellement ou suite à un non-respect et

insuffisance des lois en vigueur, pouvant entraîner de graves dommages aux écosystèmes.

3.2.1. Sources de la pollution du chrome

Le chrome se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Il peut être émis dans l'atmosphère, sous forme particulaire, ou rejeté dans les milieux aquatiques. Ses principales sources d'émission dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon (Chassin P. et al., 1996). Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome (traitement du cuir). Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement. (Bliefert, 2001).

3.2.2. Propriétés chimiques du chrome

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec 9 degrés d'oxydation allant de -2 à +6, mais on ne retrouve que deux formes stables dans l'environnement : le Cr(III) et le Cr(VI) (Fendorf, 1995). Il a un poids moléculaire de 51,966 gr/mol. La plupart de ses composés sont des solides à la température ambiante, placé dans le groupe (VI a) du tableau périodique, de numéro atomique 24, et de configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (exception à la règle de Klechkowski). Sa température de fusion est de 1875°C, et celle d'ébullition est de 2672°C. Son rayon atomique est 0,127 nm, tandis que le rayon ionique est de 0,061 nm (Cr^{3+}) et 0,044 nm (Cr^{6+}).

Le chrome se trouve dans la nature sous forme d'un minéral appelé chromite ($FeCr_2O_4$). Il est obtenu en trois étapes :

- Passage de la chromite ($FeCr_2O_4$) à un bichromate alcalin ($Cr_2O_7^{2-}$).
- Réduction du bichromate alcalin en oxyde chromique (Cr_2O_3).
- Réduction aluminothermique de l'oxyde.

Il peut également être obtenu par électrolyse d'une solution contenant des sels de chrome. Le Cr(III) et le Cr(VI) peuvent se complexer avec des composés organique et inorganique qui peuvent être transportés sous forme de complexes solubles dans l'eau (Ringbom, 1967). Dans un sol alcalin le Cr(III) se trouve insoluble $Cr(OH)_3$; dans

un sol acide (pH < 4), sa forme devient $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, facilement adsorbé par l'argile. Le chrome trivalent peut se substituer au Fe^{3+} et Al^{3+} car leurs rayons ioniques sont très proches dans des minéraux comme les tourmalines. (Ringbom, 1967).

a) Etats d'oxydation du chrome :

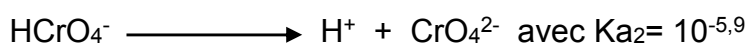
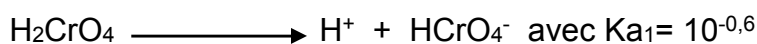
Le chrome peut exister en différents états d'oxydation : de la forme métallique Cr(0) à Cr(VI) la forme la plus oxydée. Dans le sol, Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement la forme la plus stable Cr(III) et un peu de Cr(VI). Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

b) Spéciation du chrome :

La spéciation du chrome III et VI dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans les hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques.

Chrome Trivalent : C'est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former nombre de complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome III aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes, le Cr(III) se retrouve en solution aqueuse sous forme de Cr_3^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ la plus fréquemment rencontrée aux pH naturels est connue pour être très faible. Certains composés, notamment des composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à de faibles valeurs de pH.

Chrome Hexavalent : c'est un puissant oxydant. On le retrouve sous des formes d'oxydations qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH (Chris W. and Neill S., 2005) :



Ces deux équations montrent qu'à faible pH, proche de 0, le H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors qu'entre 0,6 et 6, c'est le HCrO_4^- . Pour des pH > 6, c'est l'ion

chromate CrO_4^{2-} qui prévaut. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels. Dans les conditions généralement rencontrées dans les eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite à l'étude de l'ion chromate que l'ion dichromate.

Ces deux formes ont une toxicité et des propriétés chimiques différentes. Selon le pH et le potentiel redox du sol, le chrome peut exister sous forme trivalente : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; ou hexavalente : (Cr_2O_7 , HCrO_4^- et CrO_4^{2-}). Le Cr(III) présent sous forme cationique est stable en conditions réductrices. Le chrome hexavalent, issu des activités industrielles, est en grande partie réduit en chrome trivalent, notamment pour des pH acides. Le chrome hexavalent non réduit peut se maintenir à l'état anionique mobile ou s'adsorber sur les fractions minérales des sols. Le chrome trivalent, plus stable, prédomine sous forme organométallique soluble ou, plus généralement, sous forme précipitée d'oxydes hydratés, associés ou inclus dans des oxydes de fer et des complexes organométalliques insolubles.

Dans les sols, le Cr(III) est peu mobile et peu disponible, étant donné sa faible solubilité [$K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6,7 \cdot 10^{-31}$] et sa tendance à être retenu à la surface des solides (Oze et al., 2004). La figure 20 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction du pH. Le Cr(III) co-précipite avec de nombreux hydroxydes métalliques, tandis que le Cr(VI) peut co-précipiter avec l'hydroxyde d'Aluminium pour un pH compris entre 7 et 9,4 (Bonnard R., 1997). La matière organique a un effet réducteur vis-à-vis du Cr(VI) (passage au Cr(III)) et la stabilité du Cr(VI) est plus grande dans des sols à faible teneur en carbone organique et à pH élevé (Bonnard R., 1997).

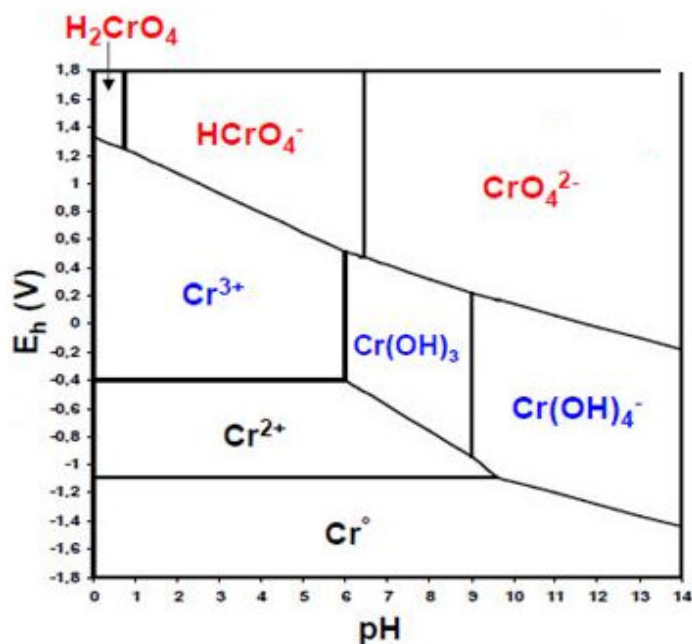


Figure 13. Diagramme potentiel-pH de prédominance des espèces dissoutes du Cr [Cr_{aq}] totale $\leq 10^{-6}$ molaires et à 25°C d'après Beverskog et Puigdomenech (1997).

Le Cr (VI) existe en solution sous forme d'ions monomères [acide chromique (H_2CrO_4), hydrogènochromate ($HCrO_4^-$) et chromate (CrO_4^{2-})] ou dimères [dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$)]. Les espèces monomères colorent l'eau en jaune lorsque la concentration en chrome VI est supérieure à 1 mg/L.

Les ions $HCrO_4^-$ prédominent dans l'eau acide tandis que la forme CrO_4^{2-} devient majoritaire à pH neutre ou supérieur. A faible concentration (< 1 mg/L), les formes prédominantes du chrome VI, chargées négativement, ne s'adsorbent que sur les surfaces chargées positivement, tels que les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. L'adsorption est généralement limitée, et diminue avec l'augmentation du pH.

3.3. Mécanisme d'adsorption du chrome dans le sol

L'adsorption est un enrichissement d'une substance en une autre présente au voisinage de l'interface. L'adsorption peut aussi être définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waal ou chimique (Liliane J., 2007). Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une

molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (Chakir A. et al, 2002).

Les phases organiques, contenues dans le sol, tels que les phyllosilicates et les hydroxydes sont de véritables réservoirs à chrome. Ils contiennent parfois des concentrations importantes en Cr(III) comparées à celle de l'eau. Ceci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis à vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent l'atténuation de sa concentration en solution (Yasar A., 2009).

3.3.1 Les types d'Adsorption

En fonction de la nature de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant on distingue deux types d'adsorption : physiosorption. Le tableau suivant résume quelques propriétés de ces types d'adsorption (Chitour, 2004).

Tableau 17 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour, 2004).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal /mol environ	10 kcal /mol
Liaisons	Physique : Wan Der Waals	Chimiques
Cinétiques	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

3.3.2 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- Le pH du milieu ;
- La température ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en MO, en eau...) ;
- La concentration en phase liquide ;
- Le temps de contact ;

3.3.3 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est définie comme étant la quantité d'adsorbat fixée en équilibre avec la teneur en solution caractérisée par la relation suivante :

$$Q_e = f(C_e) , \text{ avec : } Q_e = V (C_i - C_f) / m \quad (1)$$

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption. Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées dans les différentes études d'adsorption :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

De nombreux autres modèles peuvent être utilisés, qu'ils soient des modèles théoriques ou empiriques afin de décrire la relation entre la masse de l'adsorbat fixé à l'équilibre, et la concentration sous laquelle elle a eu lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isothermes

En cette étude, et afin de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Chrome par le sol, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, le plus utilisé dans les études d'adsorption rencontrés dans la bibliographie (Yasar et al., 2009).

3.3.4 Isotherme de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide (Reddy et al., 1997). Il se présente

sous la forme :
$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

K_f : Constante de Freundlich (capacité relative d'adsorption).

$1/n$: Exposant de Freundlich.

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (g.g^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre (g.l^{-1}).

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à

l'équation suivante :
$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine K_f . L'extrapolation de cette équation pour $C_e = C_0$, à condition que $C_0 = \text{constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (Q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

3.3.5 Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de Langmuir qui repose sur un certains nombres d'hypothèses : (Reddy et al., 1997)

- ❖ L'adsorption se produit seulement sur des sites spécifiques.
- ❖ L'adsorption maximale forme une couche mono moléculaire.
- ❖ Les sites sont énergiquement homogènes.
- ❖ Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

$$Q_e = Q_{\max} b \frac{C_e}{(1 + bC_e)} \quad (4)$$

Q_e : Quantité de soluté fixée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mole/g ou g/g).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (g/l ou mole/l).

Q_{\max} . b : Constantes de Langmuir.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne ce qui suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \left(1 + \frac{1}{b} C_e \right), \quad \text{et} \quad \frac{Q_e}{C_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \left(C_e + \frac{1}{b} \right) \quad (5)$$

Certaines études ont été faites sur l'adsorption du chrome sur des supports naturels :

- En 2004, une étude menée par Arunima sharma et Krishna G., visait à développer un adsorbant à partir des feuilles de l'arbre de Neem (*Azadirachta indica*) pour l'élimination des ions métalliques particulièrement le chrome hexavalent, s'est avéré très efficace où le rendement a dépassé les 87 % à la dose 1,6 g / dm³ en 300 mn de contact, au pH compris entre 4,5 et 7,5 et à la température ambiante.
- Singh K. et al. (2009) ont utilisé du son de blé comme biosorbant pour éliminer le Cr(VI) des solutions aqueuses. Ils ont étudié l'adsorption en fonction des paramètres d'influence tels que le pH du milieu, la température, le temps de contact, et la quantité de l'adsorbant utilisé. L'adsorption maximale a eu lieu à pH 2, concentration initiale de 200 mg/L, et à la température 40°C. Ils ont aussi remarqué que l'adsorbant utilisé contribue fortement à éliminer le chrome trivalent. L'équilibre de sorption s'est avéré conforme aux modèles de Langmuir et Freundlich.
- L'adsorption du Cr(III), par ces deux adsorbants, est régie par un mécanisme d'échange cationique, et les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de suspension d'argile augmente,

- Pour un même pH les quantités fixées par la montmorillonite sont supérieures à celles retenues par la kaolinite. Ce comportement a été attribué au fait que ces deux argiles n'ont pas la même structure.

- Une étude concernant l'adsorption du chrome trivalent sur le charbon actif a été effectuée par Ramos et al., (1995). Les résultats de cette étude ont conduit, pour une concentration initiale en Cr(III) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ M, aux conclusions suivantes : 7% du chrome en solution est sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ à pH 5, et est fortement adsorbé par le charbon actif ; A pH 4, le chrome se présente sous forme Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ avec une distribution respectivement égale à 40 et 60 %. La fixation de Cr(III) est par conséquent 10 fois moins par le charbon actif ; A pH inférieure à 2, tout le Cr est sous forme de Cr(III). Ce dernier n'est pas adsorbé par le charbon actif ; A pH inférieure à 6,4, le Cr(III) précipite sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

- Enfin Chakir et al. (2002) ont étudié l'adsorption du Cr(III) sur la perlite et la bentonite, ils ont montré que :

- La capacité de fixation du chrome (III) par la bentonite est beaucoup plus importante que celle de la perlite ;
- Pour les deux matériaux, la fixation est favorisée avec l'augmentation du pH ;
- La cinétique de fixation du Cr (III) sur la perlite est beaucoup plus lente que sur la bentonite ;
- L'adsorption du Cr (III) sur la perlite est régit, aux pH acides, par une complexation de surface. Cependant à pH basique le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ réagit avec la perlite selon un mécanisme qui diffère probablement de celui de la précipitation de surface,
- A pH < 4, le mécanisme de sorption du Cr(III) sur la bentonite est un échange cationique entre le sorbat et les cations existants dans l'espace interfolaire. Lorsque le pH augmente, la précipitation de surface devient dominante.

3.4. Toxicité et phytotoxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr(VI) est beaucoup plus toxique que le Cr (III) (Ming-Ho, 2004). L'ingestion d'un sel de chrome cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une

insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Des tests de toxicité effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI) / kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme. La CL₅₀ (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50% de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg / kg et est de 11 mg / kg chez le lapin (Ming-Ho, 2004).

Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalente. Le Cr(VI) est la forme toxique car c'est la forme sous laquelle le chrome est oxydant (capable de pénétrer dans les cellules de l'organisme) qui provoque diverses conséquences sur la santé, même à de faibles concentrations (Bourrellet et Berthelin, 1998). Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes (Alexceff G. 1989).

3.4.1. Toxicité du chrome chez l'être humain

Les carences en Cr(III) induisent une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation des graisses corporelles, une diminution de la numération spermatique, une diminution de la fertilité, un raccourcissement de l'espérance de vie (Michail et al., 2009). L'absorption excessive du Cr(III) peut provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète.

Les principales nuisances provoquées par le Cr (VI) sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes (Alexceff G. 1989). Ces effets peuvent être de natures différentes (une intoxication aiguë ou chronique). Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montrés que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI) par kg de poids deviennent létales pour l'homme. La CL₅₀ chez les souris est de 32 mg/kg, et est de 11 mg/kg chez le lapin (Ming-Ho, 2004).

Le principal mécanisme de défense de l'organisme vis-à-vis des effets de Cr(VI) est la réduction de celui-ci en Cr(III). Dans ces conditions, des doses élevées de Cr(VI) sont nécessaires pour saturer les capacités de réduction de l'estomac, induisant ainsi des effets toxicologiques significatifs.

Tableau 18 : Effets toxiques du Cr chez l'homme (Pichard et al., 2005)

Modes d'absorption	Toxicologie aiguë	Toxicologie chronique	
		Effets	Effet cancérogène
Inhalation	--	- Asthme (effet sensibilisant). - Atrophie de la muqueuse nasale, ulcérations puis perforations (pour une exposition $\leq 2\mu\text{g Cr}^{6+}.\text{m}^{-3}$)	- Cancer du poumon - Cancers localisés dans la cavité nasale, le larynx ou l'estomac. - Cancers situés dans les os, l'estomac, la prostate, les organes génitaux, les reins, la vessie, le sang.
Ingestion	- Inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose. - Vertiges, sensation de soif, douleurs abdominales, diarrhées hémorragiques et dans les cas les plus sévères un coma et la mort. Syndrome hépato-rénal, coagulopathie sévère ou hémolyse intravasculaire. - Dose létale de chromates par voie orale : 50 à 70 mg.kg ⁻¹ de poids corporel.	Douleurs stomacales, crampes, ulcères gastroduodénaux, gastrites (pour une exposition à 4 $\mu\text{g de Cr}^{6+}.\text{m}^{-3}$ pendant 1 an.	--
Cutanée	--	Ulcérations ou dermatites (effet sensibilisant)	--

3.4.2. Phytotoxicité du chrome

Le Cr (VI) est un élément très toxique aussi bien pour la faune que pour la flore. Cette toxicité a notamment été démontrée à différentes étapes du stade de croissance et développement des plantes (Shanker et al. 2005). Le chrome est toxique pour la majorité des plantes à partir de 100 mg / kg de M.S. (Davies et al. 2002). Il engendre une diminution de croissance et de développement des végétaux et modifie la capacité de germination des graines (Peralta et al. 2001).

- Lors d'expérimentations sur colonies, Banks et al. (2006) ont pu mettre en évidence la présence de chrome au sein des tissus des plantes, et ont estimé que les plantes prélevaient seulement 1% du Cr disponible au sein des sols.

- Des concentrations en Cr à 0.5 mg/L en solution et 5 mg/kg dans le sol se sont révélées toxiques pour les plantes (Turner et Rust, 1971).

- Le développement racinaire s'avère plus profond dans le cas des sols dont la teneur en Cr est plus faible, suggérant une forte phytotoxicité du Cr (Banks et al. 2006).

- Les effets du chrome sur les plantes restent encore sujettes à de nombreuses interrogations, et notamment son accumulation par certaines espèces (Cary Kubota, 1990).

- Les espèces hyperaccumulatrices de Cr connues ne sont pas nombreuses : *Leersia hexandra Swartz* au sud de la Chine (Zhang Xue-Hong et al., 2006), *Dicoma nicolifera* (Peterson, 1975) et *Sutera fodina* au Zimbabwe (Baker et Brooks, 1989). Zayed et Terry (2003) notent que la quasi-totalité du Cr absorbé (>99%) reste dans les racines où il est rapidement réduit. Ce résultat confirme l'étude sur le haricot menée par Huffman et Allaway (1973) qui démontrent que 0.1% du Cr s'accumule dans la graine et 98% dans les racines.

- L'accumulation du Cr au sein des vacuoles des cellules racinaires pourrait expliquer son immobilisation dans les racines, et diminuer sa toxicité (Shanker et al., 2005). Etant donnée cette forte immobilisation dans les racines, les biologistes envisagent une réduction rapide du Cr(VI) au sein des cellules associé à la production de radicaux libres et le stockage du Cr(III) au sein des vacuoles (Shanker et al., 2005). Cervantes et al. (2001) ont mis en évidence que certaines bactéries avaient acquis une capacité de tolérance vis-à-vis de teneurs importantes en chromate grâce à des mécanismes de réduction et d'exsudation.

Les mécanismes moléculaires liés à ces symptômes sont encore mal connus mais il semble que deux voies puissent être distinguées (Sanita Di Toppi et Gabbrielli, 1999) :

- i) une toxicité liée aux ions métalliques capables d'interagir directement avec divers processus physiologiques (e.g. biosynthèse des tétrapyrroles)
- ii) une toxicité liée à la production des ERO pouvant elles-mêmes causer des dommages cellulaires, par le processus de lipoperoxydation et par altération du matériel génétique.

Chapitre **4**

***Artemisia herba alba* de la région
d'Ain Oussera**

4.1. Introduction

Artemisia Herba Alba (Armoise blanche) est une plante ligneuse basse et toujours verte, de la famille des Astéracées (Asteraceae), qui est la famille la plus large des plantes à fleurs. Elle comprend près de 13 000 espèces réparties en 1500 genres formant approximativement 10% de la flore du monde (Pottier G., 1981). C'est une plante essentiellement fourragère, très appréciée par le bétail comme pâturage d'hiver. En Afrique du nord, le genre *Artemisia* comporte douze espèces dont six sont endémiques. Les Taxons, qui forment généralement des steppes de grandes étendues, offrent un intérêt pastoral et thérapeutique (Ahmed, A. et al., 1990). Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides.

Elle présente une odeur caractéristique d'huile de thymol et un goût amer d'où son caractère astringent. Plusieurs noms sont attribués à l'armoise herbe blanche ; thym des steppes, absinthe du désert. En Afrique du nord et au Moyen orient, on l'appelle communément "Echiḥ". Le nom anglais Wormwood (attribué à toutes les armoises) fait allusion à son pouvoir vermifuge bénéfique pour l'homme et le bétail (Benjumea, D. et al., 2005). Elle pousse généralement en touffes de taille réduite allant de 30 à 50 cm de hauteur et fragmentée dans les zones accessibles aux troupeaux. Elle occupe une vaste répartition géographique couvrant en Algérie, environ 4 millions d'hectares (Le Houérou H. 1981).

Le dimorphisme saisonnier du feuillage d'*Artemisia herba alba* lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter les pertes d'eau (Ourcival, 1992). Grâce à son système racinaire très dense à la surface, *Artemisia herba alba* est capable de valoriser toute l'humidité superficielle occasionnée par les petites pluies (Le Floc'h, 1989). Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur (Floret et Pontannier, 1982) et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire (Ourcival, 1992).

Parties utilisées : Feuilles ; Fleurs ; Plante entière (certaine littérature)

Propriétés médicinales : Vermifuge ; Antiseptique ; Tonique ; Antispasmodique ; Digestif.



Figure 14. Photos d'*Artemisia Herba Alba*

4.2. Répartition géographique

Selon Zohary (1973) et Valles-Xirau (1987), l'aire de distribution d'*Artemisia Herba Alba* s'étend depuis l'Espagne jusqu'au Proche Orient, en passant par l'Afrique du Nord et l'Egypte ; elle est également présente en Iran et en Afghanistan. Les peuplements d'*Artemisia Herba Alba* couvrent une aire d'environ 10 millions d'hectares en Afrique du Nord. Il s'agit de la plante aromatique la plus répandue. *Artemisia herba alba* s'étend sur les hauts plateaux, et se développe sur les plateaux et dans les plaines. (Nabli M. A., 1989). Les peuplements les plus importants se rencontrent dans les zones bioclimatiques arides et semi arides. Ils poussent sur divers types de sols qui sont généralement riches en calcaire. « *Artemisia herba alba* fuit les points où l'eau de pluie s'accumule et stagne» (Fenardji F., et al. 1974).

4.3. Utilisations et intérêts socioéconomique

Les plantes de la famille des Astéracées, auquel appartient l'*Artemisia herba alba*, ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques par intérêt économique surtout pour leurs huiles essentielles. Les molécules identifiées sont les sesquiterpènes lactones, les coumarines et les hydrocarbures acétyléniques (Da Silva J. A., 2004). L'huile essentielle contenue dans les feuilles des *Artemisia* est connue pour ses propriétés régulatrices du cycle menstruel .

Artemisia Herba Alba est également d'un grand intérêt économique en Tunisie et au Maroc. Sa teneur en huiles essentielles varie de 1 à 1,5 % de matière sèche. Son essence est destinée à l'industrie de la cosmétologie et de la parfumerie. Deux pays se partagent le marché international pour cette huile : le Maroc et la Tunisie. Mais la grosse part revient au Maroc qui détient 90% du marché mondial. Neuf chémotypes ont été identifiés à l'intérieur de l'Aèces aromatiques au Maroc.

4.3.1. Intérêts pour les humains :

Artemisia herba alba est très utilisée comme aromatisant dans le thé et le café, et est aussi pour réparer les désordres gastriques (Benjumea D., 2005). C'est une plante médicinale bien connue dans la médecine populaire pour ses activités biologiques antidiabétique grâce à son activité hypoglycémiante (Ahmed, A. et al., 1990). Ses extraits aqueux présentent un caractère vermifuge, qui lui permet une activité antimicrobienne, antifongiques, antioxydante, antigénotoxique, antispasmodique et anti-inflammatoire (Yashphe et al., 1987). L'extrait aqueux d'*Artemisia herba alba* s'est avéré très actif lorsqu'il est utilisé comme anti-venin du scorpion et de serpent chez l'homme. (Sallal et Alkofahi, 1996).

4.3.2. Intérêts pour le bétail

Depuis longtemps, l'*Artemisia herba-alba* a été reconnue par les populations pastorales et nomades pour sa bonne valeur fourragère et ses vertus purgatives ayant des propriétés antiseptiques, vermifuges et antispasmodiques. Au Maghreb, l'*Artemisia herba-alba* constitue un fourrage particulièrement intéressant, on l'utilise notamment comme vermifuge chez les ovins. Cette plante est très appréciée par le bétail comme pâturage d'hiver, ce qui indique qu'elle est moins appréciée par les animaux pendant le reste de la saison de fleuraison.

4.3.3. Intérêts pour la pharmacopée

Les vertus purgatives d'*Artemisia herba-alba* a été reconnue par les populations pastorales et nomades. On l'utilise notamment comme vermifuge chez les ovins (Nabli M. 1989). L'infusion de l'armoise est assez employée par les bédouins du Néguev (Palestine) pour soulager les maux gastro-intestinaux (Friedman et coll. 1986). *Artemisia herba alba* est aussi utilisée en Tunisie pour les maladies du tractus digestif et le traitement antidiabétique (Alshamaony et al., 1994).

4.4. Description botanique, biologique et écologique.

4.4.1. Description botanique

Artemisia herba-alba Asso, est une espèce de la famille des Astéracées. Sa taxonomie botanique est comme suit (Ourcival, 1992 ; Oppenheimer, 1961):

- **Règne** : Plantae
- **Division** : Magnoliophyta
- **Classe** : Magnoliopsida
- **Ordre** : Gampanulatae.

- **Famille** : Asteraceae.
- **Sous famille** : Asteroideae.
- **Genre** : Artemisia.
- **Espèce** : Herba-alba.

Artemisia herba alba est une plante vivace herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 à 50 cm, en forme de buissons, et toujours verte (Quezel & santa, 1962). Les tiges tomenteuses sont dressées et ligneuses à base, portant des petites feuilles hermaphrodites, sessiles, pubescentes à aspect argenté, et sont caractérisées par une forte odeur aromatique. Les fleurs jaunâtres réunies en capitules sont groupées en grappes, à capitules très petites et ovoïdes (Baba Aissa, 2000, Pottier G., 1981). *Artemisia herba alba* possède un modèle de croissance standard caractérisé par des performances végétatives moyennes (Ferchichi A et al., 2004). Ce type de modèle présente un cycle annuel typique de l'armoise blanche aux zones arides et semi arides décrit comme suit :

- une période de débourrement automnal ;
- une période de repos hivernal ;
- une période de végétation active printanière ;
- l'apparition des bourgeons floraux au mois de mai ;
- un optimum de fructification au mois de décembre ;
- un maximum de dissémination à la mi-février.

Ce cycle annuel moyen a été décrit par plusieurs travaux (Nabli, 1982 ; Chaieb , 1989 ; Neffati, 1994 ; Ferchichi, 1997).

4.4.2. Description biologique

Artemisia herba alba est une plante aromatique et thérapeutique herbacée largement distribué dans les régions semi-arides d'Algérie, et a un rôle important dans la restauration des écosystèmes dégradés (Haouari M. et Ferchichi A. 2008). Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau (Ourcival J. 1992). Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l'*Artemisia herba alba* est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies (Lefloc'he. 1989). Elle est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur [8] et peut profiter des fractures de la croûte pour atteindre les

poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire (Floret C. et Pontannier R.1982). La tige principale des plantes âgées se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres, et peut mourir sans provoquer la mort de toute la plante (Evenari M. et al. 1980). La floraison débute généralement au mois de février, et s'accomplit à la fin de l'été. Lors des années pluvieuses et dans les sols qui lui conviennent (Nabli M., 1989).

La division de la touffe en sous individus autonomes pour l'alimentation hydrique, lui permet de supporter la mort d'une partie de la touffe sans que l'individu disparaisse (Ourcival, 1992). Evenari et al. (1976), ont rapporté que chez les individus âgés d'*Artemisia herba alba*, la tige principale se divise en «branches» physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière. Waisel et al. (1972) ont démontré que chez *Artemisia herba alba*, le transport de l'eau des racines aux tiges se fait selon un modèle dit «d'ascension sectorielle en détour» : L'eau prélevée par une racine est véhiculée jusqu'à une tige (et une seule) qui n'est pas forcément au dessus de la racine correspondante.

D'après Aidoud (1989), la phytomasse d'une steppe d'*Artemisia herba alba*, en bon état de conservation, est de l'ordre de 900 à 1100 Kg/ha. L'efficacité biotique est d'après Aidoud (1988), de 0,24 à 0,85. D'après Nedjraoui et Bechet (1982), la valeur énergétique d'*Artemisia herba alba* est très faible en hiver (0,2 à 0,4 UF/Kg MS), et augmente rapidement au printemps (0,92 UF/Kg MS), pour diminuer de nouveau en été (0,6 UF/Kg MS). En automne les pluies de septembre, provoquent une nouvelle période de croissance et la valeur énergétique augmente de nouveau (0,8 UF/Kg MS).

4.4.3. Aspect écologique :

Artemisia herba alba est très commune dans les endroits incultes et les terrains destinés au pâturage en association avec l'alfa et d'autres plantes steppiques. Elle présente une plasticité relativement grande (Aidoud ,1988), et existe dans des bioclimats allant du semi-aride jusqu'au saharien de pluviosité annuelle moyenne 20 - 600 mm, de l'étage semi-aride supérieur à l'étage saharien inférieur de l'intervalle bioclimatique d'Emberger (Le Houerou, 1969 ; Aidoud, 1988).

Présente aussi au sud sur des sols bruns steppiques de texture moyenne et en extrême sud sur des sols sableux. L'*Artemisia herba alba* montre une adaptation très poussée vis-à-vis du milieu et en particulier la sécheresse du climat. La réduction de

la taille des feuilles et par voie de conséquences, la diminution de la surface transpirante constitue l'une des adaptations morphologiques les plus efficaces chez les espèces végétales des régions arides et désertiques (Evenari et al., 1971). Son système racinaire s'adapte aisément avec les conditions climatiques variables selon la pluviosité de la région, résiste à la sécheresse, et supporte la salinité élevée (Oppeneimer, 1961).

4.5. Composition chimique

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a révélé la présence de certains constituants parmi les plus abondants dans différents huiles essentielles d'*Artemisia herba alba* tels que l'alpha-thujone, la bêta-thujone, et le camphre (Flamini et al., 2002). Les huiles essentielles de l'armoise blanche sont très demandés sur le marché international. Se basant sur les constituants majeurs de l'huile essentielle, on a noté, la présence chez cette espèce de la β -thujone avec une teneur de 73%. Plus récemment des études plus poussées ont été réservées à l'*Artemisia herba alba* du Maroc. En 1980, quatre Chemotypes ont été mis en évidence :

- Chemotype1 : α -thujone (la teneur en α -thujone peut atteindre 74%).
- Chemotype2 : β -thujone (la teneur en β -thujone peut atteindre 84%).
- Chemotype3 : camphre (ce taux peut atteindre 70%).

Le taux de cellulose élevé (de 17 à 33 %) et la matière sèche (MS) qui apporte entre 6 et 11 % de matière protéique, et le taux de bêta carotène entre 1,3 et 7 mg/kg selon les saisons font que *Artemisia herba alba* est un fourrage très appréciée par le bétail (L. Bezza et al. 2010).

Chapitre **5**

Translocation et distribution du Cr dans Artemisia herba alba

5.1. Introduction

Les ETM n'ont pas tous des fonctions connues à ce jour dans le métabolisme des plantes, mais certains restent considérés comme des poisons cellulaires pour lesquels les doses admissibles sont très faibles. Parmi les plus toxiques : Hg, Cr, Ni, Pb et Cd (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

L'exposition des plantes aux ETM se fait de deux façons : par les parties aériennes (à partir de particules en suspension dans l'air ou de composés dissous dans l'eau de pluie ou d'arrosage) et par les parties souterraines (racines). Des végétaux d'espèces différentes, cultivés dans les mêmes conditions, n'absorbent pas les mêmes quantités d'ETM, et ne les stockent pas dans les mêmes organes. Il semble qu'en général, les légumes contiennent plus d'ETM que les plantes monocotylédones (Bourrelier P. et Berthelin J. 1998).

La contamination par voie aérienne est généralement faible, sauf lorsque les retombées atmosphériques sont importantes, comme à proximité des industries métallurgiques ou à proximité d'axes routiers (résidus de combustion des carburants) par exemple. Les ETM peuvent alors être prélevés par le système foliaire et peuvent pénétrer dans la plante à travers les stomates ou la cuticule des feuilles (Greger, 2004). Cependant, la majeure partie des cations métalliques prélevés par la plante de cette manière reste stockée dans la cuticule ou dans les parois cellulaires sous forme insoluble et ne migre que très peu dans les autres parties de la plante (Bargagli, 1998).

Le passage des cations serait inversement proportionnel à la taille du cation hydraté (Ferrandon et Chamel, 1989) ; ainsi le Cd et le Zn pénétreraient plus à l'intérieur des feuilles que le Pb (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

5.2. Notion de stress chez les végétaux

Un stress est l'ensemble des contraintes physiologique et psychologiques provoquées par des agressions extérieures : sécheresse, température (froid ou chaleur), pollution... Le stress des végétaux désigne toute condition externe qui affecte la croissance, le développement ou la productivité d'une plante (Ramade, 2003). Deux types de stress se manifestent : Les stress biotiques (causés par d'autres organismes) et les stress abiotiques (se présentant à chaque fois qu'il y a un excès ou un déficit dans l'environnement physique ou chimique de la plante). Le stress aussi bien biotique qu'abiotique, peut réduire la productivité des plantes de 65% à plus de 87%. Un stress est reconnu par une plante quand il est perçu au niveau cellulaire puis transmis à la

plante entière. Le changement dans l'expression des gènes qui s'ensuit modifie la croissance et le développement, et influence les capacités reproductives de la plante. Ces stress biotiques et abiotiques peuvent induire un dysfonctionnement cellulaire allant jusqu'à la mort des cellules.

5.2.1. Le stress biotique

Ils sont nombreux et ont pour origine les virus, les organismes phytophages et les pathogènes. Afin d'y faire face, la plante met en place un système de défense qui fait intervenir une chaîne de réactions. Les protéines végétales défensives produites font office de rempart contre les agents nuisibles (Shilpi & Narendra, 2005).

5.2.2. Le stress abiotique

Les conditions environnementales qui peuvent causer un stress abiotique sont : les inondations, la sécheresse, les basses ou hautes températures, la salinité excessive des sols ou des eaux, la présence d'un minéral inadéquat dans le sol, cas des ETM, l'excès de lumière qui stimule la photo inhibition, le cas de faible éclaircissement, les radiations UV, les composés phytotoxiques comme l'ozone qui est un haut réacteur oxydant, la pollution de l'air, les produits oxydés formés à partir des réactions de pesticides. La sécheresse, le froid et la salinité sont les stress les plus fréquents et les plus étudiés. Ils peuvent imposer aux plantes des modifications métaboliques, physiologiques et phénologiques.

5.3. Mécanismes d'absorption des métaux par les végétaux.

5.3.1. Absorption foliaire

Actuellement, le passage des ETM par la voie foliaire est encore mal connu et son importance reste controversée.

5.3.2. Absorption racinaire

La voie principale d'absorption des métaux se fait d'abord par simple diffusion dans l'apoplaste du cortex racinaire et de l'endoderme (voie apoplastique), une partie peut être transférée à l'intérieur des cellules (voie symplasmique), une autre peut être transportée plus loin dans l'apoplasme (voie apoplasmique) ou se fixer à certains composants des parois cellulaires (Barber, 1995).

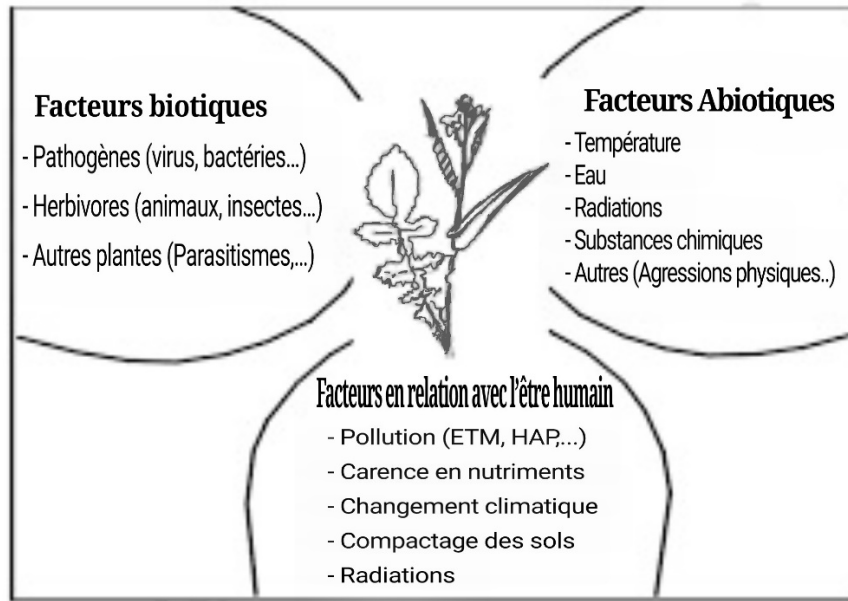


Figure 15 : Les facteurs biotiques, abiotiques et humains en relation avec le stress relié aux réactions des plantes terrestres (Lichtenthler et al, et Bloem et al. 2011).

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. Cependant, une partie des ions peut être adsorbés par les charges négatives de surface de l'acide polygalacturonique des pectines, qui agissent comme des échangeurs d'ions (Briat et Lebrun, 1999).

Puis au niveau de l'endoderme, le transport peut devenir actif au niveau de la membrane plasmique des cellules de la bande de Caspary (voie symplastique), autorisant cette fois un transfert contre le gradient de concentration. Cependant, les mécanismes exacts de l'absorption sont encore mal connus, en particulier pour certains éléments comme le Cu (Greger, 1999 ; Chaignon, 2001), et différent selon l'espèce métallique. On considère de nos jours que le plomb et le nickel sont absorbés passivement via certaines protéines de type porine, alors que le zinc et le cuivre sont absorbés activement par une protéine de transport sélective, nécessitant de l'énergie (Kabata-Pendias, 2001).

5.3.3. Translocation des ETM dans les végétaux

C'est le transport des éléments dans le xylème de la plante vers les parties aériennes, après leur absorption. Cela nécessite parfois 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 chélatées par un acide polyamino-polycarboxylique 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).

5.3.4. Accumulation des ETM dans la plante.

Certaines plantes accumulent des quantités inhabituelles d'éléments métalliques ; 100 mg/kg de matière sèche pour le Cd, 1000 mg/kg pour le Ni, le Cu, le Co ainsi que 10 000 mg/kg pour le Zn et le Mn. Ces espèces sont alors qualifiées de plante «hyperaccumulatrices» (e.g. *Alyssumbertolonii*, *Sebertiaacuminata*, *Silenecobalticola*, *Thlaspi caerulescens*, *Brassicinapus*, *Pterisvittata*) (Brooks, 1998). Ainsi, plus de 400 espèces hyperaccumulatrices sont recensées, dont plus de 300 pour le nickel et seulement une pour le cadmium. A part une possible résistance à la sécheresse et aux herbivores (Boyd, 1998), il est encore impossible d'attribuer ce phénomène à un avantage sélectif quelconque. Dans la cellule, les métaux ayant pénétré dans le cytoplasme sont pris en charge par diverses molécules afin de les stocker ou d'éviter tout dommage cellulaire.

Une plante est dite hyperaccumulatrice à partir d'une concentration dépendant du métal : plus de 1 000 mg/g de matière sèche dans les feuilles pour le nickel, plus de 10 000 mg/g pour le zinc. Pour évaluer cette hyperaccumulation, on utilise le coefficient de transfert (C_t) défini par :

$$C_t = \frac{[\text{Métal dans la plante}]}{[\text{Métal dans le sol}]} \quad (6)$$

Plus ce coefficient est élevé plus l'accumulation des métaux est importante.

De par son aptitude à tolérer et accumuler les ETM, la flore métallicole représente une ressource biologique remarquable, à la fois scientifiquement intéressante et précieuse

pour de nombreuses applications biotechnologiques. (Whiting et al. 2004) évoquent même le matériel génétique qui pourrait être utilisé dans la décontamination et la restauration écologique de sites contaminés par les ETM.

La tolérance d'une plante aux ETM est sa « capacité à survivre et se reproduire sur des sols toxiques ou défavorables à la plupart des organismes en raison d'une contamination métallique » (Turner R., 1969).

Une grande diversité de comportements vis-à-vis des métaux existe dans la flore associée aux sites métallifères, dite flore métallicole. En comparant les concentrations en métal des parties aériennes et des parties racinaires on met en évidence deux grandes stratégies de tolérance des plantes aux ETM : l'exclusion des métaux des parties aériennes ou, au contraire, l'accumulation des métaux dans les feuilles (Baker A. and Walker P., 1990).

5.4. Réponses de la plante aux stress de la pollution au chrome

Certains ETM en faibles concentrations sont essentiels aux organismes vivants. Mais à fortes concentrations, ils agissent comme un facteur de stress qui entraîne une modification de la réaction physiologique. Après absorption des ETM à travers le cortex racinaire, ils migrent vers les parois cellulaires à travers les pores des microfibrilles de cellulose, hémicelluloses, pectines et glycoprotéines associées. Les caractéristiques propres à chaque plante conditionnent le niveau de toxicité du polluant (Ramel et al., 2009). Chaque plante présente des réponses différentes qui se traduisent en tolérance, résistance, développement et croissance dans un milieu pollué. La réponse dépend alors de l'espèce végétale et aussi de la nature du polluant.

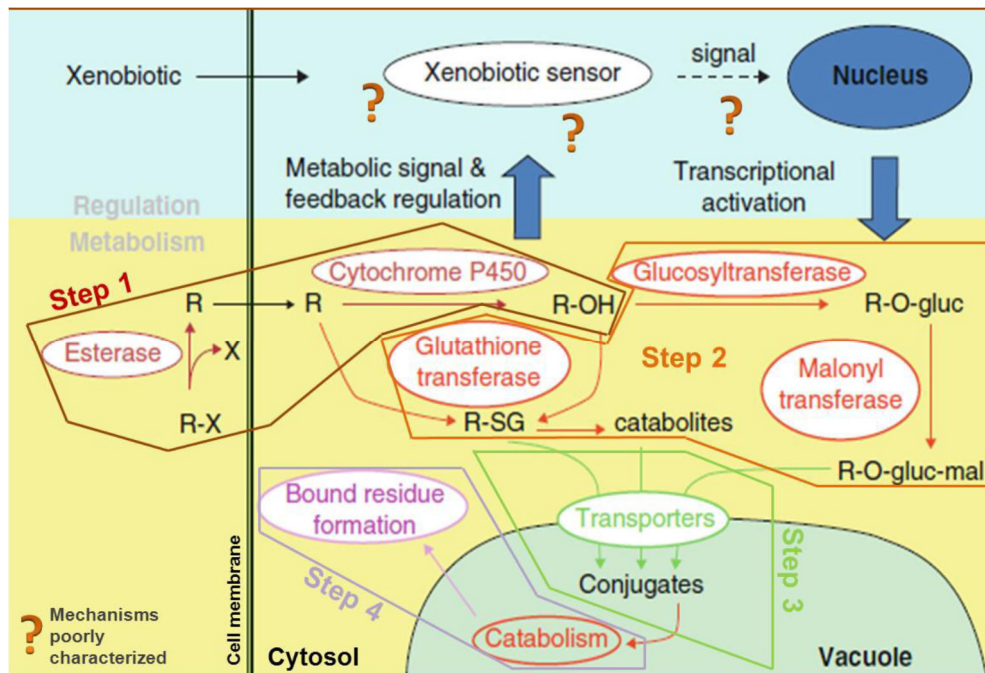


Figure 16. Mécanismes de défense des plantes contre les polluants (d'après Edwards et al., 2011)

[R-X : polluant, R-OH : polluant après oxydation ou hydroxylation, R-SG : conjugaison au glutathion, R-O-gluc : conjugaison à des résidus glycosyl, R-O-gluc-mal : estérification (acide malonique)]

Les mécanismes de défense de la plante contre les polluants se fait en quatre phases comme montré dans la figure 16 :

Phase 1 : Action de l'estérase et du cytochrome qui modifient la structure chimique, l'activité et la mobilité du polluant, réduisant généralement sa toxicité. (Coleman et al., 1997).

Phase 2 : permet une désactivation des polluants dans le cytosol, par liaison covalente à des composés endogènes hydrophiles tels que le glutathion (GSH) et des résidus glycosyl.

Phase 3 : Les conjugués et catabolites obtenus sont ensuite activement éliminés du cytosol par l'action de transporteurs ATP-dépendants et accumulés dans la vacuole.

Phase 4 : les polluants peuvent rester dans la vacuole et subir une transformation supplémentaire, et/ou être exportés hors de la cellule pour être incorporés dans la paroi cellulaire, formant ainsi des résidus liés inactifs et insolubles (Ramel et al., 2007, 2012).

5.4.1. Cas de la réponse dépendant de la plante :

Après pénétration du polluant dans la plante par l'intermédiaire des stomates, le polluant entraîne :

- un stress de type oxydatif (production de radicaux hydroxyles et d'espèces oxygénées réactives),
- un stress spécifique lié aux caractéristiques du polluant (perturbation du métabolisme du calcium dans le cas d'une pollution fluorhydrique (HF), perturbation de l'équilibre oxydoréduction des cellules dans le cas d'une pollution aux oxydes de soufre (SO₂).

Face à ces stress, la stratégie classique de défense de la plante consistera, pour limiter l'absorption du polluant d'un côté et pour augmenter la tolérance à celui-ci de l'autre, à mettre en œuvre des processus physiques (fermeture des stomates, chutes de feuilles...) et d'autre part, des facteurs chimiques et biochimiques (fabrication de précipités insolubles, détoxification par émissions de formes réduites par les feuilles, dégradations enzymatiques, rôles des systèmes antioxydants...).

Lors de l'installation d'un stress pollution, si un pool de processus de défense existe déjà dans la plante, celle-ci va plus ou moins rapidement mettre en place un nouvel ensemble de processus. C'est de la conjugaison entre le pool de processus déjà présent et le pool de ceux que la plante est capable de mettre en route. Cela va expliquer par la suite que, pour chaque polluant, il existe une échelle spécifique de sensibilité des plantes, et c'est suite à l'agression que dépendra la résistance de la plante au polluant.

Lors de faibles pollutions et/ou lorsque les systèmes de défense de la plante sont suffisants pour limiter l'impact physiologique d'un polluant, cette résistance va tout de même avoir un coût physiologique, qui va se caractériser par des diminutions de taille, des baisses de rendement. On parle alors de « dégâts invisibles ».

Lors de fortes pollutions et/ou lorsque les systèmes de défense de la plante ne sont pas suffisants, des dommages irréversibles avec des morts cellulaires apparaissent (les nécroses foliaires entre autres). Mais la plante est un système biologique sensible aux facteurs abiotiques (température, humidité, lumière) et aux facteurs biotiques (âge, maladies, génotypes) de son environnement, qui vont avoir des répercussions positives ou négatives sur sa réponse à la pollution atmosphérique.

5.4.2. Cas de la réponse dépendant du polluant :

De par leurs compositions chimiques propres, les polluants sont plus ou moins phytotoxiques, et à concentrations égales dans l'environnement. En plus de la phytotoxicité du polluant, la réponse des plantes à celui-ci va dépendre de la dose de polluant (concentration \times temps) reçue. Mais il faut tout de suite signaler qu'à doses de polluant égales, celles-ci auront d'autant plus d'impact sur la plante qu'elles seront appliquées sur un temps court. On explique généralement cet effet pic, par le fait que, sur de courtes périodes, la plante n'a pas le temps de mettre en route ses systèmes de défense (Garcia-Brugger et al., 2006).

Les réactions de défense intéressent l'ensemble des organes de la plante, qu'elle soit sensible ou résistante, avec des niveaux d'efficacité variables selon son âge et son état physiologique. Leur induction se traduit, entre autres, par le renforcement de la paroi cellulaire, l'obstruction des vaisseaux et la synthèse de molécules antimicrobiennes. Dans tous les cas, l'activation de ces réponses résulte d'un phénomène de reconnaissance (Garcia-Brugger et al., 2006).

5.4.3. Stratégies de réponses des plantes

Les éventualités possibles d'adaptations développés par les plantes face à ce stress abiotique de pollution sont :

- **Stratégie d'exclusion ou d'évitement** : Certaines plantes se protègent du stress par refoulement ou limitation de l'absorption des ETM, par production de molécules répulsives (Shanker et al., 2005).
- **Stratégie de tolérance ou de résistance** : dans ce cas, l'absorption n'est pas limitée mais il y a complexation ou précipitation des métaux sous une forme non phytotoxique qui permet de limiter l'impact (Shanker et al., 2005).
- **Stratégie d'hyperaccumulation** : Certaines plantes spécifiques (Plantes hyperaccumulatrices) absorbent et séquestrent les ETM en quantités élevées dans ses différentes parties aériennes.

La figure 17 ci-dessous, montre qu'il n'y a que trois types de réponses des plantes se développant dans un milieu contenant des ETM. Au-delà d'une certaine concentration, les mécanismes de contrôle sont déréglés provoquant un flux de métaux qui entre dans le végétal et entraîne son dépérissement.

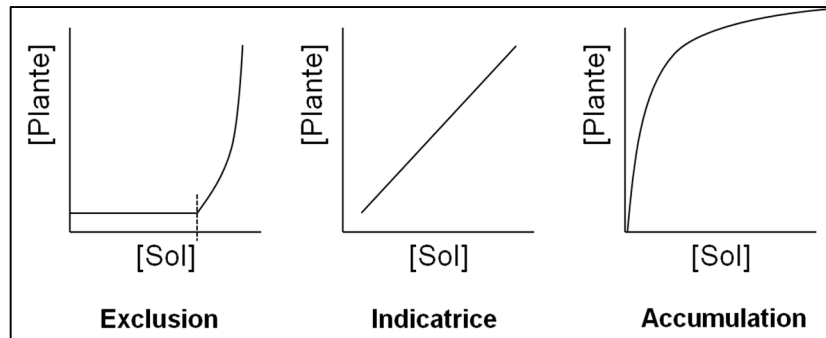


Figure 17 : Réponses des plantes sous stress abiotique de pollution, Suite à une augmentation des concentrations en métal dans le sol (Baker, 1981).

En abscisses : Concentrations des ETM dans le sol.

En ordonnées : Concentration des ETM dans la plante.

1. **L'exclusion** : La première stratégie est un prélèvement faible des ETM. La plante contrôlerait leur non-absorption au niveau de la racine. Il existe une valeur maximale de tolérance au-delà de laquelle le végétal meurt.
2. **Indicatrice** : La seconde est un prélèvement proportionnel à la quantité en métaux présents dans le sol. La plante est alors qualifiée d'indicatrice puisqu'elle reflète les quantités présentes dans celui-ci.
3. **Accumulation** : La dernière stratégie est l'hyperaccumulation des métaux dans les parties aériennes de la plante. Les mécanismes d'absorption sont actifs.

5.5. Notions de résistance des plantes aux stress de pollution

Un stress est toute pression dominante exercée par un paramètre, perturbant le fonctionnement habituel de la plante. En revanche, la réponse du végétal dépend de certains paramètres environnementaux, tels que : le type de contrainte, son intensité, sa durée et caractéristiques génétiques : espèce et génotype (Hopkins, 2003). La croissance des végétaux est affectée à tout instant par une multitude de stress environnementaux. Les plantes mettent en place des mécanismes qui leur sont propres pour percevoir et répondre à toute forme de stress environnementaux qu'elle soit : La pollution, la déshydratation, la salinité du milieu, les basses températures, la chaleur, les stress mécaniques comme le toucher ou le vent, les blessures ou encore les infections provoquées par des espèces qui leur sont pathogènes. Tous ces stress environnementaux sont donc perçus par la plante comme des stimuli qui, par un phénomène de transduction du signal au sein de la cellule végétale, vont à leur tour

induire tout un ensemble de réponses biochimiques, moléculaires ou physiologiques (Tafforeau, 2002).

Parmi les mécanismes de résistance et de tolérance que développent les plantes aux stress environnementaux, des stratégies adaptatives qui varient en fonction de l'espèce et des conditions du milieu (Esquive, évitement et tolérance) (Turner, 1986). Cette résistance peut être définie, du point de vue physiologique, par sa capacité à survivre et à s'accroître (Madhava Rao et al., 2006). La résistance globale d'une plante au stress abiotique apparaît comme le résultat de nombreuses modifications physiologiques, biochimiques et moléculaires qui interagissent pour permettre le maintien de la croissance, du développement et de production (Hsissou, 1994). Les plantes capables de s'adapter à des fortes concentrations en métaux lourds et les absorbés, sont utilisées en dépollution des sols : Il s'agit de phénomènes de phytoremédiation.

Partie 2

Matériel et méthodes

1. Présentation de la région d'étude.

La région d'étude est de nature aride à semi-aride, localisée au centre de la steppe algérienne dans la wilaya de Djelfa, limitée au nord par l'Atlas tellien, au sud par l'Atlas saharien et au sud Est par une zone présaharienne. Toute la bande steppique s'étend sur une longueur d'environ 1000 km de la frontière tunisienne à la frontière marocaine, et sur une largeur irrégulière allant de 300 km à l'ouest à 150 km à l'est. Son altitude varie de 400 à 1200 m, d'où l'appellation de Hauts plateaux que l'on donne aussi à cette région.

Elle occupe 20 millions d'hectares sur un total de 42 millions d'hectares de steppe pour l'ensemble du Maghreb. Les étages bioclimatiques de cette région s'étalent du semi-aride inférieur frais au per aride supérieur frais (Duke J., 1992). La figure 21 suivante montre clairement la délimitation des steppes algériennes.



Figure 18. Situation géographique de la zone d'étude (M. Benslimane, et al. 2008).

La wilaya de Djelfa fait partie de la région des hauts plateaux, elle se situe entre 2° et 5° de longitude Est et entre 33° et 35° de latitude Nord. Elle s'étend sur une superficie totale de 32.280,41 Km² représentant 1.36 % de la superficie totale du pays. Elle est caractérisée par le point culminant qui se situe à l'Est de la wilaya avec une altitude de 1613 m et le point le plus bas, à l'extrême sud, avec une altitude de 150 m (Ouanouki B., 2012)

1.1. Typologie du sol de la région d'étude

Selon Abdelhafidi (2005), la pédologie de la région d'étude présente une répartition hétérogène des sols. On y trouve trois catégories de sols : La classe des sols calcimagnésiques, la classe des sols isohumiques et la classe des sols peu évolués.

- a. Classe des sols calcimagnésiques : D'après ANRH (2010) c'est la classe la plus dominante, elle se caractérise par une profondeur qui n'excède pas les 60 cm, elle est limitée par une dalle calcaire ou croûte calcaire, son complexe absorbant est très saturé. Ces types de sols sont le siège d'activité céréalière et de pâturage.
- b. Classe des sols isohumiques : En se basant sur le travail de Nedjimi (2006), on rencontre généralement sur ces sols des nappes alfatières.
- c. Classe des sols peu évolués : Au niveau du quaternaire récent en bordure des oueds, sur ces sols on pratique des maraîchages en abondance profitant de la ressources hydrique des nappes superficielles (Deramchi, 1995).

1.2. Climatologie de la zone d'étude

Le climat de cette région est de type aride à semi-aride, se caractérise par une faible pluviométrie (100 à 450 mm par an) et de fortes amplitudes thermiques. Cette pluviométrie est non seulement faible mais irrégulière. Elle présente des variations spatio-temporelles très importantes et les précipitations tombent souvent sous forme de pluies violentes (averses). Une saison estivale sèche et chaude alterne avec une saison hivernale pluvieuse et fraîche, sinon froide (voir les diagrammes ombrothermiques de Bagnouls et Gausson (1953).

Le climat dominant à Ain Oussera est caractérisé de pluies faibles durant toute l'année. La classification de Köppen-Geiger est de type BSK. La température annuelle moyenne est de 15.3°C. La moyenne de précipitations annuelles est de 276 mm.

1.2.1. Température

Le mois d'Août est le plus chaud de l'année avec une température moyenne de 24.1 °C. Le mois de Janvier étant le plus froid de l'année, avec une température moyenne de 7.7 °C.

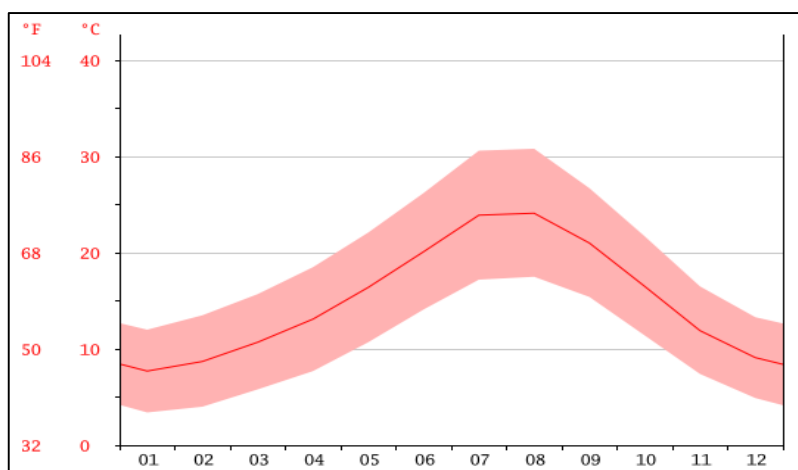


Figure 19. Courbe de température de la région d'Ain Oussera.

1.2.2. Précipitations

Les précipitations moyennes les plus faibles sont enregistrées en Juillet avec 4 mm seulement. Avec une moyenne de 36 mm, c'est le mois de Mai qui enregistre le plus haut taux de précipitations. La différence de précipitations entre le mois le plus sec et le mois le plus humide est de 32 mm. La différence entre la température la plus basse et la plus élevée de l'année, la différence est de 16.4 °C.

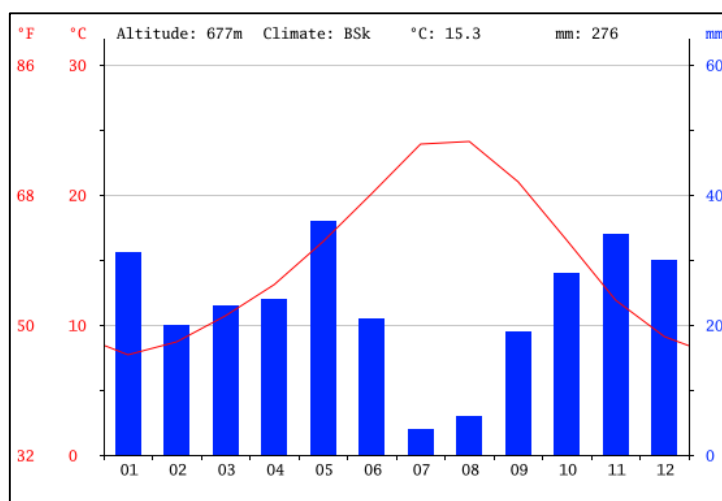


Figure 20. Courbe de précipitation de la région d'Ain Oussera.

Le régime pluviométrique saisonnier est variable selon toute région. La variation de la pluviométrie moyenne annuelle de Djelfa et d'Ain Oussera est donnée comme suit :

Tableau 19. Variation de la pluviométrie moyenne annuelle de la région.

	Seltzer 1913 – 1938	Dubief 1926 – 1950	ONM 1971 – 2001
Ain Oussera	250	277	192
Djelfa	308	329	328

(Source : BNEDER, 2006)

Tableau 20. Les régimes pluviométriques saisonniers exprimés en mm (1971 – 2001).

	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Type
Ain Oussera	55,17	45,08	68,53	24,09	PAHE
Djelfa	91,9	94	97	77,3	PAHE

(Source : BNEDER, 2006)

Les données du tableau fournies par les principales études effectuées pour la région d'Ain Oussera et de Djelfa depuis 1913 jusqu'à 2001 montrent des variations de précipitations annuelles avec une succession d'années et de périodes sèches et humides.

1.3. Autres éléments climatiques

Tableau 21 : Eléments climatiques enregistrés dans la station de Djelfa (ONM, 1993-2013).

Mois	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Moy.
Vent (m/s)	4,1	4,0	4,2	4,7	4,2	3,6	3,4	3,1	3,1	3,3	3,7	4,4	3,9
Direction	SW	SW	SW	N	N	SW	NW	SW	N	SW	SW	N	SW
Evaporation (mm)	52	65	104	130	175	229	290	266	165	112	68	49	142
Gelée, (j/mois)	12	11	4	1	0	0	0	0	0	0	4	10	/
Neige (j/mois)	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	/
Pluie (jours)	8	7	7	6	6	5	4	5	7	7	7	8	/
Humidité (%)	77	71	64	59	52	42	34	38	54	63	73	79	59

2. Choix du site et échantillonnage

L'expérimentation a été conduite dans une ferme gardée située à environ 5 km de la sortie sud de la ville d'Ain Oussera dans la wilaya de Djelfa. Une parcelle de 20 m² a été réservée à cet effet, choisi sur la base de disponibilité et l'abondance des jeunes plantes de l'espèce *Artemisia heba alba*. L'identification de l'espèce végétale a été assurée en collaboration avec les ingénieurs des services agricoles de la wilaya de Djelfa (DSA). Cette opération a été répétée sur une période de trois années consécutives : 2013 - 2015.

Les échantillons du sol ont été prélevés du lieu exact de la plante, et sur une profondeur allant jusqu'à 50 cm. Les préparations des échantillons et leurs analyses ont été effectués au laboratoire Sols et Environnement de l'Université de Lorraine à Nancy (France). Certains types d'analyses du sol ont été réalisés par le laboratoire ARRAS de l'INRA (Lille – France). Les essais d'adsorption ont été effectués au laboratoire de chimie du réacteur du centre de recherche nucléaire de Birine.

Après un séchage pendant plus de 48 heures à l'air libre du laboratoire, les échantillons ont été stockés dans des sacs (plante) et des boîtes (sol) fournis par le (LSE). Les plantes ont été échantillonnées séparément et rincées avec de l'eau de robinet, afin d'éviter toutes introductions d'impuretés. A chaque plante, trois échantillons sont constitués, correspondants aux racines, tiges et feuilles. Les tiges ailées sont découpées en fragments de 5 cm de long environ afin de faciliter le broyage.

3. Caractérisation physicochimique du sol

Les mesures du pH et de la conductivité électrique du sol ont été réalisées au laboratoire de chimie du réacteur du CRNB / COMENA. La texture et la CEC du sol ont été réalisées au laboratoire d'analyses des sols d'Arras en France. L'analyse élémentaire du sol par (ICP–AES) a été réalisée au laboratoire LSE de l'Université de Lorraine à Nancy en France.

3.1. Mesure du pH du sol

La valeur du pH détermine les comportements physiques, chimiques et biologiques du sol. Le meilleur compromis est obtenu, pour des sols neutres, peu acides ou peu basiques. Le pH permet également d'estimer la quantité d'ions H^+ présents dans le sol et le taux de saturation de la capacité d'échange cationique (C.E.C.). La mesure consiste en la mise en suspension de l'échantillon de sol dans l'eau en un rapport volumique de 1 : 5 dans de l'eau (pH de H_2O). La méthode utilisée est celle de la norme NF ISO 10390. La prise d'essai est d'environ 10 g d'échantillon séché à l'air et tamisé à 2 mm, à laquelle on ajoute 50 ml d'eau déionisée. Après agitation à l'aide d'un culbuteur pendant deux heures, et on laisse reposer pendant 24 h. On mesure ensuite le pH à l'aide d'un pH-mètre (modèle HACH Sension 1).

Tableau 22 : La gamme de pH des sols (Gauchers & Soltser, 1981).

pH	Désignation des sols
3 – 4,5	Extrêmement acides
4,5 – 5	Très fortement acides
5 – 5,5	Très acides
5,5 – 6	Acides
6 – 6,75	Faiblement acides
6,75 – 7,25	Neutres
7,25 – 8,5	Alcalins
> 8,5	Très alcalins

3.2. Mesure de la conductivité électrique du sol

La conductivité électrique des sols nous renseigne sur le degré de salinité du sol. L'échelle de Durand J. (tableau 24) a été utilisée pour indiquer la classe de salinité des sols sur un extrait de 1/5 et aussi son effet sur le rendement des cultures.

Tableau 23. Classement des sols par salinité selon l'échelle de Durand J.H. (1983).

Classes	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25 °C)	Qualité des	Effets sur le rendement
Classe I	0 à 500	Non salé	Négligeable
Classe II	500 à 1000	Légèrement salé	Diminution du rendement des cultures, très sensibles au sel.
Classe III	1000 à 2000	Salé	Diminution des rendements de la plupart des cultures.
Classe VI	2000 à 4000	Très sale	Seules les cultures résistantes donnent un rendement satisfaisant.
Classe V	Plus de 4000	Extrêmement salé	Seules quelques cultures donnent des rendements satisfaisant.

On procède par la mise de 10 g de terre fine dans un bécher de 100 ml, on rajoute 50 ml d'eau distillée (le rapport sol/eau = 1/5) et on met le bécher sous agitation pendant une demi-heure. Après repos de 5 mn, on mesure la conductivité électrique à l'aide d'un conductimètre (HACH Sension 5). La conductivité électrique est donnée par la formule suivante :

$$CE = \frac{\text{Valeur lue}}{0,9} [\text{mS}/\text{cm}] \quad (7)$$

3.3. Mesure de la capacité d'échange cationique

Un sol peut être caractérisé par sa capacité d'échange cationique (CEC) proportionnelle à la quantité de charges électriques portées par le complexe : plus la CEC est élevée, plus le sol absorbe et désorbe les cations mis à la disposition des racines. La capacité d'échanges cationiques dépend de la nature des argiles et de leur association avec les composés humiques. La méthode utilisée pour la détermination de la CEC du sol est celle de Metson (NF X 31 – 130) : cmol⁺ / kg. (Voir fiche descriptive en annexe).

3.4. Détermination de la texture du sol

L'analyse granulométrique du sol a été réalisée au laboratoire d'analyses des sols d'Arras en France. La méthode utilisée est basée sur sa détermination en cinq fractions sans décarbonatation, selon la norme NF X 31 – 107 : (g / kg).

3.5. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Les minéraux argileux et la matière organique du sol forment les constituants élémentaires les plus réactifs du sol. Ce rôle primordial contribue largement dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol. De ce fait, la connaissance précise de la minéralogie des argiles apporte nécessairement des données essentielles pour l'interprétation des résultats. C'est ce qui nous a amené à effectuer la caractérisation du sol d'étude par (DRX). Elle permet l'identification des phases minérales cristallisées majeures (analyse qualitative). Elle donne une information massique globale sur l'échantillon du sol. Les analyses par DRX ont été réalisées au Laboratoire LLM du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) qui dépend du Commissariat à l'Energie Atomique (COMENA).

L'équipement utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage de l'angle 2θ comprise entre 2 et 80°. Le pas de mesure 2θ est de 0,04° avec un temps d'accumulation d'une seconde par pas. La DRX consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non, en utilisant un rayonnement électromagnétique à cuivre. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau

cohérent qui pourra être détecté. L'échantillon que nous avons préparé pour la DRX a été attaqué par l'eau oxygénée afin d'éliminer toutes matières organiques contenues dans l'excipient. L'analyse nécessite une faible quantité d'échantillon.

3.6. Analyse spectrométrique par Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)

Le même échantillon que nous avons utilisé pour la caractérisation DRX, est réutilisé pour l'analyse par IRFT. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une spectroscopie d'absorption permettant de détecter les vibrations caractéristiques (élongation, déformation et rotation) des liaisons chimiques des phases minérales.

Cette technique permet de faire une analyse qualitative des phases minérales présentes dans le sol. Les analyses par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse ont été réalisées au Laboratoire de chimie du réacteur du CRNB, avec un spectromètre IRFT en réflexion diffuse (Infracum FT-02, Alumex) équipé d'un logiciel (SPLUM 1.02). La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le mode en réflexion diffuse donne une information de surface et amplifie les bandes de faible intensité, ce qui permet de détecter des phases minérales présentes en faible quantité. Les analyses ont été effectuées sur des aliquotes d'une centaine de milligrammes de sol finement broyé (80 μm) et mélangées avec du KBr séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120 °C, puis pressées sous forme de pastille à 12,5 t / cm^2 pendant quelques secondes, afin de les étaler et de mieux visualiser les composés de surface. La pastille a été préparée avec un mélange de 99.7 % massique de KBr et 0.3 % de l'échantillon à analyser.

4. Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol

Au cours de l'adsorption, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversibles. (Lian et Francis, 2016). Le mécanisme d'adsorption se fait par le transfert de masse des molécules de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant.

4.1 – La cinétique d'adsorption

L'étude cinétique donne des informations sur les mécanismes d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant solide est atteint

avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les modèles de la cinétique d'adsorption les plus utilisés sont (Gurses, 2006) :

- Modèle du pseudo premier ordre
- Modèle du pseudo second ordre

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat (le chrome trivalent et hexavalent) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques. Le protocole expérimental s'est déroulé comme suit :

Une solution de Cr (50 ml de volume et à 1 ppm de concentration) est mise en contact avec une masse de 0,5 g de l'échantillon du sol, à la température ambiante du laboratoire, variant entre 15 et 17 °C. Après réaction, la phase solide et la phase liquide sont séparées en utilisant un Kit de filtration avec membrane en cellulose Nitrates (Sartorius) de 0,45µm, et les filtrats sont immédiatement analysés par dosage du chrome. Les échantillons sont prélevés à plusieurs intervalles de temps, et il a été constaté qu'au bout de moins de vingt minutes la quantité de chrome retenu devient stable. A cet effet, le temps de contact pour les expériences suivantes a été fixé à vingt minutes.

4.2- Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des ions métalliques sur des substrats minéraux. Il constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité de ces ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (Benhammou et al., 2007). D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles (Selvaraju et al., 2009). De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (Xue et al.2009). Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organométalliques plus solubles (Ramos et al, 1994). Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du chrome a été effectuée pour les valeurs 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 12. L'ajustement est réalisé avec des solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. Le pH-mètre utilisé dans ce travail de marque CONSORT 835.

4.3 - Effet de la température

La température du sol dépend en premier lieu de la météorologie, et donc du climat, mais elle est également liée à l'activité biologique et influence rétroactivement la formation de complexes avec des ligands inorganiques, en modifiant l'activité de l'élément en solution (Weidong et al., 2009).

La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution-précipitation et co-précipitation, ainsi qu'un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du sol, ou le pH.

Dans ce travail, l'influence de la température du milieu sur le taux de rétention du chrome a été étudiée pour différentes valeurs à savoir : 5, 10, 30, 40 et 60°C, en maintenant les mêmes autres conditions de travail sus citées.

4.4 - Effet de la concentration initiale

En maintenant les mêmes conditions opératoires de travail sus mentionnées et le pH optimal déterminé précédemment, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale en utilisant six différentes valeurs à savoir : 0,1 ; 0,5 ; 5 ; 20 ; 100 ; et 1000 mg/l. Les concentrations des solutions préparées ont été vérifiées par colorimétrie (HACH 880).

4.5 - Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption. Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées dans les différentes études d'adsorption :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich permet une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

Afin de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Chrome par le sol, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, le plus utilisé dans les études d'adsorption rencontrés dans la bibliographie (Yasar et al., 2009).

5. Dosage du chrome dans les sols et les végétaux par ICP-AES

Cette méthode d'analyse (Spectrométrie d'émission atomique en plasma couplé d'Argon (ICP/AES) nous permet de doser les éléments majeurs et traces dans des solutions aqueuses, notamment divers extraits d'échantillons pouvant provenir de la contamination élémentaire éventuelle.

L'équipement analytique disponible au laboratoire LSE (Thermo Fischer ICAP 6300 Duo) permet le dosage simultané de plusieurs éléments chimiques en solution. Le principe de l'analyse repose sur l'introduction d'un échantillon dans un plasma d'argon afin d'analyser la lumière émise par l'excitation des atomes contenu dans celui-ci. C'est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative. La méthode s'applique aux solutions aqueuses filtrés à au moins 0,45 μ m et ne comportant aucun précipité. Les solutions ne devront pas contenir d'acide fluorhydrique (HF), car il est susceptible de dissoudre les parties en verre de l'appareil, principalement le système de nébulisation.

5.1. Intérêt et principe de la méthode

Cette méthode (AES) étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, lorsque son énergie varie au cours du passage d'un de ses électrons d'une orbitale à une autre. La technique d'émission atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde λ et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence ν transportant l'énergie $h\nu$. Il s'en suit l'émission d'une onde lumineuse de longueur d'onde, comprise entre l'ultraviolet lointain et le proche infrarouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition d'un état excité vers un niveau d'énergie plus bas. Pour séparer les différentes longueurs d'onde émises, nous utilisons un réseau optique et pour mesurer l'intensité lumineuse, un photomultiplicateur. L'intensité de la raie est une fonction de la concentration de l'élément qui l'a générée. On obtient l'analyse quantitative de l'échantillon par comparaison avec des étalons de concentrations connues.

Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma. Ce dernier terme désigne un gaz neutre partiellement ionisé. Les températures atteintes

par la flamme (4000-15000 K) sont plus élevées que celles des flammes chimiques (3000 K). Le plasma utilisé est un plasma d'argon entretenu au cœur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées (10000 K) du plasma. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosol dans le plasma (figure 4), ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. Lors de l'échauffement thermique, les ions d'argon transfèrent de l'énergie aux atomes des solutions à étudier.

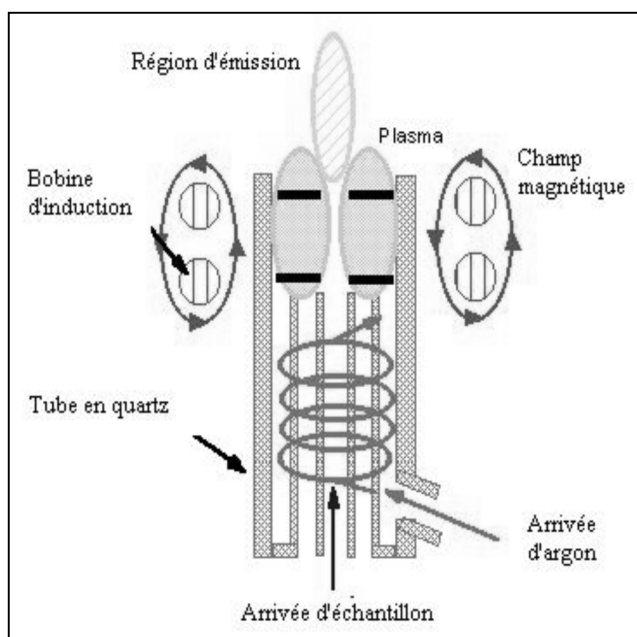


Figure 21 : Principe du spectromètre d'émission atomique à source de plasma

5.2. Dispositif et protocole expérimentaux

5.2.1. Instrumentation

Nous avons utilisé un spectromètre installé dans le laboratoire LSE de l'Université de Lorraine à Nancy. Il s'agit d'un système (Thermo Fischer ICAP 6300 Duo) dont le domaine spectral d'analyse se situe entre 180 et 440 nm (UV). Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source : la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et à un dispositif d'acquisition. La lampe à cathode creuse sert à l'ionisation du gaz rare, dans notre cas l'argon.

L'échantillon à analyser est en solution, aspirée par le nébuliseur, puis pulvérisée en fines gouttelettes dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Le brouillard homogène ainsi obtenu

pénètre alors dans le brûleur puis dans la flamme air / acétylène dont la température est de 2500 °C environ. Le spectromètre comprend :

- Une pompe péristaltique à trois canaux : Le premier canal est relié au passeur d'échantillon et permet d'aspirer l'échantillon vers le nébuliseur tandis que le deuxième est relié à la sortie de la chambre de nébulisation pour aspirer la partie de l'échantillon non introduite dans le plasma (environ 97 % de l'échantillon prélevé). Celui-ci est directement relié à un bidon de récupération des déchets situé sous la paille. Quant au dernier canal, il peut être utilisé pour l'introduction d'étalon interne.

- Un système d'introduction de l'échantillon : Il comprend un nébuliseur qui grâce à un flux d'argon sous pression va transformer l'échantillon en aérosol. Celui-ci arrive alors dans la chambre de nébulisation dite « cyclonique » qui va permettre, par l'intermédiaire d'un coude d'introduction, d'introduire une partie de l'échantillon dans le plasma par l'intermédiaire de l'injecteur (environ 3 % du volume prélevé).

- La torche à plasma : Le plasma d'argon est généré et maintenu par un champ magnétique de haute fréquence. La température de la torche atteint les 8000 °K. Au centre de la torche se trouve l'injecteur permettant d'envoyer l'échantillon dans le plasma.

- Un système optique : L'ICP-OES ICAP DUO est capable de sélectionner le point de vue de lecture de la lumière soit de manière « radiale » (perpendiculairement à la torche), soit de manière « axiale » (dans l'axe de la torche à l'extrémité du plasma).

La lumière émise est captée par un système optique thermostaté à 38°C, envoyant le faisceau vers le capteur «CID». Ce capteur est composé de pixels capables de transcrire l'intensité lumineuse en signal électrique.

Le capteur est étalonné d'un point de vue qualitatif, chacune des zones du capteur étant liée à une longueur d'onde émise, envoyant le faisceau vers le capteur «CID». Ce capteur est composé de pixels capables de transcrire l'intensité lumineuse en signal électrique. Le capteur est étalonné d'un point de vue qualitatif, chacune des zones du capteur étant liée à une longueur d'onde émise, donc à un élément chimique. Le capteur se trouve dans une enceinte thermostatée à -45°C.

5.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons introduits dans le plasma doivent être sous forme de fluides ou de solides finement divisés. Le diamètre des particules ne doit pas excéder la dizaine de microns pour éviter qu'une partie de l'échantillon ne se volatilise.

La mise en solution des échantillons est effectuée par un mélange de 500 mg de métaborate de lithium (LiBO_2) avec 100 mg d'échantillon. Le métaborate de lithium est un réactif d'attaque polyvalent pour la réduction de groupements variés. Le mélange est ensuite chauffé à 1100 °C dans un creuset en graphite dans un four à induction. Une perle de consistance visqueuse est obtenue et reprise dans 200 ml d'acide nitrique 1N afin de réaliser une solution limpide susceptible d'être nébulisée.

Les solutions étalons, dont les concentrations atomiques en éléments sont connues, permettent la détermination de la composition élémentaire des échantillons. Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que les solutions de base. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes émetteurs.

6. Observation microscopique (MET)

Le microscope Philips CM20-UT fonctionne sous une tension accélératrice de 200 kV et l'objectif est équipé de pièces polaires permettant d'atteindre une résolution de 0,19 nm. Cet appareil est donc particulièrement bien adapté à l'imagerie haute résolution. La lentille Ultra-Twin est du type condenseur-objectif et permet, en fonctionnant en mode "nanoprobe", d'éclairer une très faible surface de l'échantillon (sur un diamètre de quelques nanomètres) donnant ainsi accès soit à la diffraction en faisceau convergent, soit à l'analyse chimique très localisée.

Partie **3**

Résultats et Interprétations

1. Caractérisation physico-chimique du sol

Les principaux caractères d'un sol sont sa texture, sa structure, son pH et sa teneur en éléments minéraux (Duchaufour, 2004). Ces caractéristiques ont été déterminées dans différents laboratoires.

1.1. Détermination de la capacité d'échanges cationique du sol (CEC).

CEC (Metson) = 5,53 cmol+ / kg.

1.2. Mesure du pH du sol.

Tableau 24. Résultats des mesures de pH du sol

	1	2	3	4
pH	8,49	8,62	8,38	8,34

Ces résultats montrent que le sol est de type peu alcalin selon la classification de Gauchers & Soltser (1981). Les sols à pH alcalin sont souvent des sols calcaires, ou dont le complexe absorbant est saturé par des ions sodium. Ce type de sol peut entraîner une solubilisation incomplète de certains éléments (Loyer, 1990). Les sols alcalins peuvent apparaître partout, mais ils sont plus communs dans les climats chauds et secs où les niveaux précipitations de pluie imbibent rarement le sol, ne dissolvant donc pas le sel accumulé. L'évaporation de l'humidité du sol laisse des sels et autres produits chimiques. Le manque de végétation naturelle contribue aussi à l'alcalinité du sol. Les sols secs et alcalins contiennent moins de maladies telluriques que les sols riches et humides, qui ont en général des niveaux de vie biologiques supérieurs.

1.3. Conductivité électrique du sol

Tableau 25. Résultats des mesures de la conductivité électrique du sol

	1	2	3	4
Conductivité (μS/cm)	104,4	112,4	109,1	102,6

Les résultats obtenus montrent que le sol de la région d'Ain Oussera est de classe I (Non salé), selon le classement de l'échelle de Durand J.H. (1983).

1.4. Texture du sol.

Les résultats obtenus de l'analyse granulométrique du sol révèlent des pourcentages de sable proche de 70%. D'après le triangle de texture pédologique (FAO) qui permet de déterminer la classe texturale des sols, la zone d'étude présente des types de sols essentiellement sableux. Les sols sableux sont très perméables à l'eau et à l'air du fait de leur porosité texturale (espacement entre les particules) entraînant une bonne aération, un bon drainage du sol et un bon développement racinaire. Le lessivage des horizons supérieurs en est favorisé dans la perspective de leur dessalement.

Tableau 26 : Résultats de la granulométrie du sol

Fractions du sol	Dimensions	(g / kg)	(%)
- Argile	< 2 μm	125	12,5
- Limons fins	2 - 20 μm	96	9,6
- Limons grossiers	20 - 50 μm	80	8
- Sables fins	50 - 200 μm	472	47,2
- Sables grossiers	200 - 2000 μm	227	22,7

Toutefois, en saison sèche, ces sols vont avoir tendance à sécher très rapidement d'où des besoins assez importants en arrosage. Ils ont aussi la particularité de ne pas retenir facilement les éléments fertilisants. Les sols sableux ont une structure instable, de plus ils s'assèchent très rapidement ; raison pour laquelle ils sont particulièrement sensibles à l'érosion éolienne. Ces sols sont toutefois, moins exposés à l'érosion hydrique du fait de leur texture qui favorise une importante infiltration, ce qui limite le ruissellement des eaux.

1.5. Analyse du sol par diffraction aux rayons X.

Les spectres DRX montrés par les différentes figures qui suivent représentants les échantillons du sol de la région d'Ain Oussera, nous a permis l'identification des différentes phases, données par la position d'un certain nombre de pics caractéristiques qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffraction.

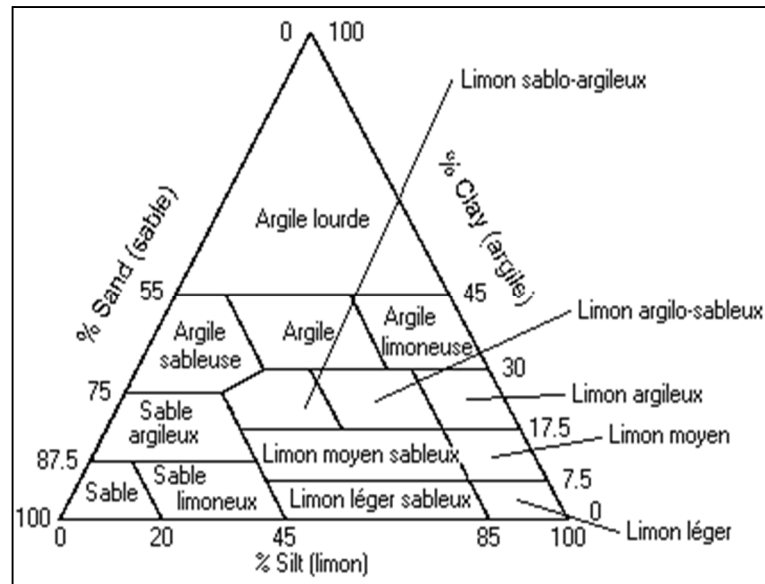


Figure 22. Triangle de la texture pédologique (Duchaufour, 1997).

Ainsi, l'interprétation des spectres DRX obtenus met en évidence l'appartenance de deux argiles :

- 1:1 (Kaolinite) de la famille des montmorillonites où les pics sont situés dans le domaine angulaire étudié 7,13 – 7,20 Å.
- 2:1 (Illite, Smectite), des pics situés dans le domaine angulaire à 5 Å et 3,33 – 3,35 Å, avec quelques impuretés de quartz, calcite et feldspath.

D'après la figure présentée ci-dessus, on remarque que le spectre de diffraction aux Rayons X de l'échantillon du sol, est composé de calcite, de saponite 17 Å, et d'oxyde de silicium de structure cristalline alpha. Les diffractogrammes obtenus illustrent ce qui est rapporté sur la bibliographie, tout en confirmant la nature des phases argileuses existantes dans le sol. Nous dirons alors que la smectite, l'illite et la kaolinite sont bien présentes dans le sol de la région d'étude, et que la smectite est en proportion relativement élevée.

En effet ces deux argiles sont le siège généralement des phénomènes de sorption irréversible, illustré par la migration des polluants (cations) dans les espaces interfoliaires où ils sont piégés, particulièrement les métaux lourds. La kaolinite qui est une argile à simple feuillet présente une adsorption souvent réversible aux bordures de ces feuillets.

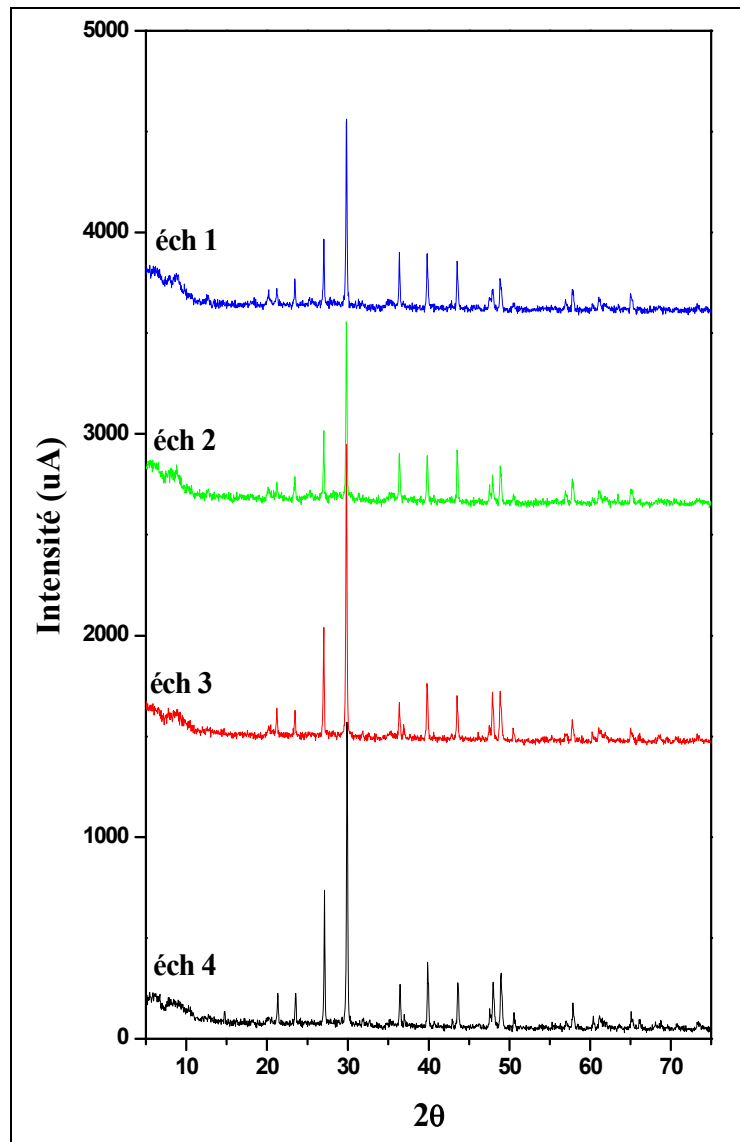


Figure 23 : Spectres DRX de la fraction fine du sol

1.6. Analyse des échantillons du sol par spectrométrie infra rouge (FTIR).

Dans le but de voir les différents éléments structuraux de la fraction fine du sol de la région, nous avons effectué une série d'analyse par spectrophotométrie FTIR. Les deux constituants principaux, dont nous voulons examiner leur présence dans la fraction fine, sont ; les argiles et les substances humiques. Ces composés confèrent aux sols des propriétés très intéressantes de sorption des polluants, en formant le complexe argilo-humique, dit complexe absorbant. Les figures suivantes présentent les spectres d'absorption IR des échantillons des sols.

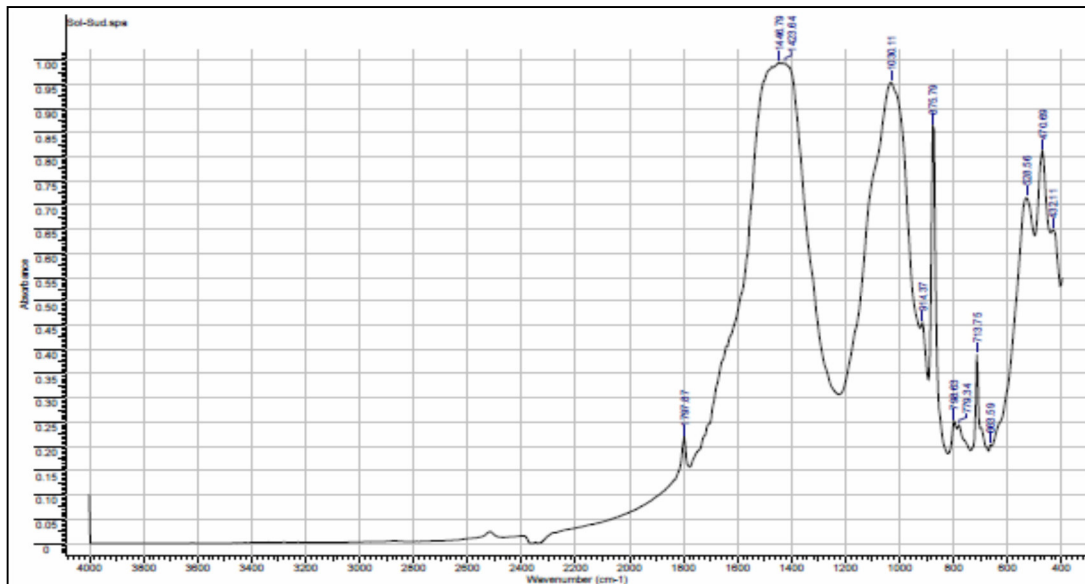


Figure 24: Spectre infrarouge du sol

L'examen des spectres Infra Rouge de l'échantillon du sol montre la présence :

- Des carbonates (bande à 1430 cm^{-1}) et du quartz (bandes à 800 et 780 cm^{-1}).
- La présence de la kaolinite est justifiée par la bande qui apparaît vers 695 cm^{-1} .
- Les bandes de vibration Al-OH de déformation à 915 cm^{-1} , indiquent que cette argile est dioctaédrique et sont aussi caractéristiques de la smectite dioctaédrique (Xue et al., 2009).
- Les bandes 1020 et 1110 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence Si-O du réseau argileux. Les bandes de déformation apparaissent vers 530 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Al, vers 470 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Mg, et vers 428 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Si. (Ruth-Weiner et al., 2003)
- Toutes les bandes de l'argile sont localisées entre 850 cm^{-1} et 950 cm^{-1} .
- Les vibrations entre 1200 et 2000 cm^{-1} concernent les bandes d'élongation et de déformation des liaisons : Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Al-OH, Fe-OH dans la couche tétraédrique phyllosilicates. A cette région s'ajoute un épaulement à 1000 cm^{-1} et une bande à 750 cm^{-1} dues à la vibration des liaisons Si-O-Al des Argiles 1:1.

La spectrométrie IR des échantillons du sol montre comme déjà indiqué dans l'analyse par DRX, que les argiles qui constituent ce type de sol, sont un mélange d'Argile 1:1 et 2:1 interstratifiées irrégulières Kaolinite/Smectite contenant des impuretés (Quartz, Calcite, etc...) et dont la distribution non ordonnée est contrôlée par la proportion des feuillets 1:1 et 2:1 (Xue et al., 2009).

2. Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol

2.1. Cinétique d'adsorption

La courbe représentée dans la figure 25, nous montre que le maximum d'adsorption est atteint au bout d'environ 20 mn avec un rendement de 82 % pour le chrome trivalent et 25 % pour le chrome hexavalent. Après ce temps, la quantité retenue reste presque constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat, tout en signalant une faible désorption dans les deux courbes après 50 mn de contact. La cinétique d'adsorption du chrome trivalent et hexavalent dans le sol est relativement rapide.

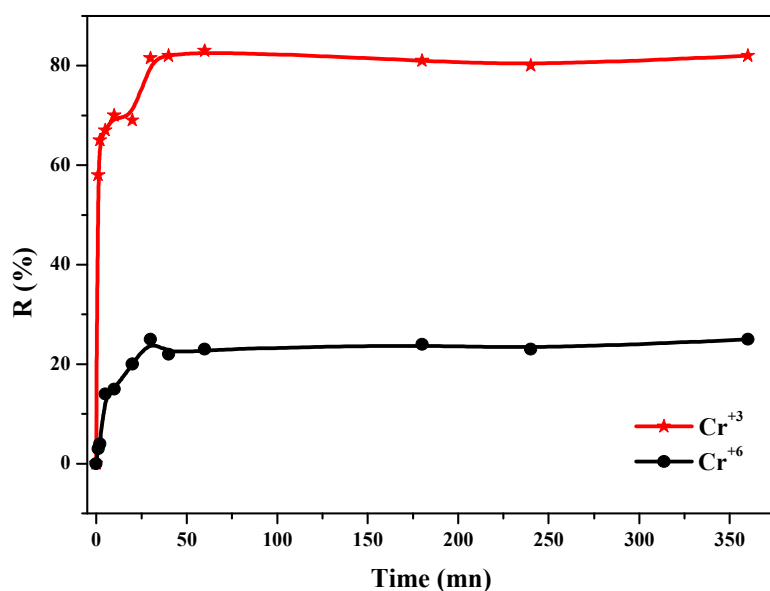


Figure 25 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Chrome

2.2. Effet du pH sur l'adsorption du chrome

Les solutions de Cr sont mises en contact avec les échantillons du sol avec variation de la valeur du pH : 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 12. Le pH de la suspension est ajusté par des solutions de HCl et NaOH. Les résultats du rendement d'adsorption obtenus sont reportés sur la figure 26.

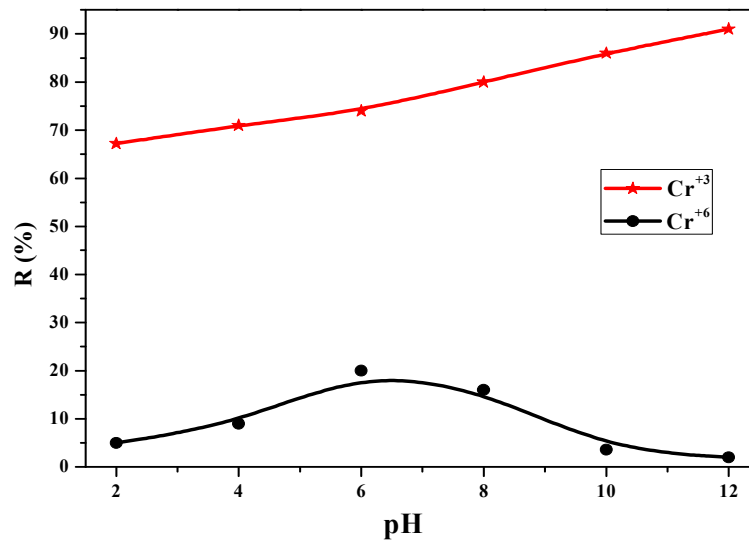


Figure 26 : Effet du pH sur l'adsorption du chrome

- On remarque que l'adsorption du Cr (VI) est maximum pour les valeurs de pH comprises entre 4,5 et 6,2. Tandis que pour le Cr (III), l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH.

- Pour les pH très acides (< 2), la rétention du chrome sous ses deux formes est très faible. L'ajout des ions H⁺ pour baisser le pH a entraîné la neutralisation de la charge négative de la fraction minérale du sol, ce qui a conduit à défavoriser l'adsorption du Chrome, et la solubilisation d'une partie de l'adsorbant.

- Ce même phénomène a été clairement observé par (Chakir et al., 2001) dans le cas d'élimination du Cr (III) sur la perlite, et par (Ramos et al., 1994) sur le charbon actif.

- Pour le pH variant entre 2 et 5, il y a diminution des H⁺, ce qui a favorisé l'adsorption du Cr³⁺ sur la surface de charge négative de la fraction du sol qui existe là sous les formes Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, et Cr(OH)₂⁺. Cette adsorption peut être décrite comme étant la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements SiOH et AlOH qui existent dans le sol suivi de la complexation des cations Cr³⁺ hydratés.

D'autre part, pour les pH alcalin, selon (Peng et al., 2009), la diminution de la rétention du Cr⁶⁺ est probablement due à la compétitivité imposée par la présence assez élevée du cation Na⁺.

2.3. Effet de la température sur l'adsorption

L'étude de l'effet de température sur le rendement de l'adsorption du chrome dans le sol révèle une diminution du taux d'adsorption (R%) pour les quatre températures choisies en plus de l'ordinaire à savoir 10, 30, 40, et 60 °C. Nous

pouvons cependant penser que le changement de température du milieu affecte sensiblement l'efficacité de la rétention du chrome. Ceci est dû essentiellement à des interactions de type électrostatique de faible énergie entre les cations de la phase liquide et l'argile du sol. L'augmentation de la température provoque une agitation des espèces en interaction, par conséquent, les liaisons de faible énergie cèdent (Emmanuel T., 2005).

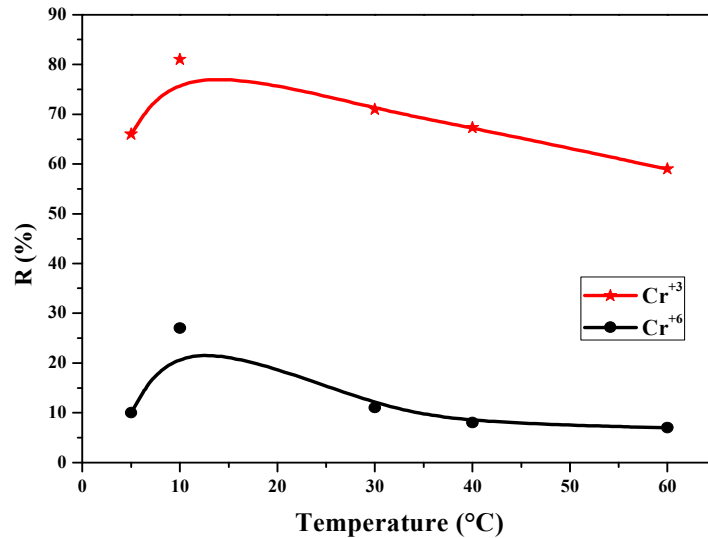


Figure 27 : Influence de la température sur l'adsorption du Chrome

Le calcul des paramètres thermodynamiques, nous permet de montrer l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, et de pouvoir comparer les résultats trouvés avec ceux issues de la littérature. Ces résultats sont obtenus à partir de la loi de Van't Hoff (Shil-chin.T, 2009) :

$$K_d = \frac{[Cr]_s}{[Cr]_l} \quad (\text{KJ/mole}) \quad (8)$$

$$\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_d(T_2)}{K_d(T_1)} \quad (\text{KJ/mole}) \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{KJ/mole}) \quad (10)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (\text{KJ/mole}) \quad (11)$$

Tableau 27 : Calcul des paramètres thermodynamiques

[Cr]	K_d (L / g) (5°C / 60°C)	ΔH (KJ / mole)	ΔG (KJ / mole) (5°C / 60°C)	ΔS (KJ / mole K) (5°C/60°C)
1ppm Cr ³⁺	0,194 / 0,144	-48,254	-3,790 / -5,365	-0,187 / -0,160
1ppm Cr ⁶⁺	0,011 / 0,075	-26,728	-10,423 / -7,171	-0,0586 / -0,0587

L'étude de l'adsorption du chrome sur le sol à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption était négative, donc c'est ce qui a favorisé l'adsorption spontanée.

2.4. Effet de la concentration initiale :

La figure 19 présente l'évolution du rendement d'adsorption R(%) en fonction de la concentration initiale C_0 (mg/L). L'examen de cette courbe montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale du chrome porteur. Ainsi, à des concentrations initiales élevées, le taux de rétention du chrome diminue. Les taux d'adsorption les plus élevés correspondent aux concentrations les plus faibles. L'adsorption maximale pour le chrome trivalent était de 77, 72, 68, 63, 58, et 55 % tandis que celle du chrome hexavalent était de 25, 24, 22, 14, 12, et 4 % correspondants respectivement aux concentrations suivantes : 0,1 ; 0,5 ; 5 ; 20 ; 100 ; et 1000 ppm.

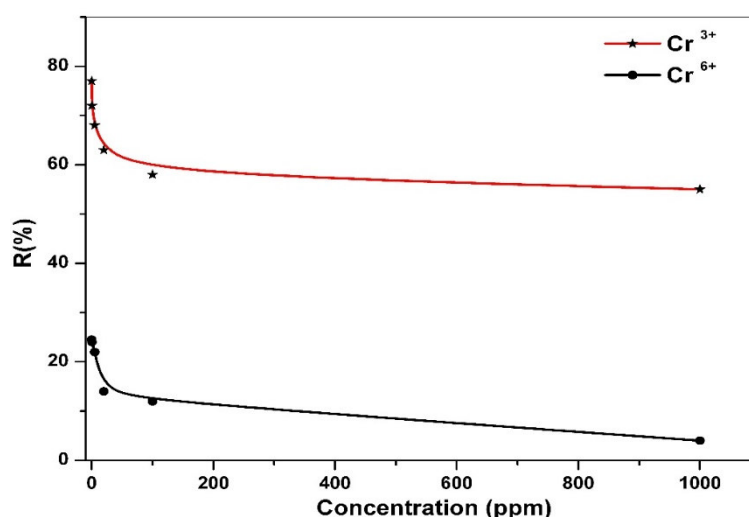


Figure 28: Influence de la concentration du polluant sur l'adsorption

2.5. Effet de la dose d'adsorbant :

La dose d'adsorbant est le rapport solide/liquide en g/l ou mg/ml. Pour nous le volume est constant et est de 50 ml ; les masses sont 0,005 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; et 2 g ; ce qui donne comme doses dans la figure suivante.

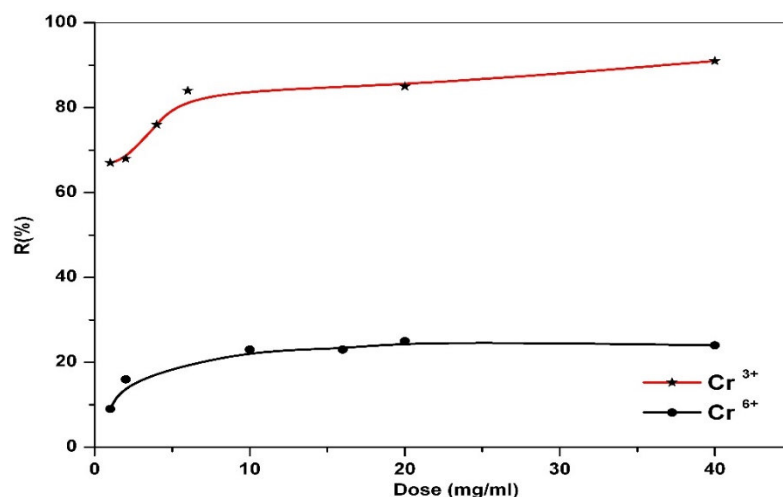


Figure 29 : Influence de la dose d'adsorbant sur le taux de rétention du Chrome

Ces résultats montrent que la quantité du Cr(III) adsorbé à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité des adsorbants est élevée.

2.6. L'isotherme d'adsorption

La courbe de l'isotherme présentée dans la figure 30, peut appartenir à la classe (S) de Langmuir selon la classification de Gilles (*Reddy et al. 1997*). Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable, et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif, où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

2.7. Modèle de Freundlich

Nous avons traité nos résultats expérimentaux à l'aide du modèle de Freundlich dans le but de permettre une meilleure description des résultats obtenus et apporter plus de précision sur le mécanisme d'adsorption, par apport d'une corrélation appropriée des courbes d'équilibre et d'en décrire leur nature. En effet, l'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équation en phase aqueuse (*Reddy et al. 1997*). sa formule empirique est :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

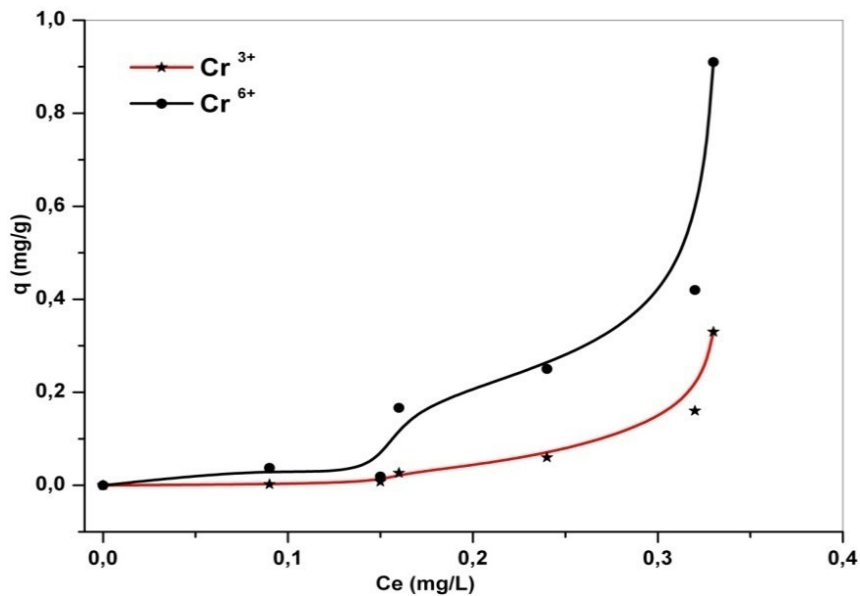


Figure 30 : Isotherme d'adsorption du chrome sur le sol

L'usage de la formulation mathématique du modèle nous a permis de montrer que nos résultats expérimentaux s'adaptent parfaitement à ce dernier, et le coefficient de corrélation linéaire ($R^2 = 0.956$) rapporté dans la figure 32.

Pour comparer les valeurs de l'isotherme de l'adsorption, nous devons tout d'abord linéariser l'équation de Freundlich comme suit :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e ; \quad (13)$$

A partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite de linéarisation, nous pouvons déduire les paramètres du modèle de Freundlich :

$$1/n = 3,638 ;$$

$$K_F = 12,884 ;$$

$$R^2 = 0,956.$$

La figure 31 de la page 106 présente la comparaison de l'isotherme obtenue avec celle de Freundlich.

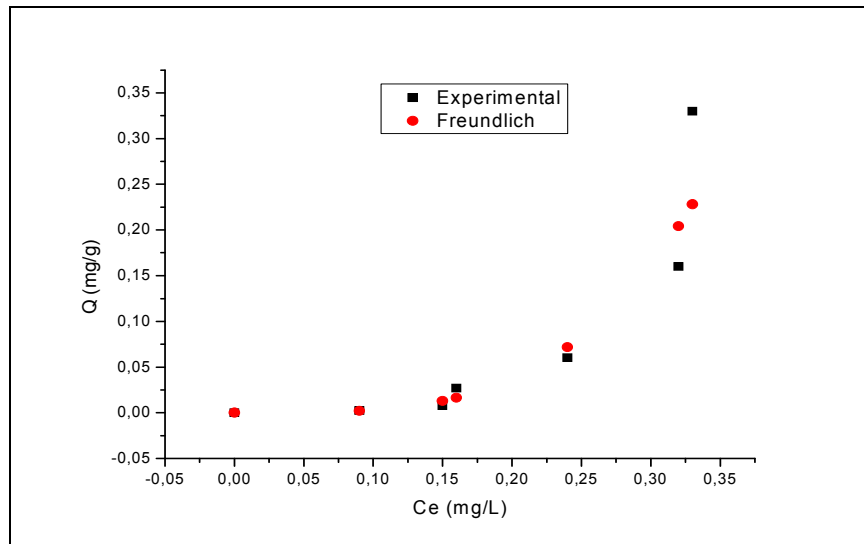


Figure 31 : Modèle d'isotherme de Freundlich

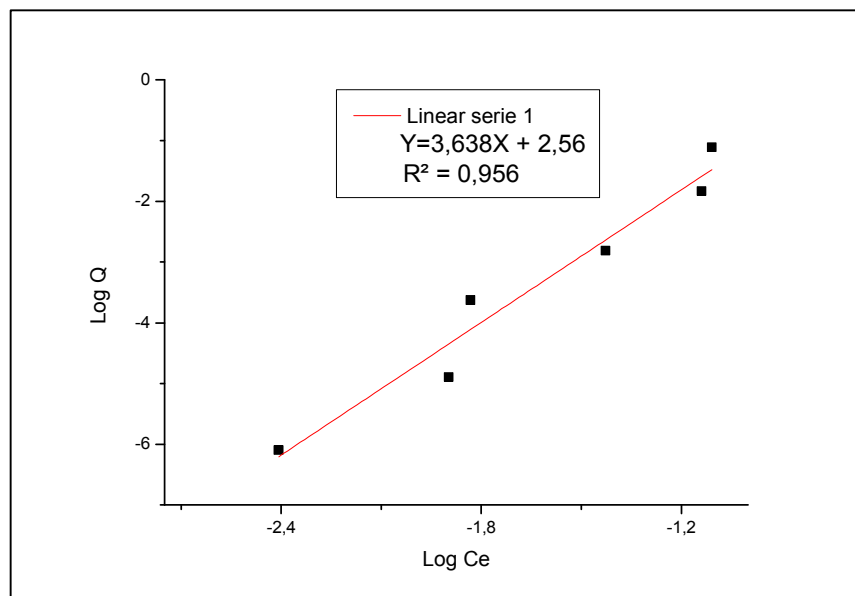


Figure 32 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Le coefficient de corrélation linéaire R^2 est de rang très élevé : **0.956** et indique que le modèle de Freundlich permet une bonne description de l'adsorption du chrome sur le sol de la région.

La valeur trouvée du coefficient (n) étant comprise entre 0 et 1 conformément aux indications référencées dans la bibliographie (Reddy K. et al. 1997). Ce qui prouve que l'isotherme est pratiquement linéaire. Il est indiqué aussi que l'efficacité d'un adsorbant est d'autant plus élevée quand l'exposant de Freundlich (1/n) est petit.

3 - Résultats de l'analyse du Cr dans le sol et dans la plante

Le tableau suivant représente les différentes concentrations du chrome dans les échantillons témoins du sol et de la plante sans ajout de polluants. Ces analyses ont été effectuées à trois reprises (En 2013, 2014 et en 2015).

Tableau 28. Concentrations dans le sol et dans la plante avant et après ajout du K_2CrO_4

Cr (mg/kg)	Témoin			+ K_2CrO_4		
	Sol	Racines	Feuilles	Sol	Racines	Feuilles
2013	18,37	1,79	1,23	89,61	74,72	22,67
	18,99	1,95	1,44	87,69	93,35	31,35
	16,65	1,27	0,91	83,64	89,15	23,15
2014	14,47	0,93	1,73	77,24	62,16	45,78
	12,7	1,36	1,35	237,6	452,48	113,44
	13,65	5,07	2,01	133,6	289,15	46,17
2015	12,77	1,27	2,27	106,2	160,95	71,3
	13,99	1,99	0,95	198,2	418,75	110,15
	13,65	1,67	1,43	129,6	393,35	73,5

3.4. Détermination du facteur de translocation FT

Le facteur de translocation **FT** est déterminé en pourcentage comme suit :

$$FT (\%) = ([Cr]_{PA} / [Cr]_{PR}) \cdot 100$$

$[Cr]_{PA}$ représente la concentration en Cr dans les parties aériennes (mg/kg de MS)

$[Cr]_{PR}$ représente la concentration en Cr dans les parties racinaires (mg/kg de MS)

Tableau 29. Facteur de Translocation d'*Artemisia herba alba*.

	Plante Témoin	Plante Polluée
2013	0,823	1,001
2014	1,451	1,064
2015	0,572	1,020

Le facteur de translocation calculé dans ce cas représente le transfert intrinsèque du Cr dans la matrice sol-plante, et qui indique que la majeure partie du Cr accumulé par *Artemisia herba alba* a été retenu dans les racines comme montré dans le tableau 30.

4. L'étude statistique des résultats obtenus

Tableau 30. Moyennes des concentrations du Cr dans le sol et dans la plante

Cr (mg/kg)	Moyenne			Moyenne		
	Témoin			+ K ₂ CrO ₄		
	Sol	Racines	Feuilles	Sol	Racines	Feuilles
2013	18,00	1,67	1,19	86,98	85,74	25,72
2014	13,61	2,45	1,70	149,48	267,93	68,46
2015	13,47	1,64	1,55	144,67	324,35	84,98

Tableau 31. L'écart-type des concentrations du Cr dans le sol et dans la plante

Cr (mg/kg)	Ecart-type			Ecart-type		
	Témoin			+ K ₂ CrO ₄		
	Sol	Racines	Feuilles	Sol	Racines	Feuilles
2013	1,21	0,36	0,27	3,05	9,77	4,88
2014	0,89	2,28	0,33	81,35	196,02	38,95
2015	0,36	0,67	47,81	142,08	21,82	0,36

4.1. Paramètres du modèle Sol Témoin

Tableau 32. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Sol Témoin)

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	4,397	5,729	2,447	0,001	0,050	Oui
2013 vs 2015	4,533	5,907	2,536	0,003	0,098	Oui
2014 vs 2015	0,137	0,178	2,447	0,865	0,050	Non

Equation du modèle : Sol Témoin = 13,47 + (4,5333 * Q1₂₀₁₃) + (0,13667 * Q1₂₀₁₄)

Etant donné le R^2 , 88% de la variabilité de la variable dépendante Sol _{Témoin} est expliquée par la variable explicative.

4.2. Paramètres du modèle Racines _{Témoin}

Tableau 33. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Racines _{Témoin})

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	0,783	0,713	-	-	-	Non
2013 vs 2015	0,027	0,024	2,447	0,981	0,050	Non
2014 vs 2015	0,810	0,737	2,536	0,752	0,098	Non

Equation du modèle : Racines _{Témoin} = 1,6433 + (2,6669 E-02 * Q1₂₀₁₃) + (0,81 * Q1₂₀₁₄)

Etant donné le R^2 , 10% de la variabilité de la variable dépendante Racines _{Témoin} est expliquée par la variable explicative.

4.3. Paramètres du modèle (Feuilles _{Témoin})

Tableau 34. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Feuilles _{Témoin})

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	0,503	1,348	2,536	0,422	0,098	Non
2013 vs 2015	0,357	0,955	2,447	0,376	0,050	Non
2014 vs 2015	0,147	0,393	-	-	-	Non

Equation du modèle : Feuilles _{Témoin} = 1,55 + (0,3566 * Q1₂₀₁₃) + (0,1466 * Q1₂₀₁₄)

Etant donné le R^2 , 24% de la variabilité de la variable dépendante Feuilles _{Témoin} est expliquée par la variable explicative.

4.4. Paramètres du modèle (Sol K_2CrO_4)

Tableau 35. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Sol K_2CrO_4)

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	62,500	1,404	2,536	0,397	0,098	Non
2013 vs 2015	57,687	1,296	2,447	0,243	0,050	Non
2014 vs 2015	4,813	0,108	-	-	-	Non

Equation du modèle : $Sol_{K_2CrO_4} = 144,6667 - (57,6866 * Q1_{2013}) + (4,8133 * Q1_{2014})$

Etant donné le R^2 , 29% de la variabilité de la variable dépendante $Sol_{K_2CrO_4}$ est expliquée par la variable explicative.

4.5. Paramètres du modèle (Racines K_2CrO_4)

Tableau 36. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Racines K_2CrO_4)

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	182,190	1,595	2,447	0,162	0,050	Non
2013 vs 2015	238,610	2,089	2,536	0,172	0,098	Non
2014 vs 2015	56,420	0,494	-	-	-	Non

Equation du modèle : $Racines_{K_2CrO_4} = 324,35 - (238,61 * Q1_{2013}) - (56,42 * Q1_{2014})$

Etant donné le R^2 , 44% de la variabilité de la variable dépendante $Racines_{K_2CrO_4}$ est expliquée par la variable explicative.

4.6. Paramètres du modèle (Feuilles K_2CrO_4)

Tableau 37. Analyse Q1/Duncan des différences à 95% d'intervalle de confiance (Feuilles K_2CrO_4)

Contraste	Différence	Différence standardisée	Valeur critique	Pr > Diff	alpha (Modifié)	Significatif
2013 vs 2014	42,740	2,019	2,447	0,090	0,050	Non
2013 vs 2015	59,260	2,799	2,536	0,070	0,098	Non
2014 vs 2015	16,520	0,780	2,447	0,465	0,050	Non

Equation du modèle : Feuilles K_2CrO_4 = 84,9833 - (59,26 * Q1₂₀₁₃) - (16,52 * Q1₂₀₁₄)

Etant donné le R^2 , 58% de la variabilité de la variable dépendante Feuilles K_2CrO_4 est expliquée par la variable explicative.

Tableau 38. Synthèse de toutes les variables dépendantes

	Sol Témoin	Racines Témoin	Feuilles Témoin	Sol K_2CrO_4	Racines K_2CrO_4	Feuilles K_2CrO_4
R²	0,883	0,105	0,243	0,289	0,443	0,582
F	22,579	0,350	0,961	1,221	2,384	4,173
Pr > F	0,002	0,718	0,434	0,359	0,173	0,073

Tableau 39. Synthèse des moyennes estimées – Q1.

	Sol Témoin	Racines Témoin	Feuilles Témoin	Sol K_2CrO_4	Racines K_2CrO_4	Feuilles K_2CrO_4
2013	18,003 a	1,670 a	1,193 a	86,980 a	85,740 a	25,723 b
2014	13,607 b	2,453 a	1,697 a	149,480 a	267,930 a	68,463 ab
2015	13,470 b	1,643 a	1,550 a	144,667 a	324,350 a	84,983 a
Pr > F	0,002	0,718	0,434	0,359	0,173	0,073
Significatif	Oui	Non	Non	Non	Non	Non

* (a, b, ab): Représentent les significations statistiques des différences entre les valeurs indiquées par ANOVA à deux voies suivie du test de Duncan. Les mêmes lettres indiquent des groupes similaires.

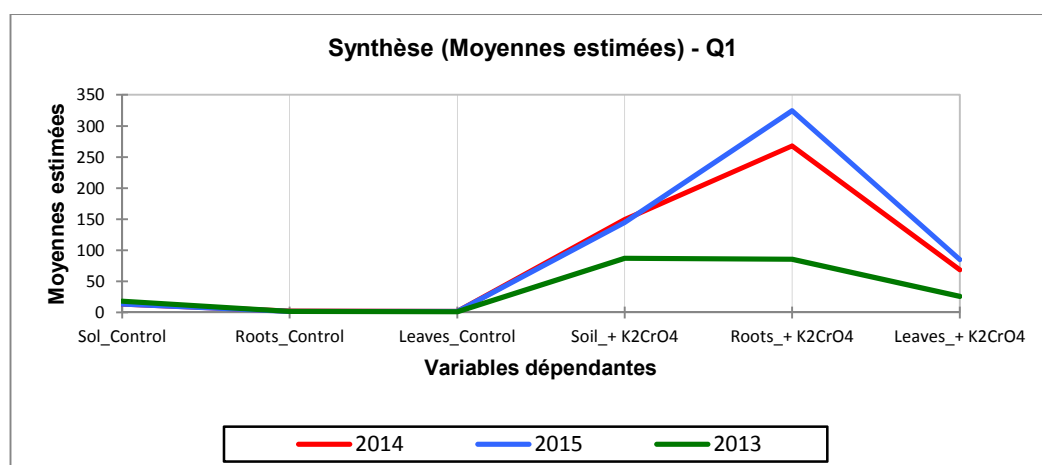


Figure 33. Synthèse des moyennes estimées du test de Duncan

Selon les résultats obtenus pour les échantillons témoins, nous constatons que les concentrations en chrome dans les différentes parties d'*Artemisia herba alba* sont de 10 à 15 fois inférieures à celles du sol. D'autre part, après simulation de la pollution, nous notons une augmentation significative des concentrations dans les racines plus que dans le sol et dans les feuilles. Globalement, les concentrations de chrome après simulation de pollution sont nettement plus élevées que celles du témoin dans le sol et dans la plante.

5. Résultats de l'observation microscopique (MET)

Trois échantillons d'*Artemisia herba alba* ont été caractérisés morphologiquement et/ou analytiquement :

- T509 : feuilles témoins d'*Artemisia herba alba* (sans polluant)
- T531 : feuilles d'*Artemisia herba alba* en présence de Cr
- T539 : racines d'*Artemisia herba alba* en présence de Cr

Les photos et les spectres obtenus portent ces numéros.

En ce qui concerne les feuilles, nous avons pu reconnaître facilement l'épiderme et le parenchyme. Différentes photos ciblent d'ailleurs les chloroplastes.

Pour les racines, nous avons bien identifié les vaisseaux ligneux, la présence de bactéries et champignons, ainsi que des minéraux adhérents.

Les photos non contrastées correspondent aux plages analysées, les numéros se référant aux analyses effectuées et aux spectres. Les pics non marqués sont ceux du Ni ou Cu qui sont des éléments dosés artéfacts (constitution du microscope et pas des échantillons) :

- T531-1 : contenu cellulaire associé à Ca ;
- T531-9 : silice ;
- T539-1 : minéral contenant entre autre Ti et Fe ;
- T539- 5 : contenu cellulaire associé à Cu.

Donc, nous avons pu identifier le Cr dans les échantillons analysés.

Pour rappel, le microscope contient également du Cr, et une partie du pic de Cr observable sur les spectres peut être attribué au Cr du microscope.



Fig. 34. Echantillon de feuille témoin.

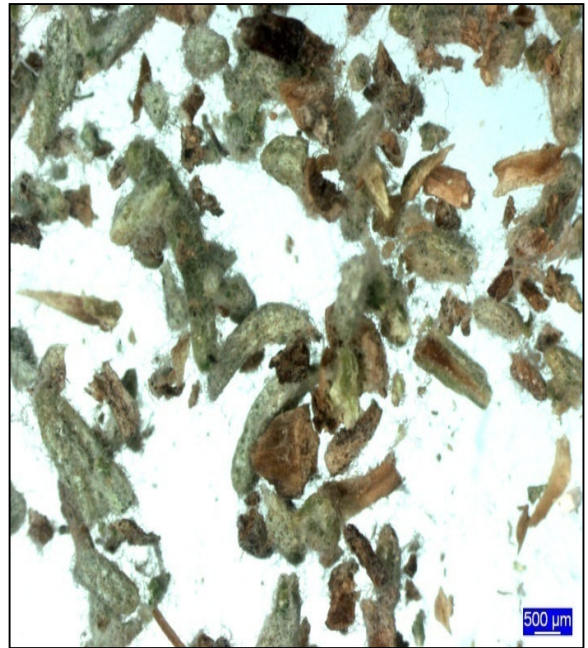


Fig. 35. Echantillon de feuille polluée
au Cr.



Fig. 36. Echantillon de racines polluées au Cr.

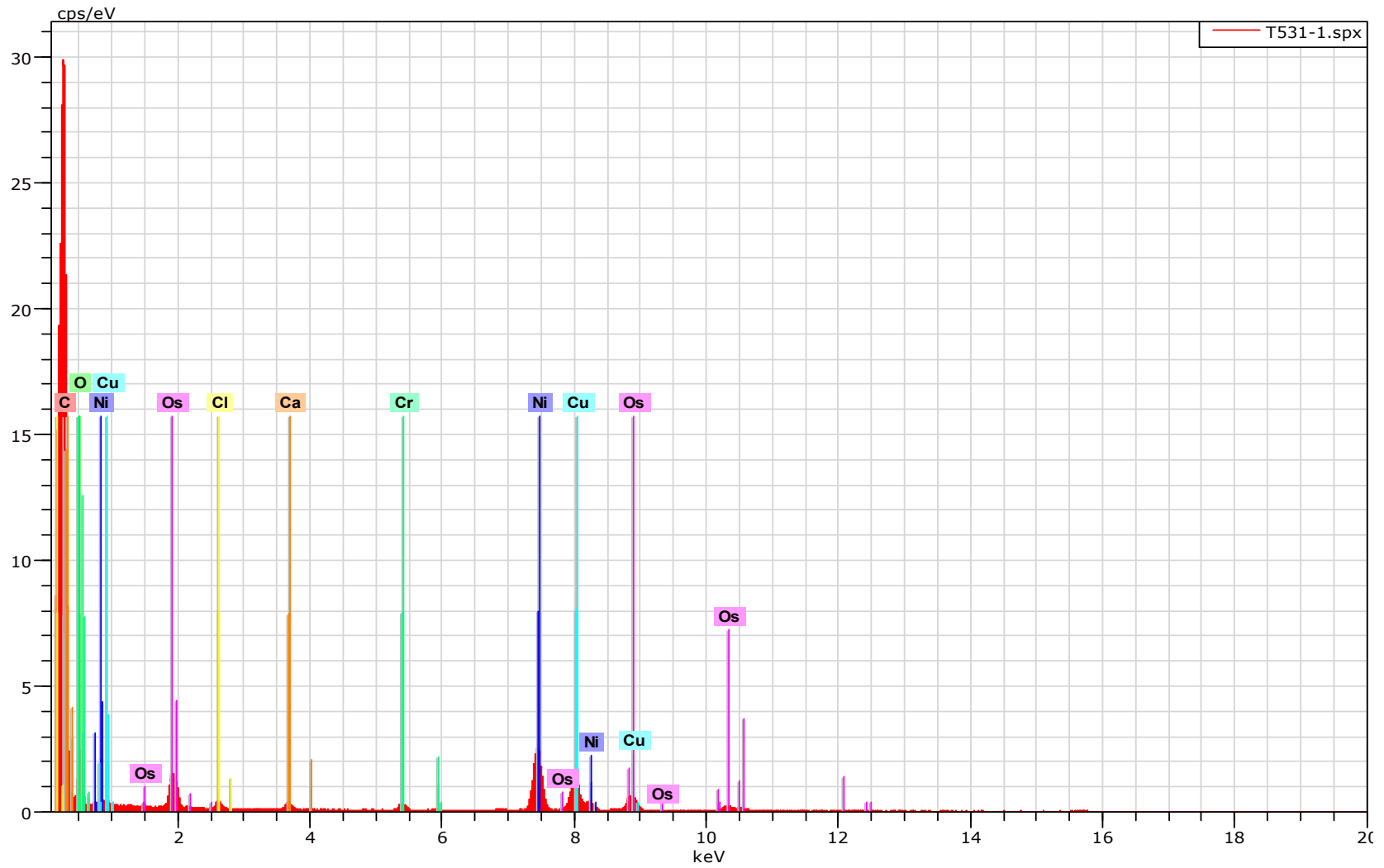


Figure 37. (T531-1) : contenu cellulaire associé au Ca ;

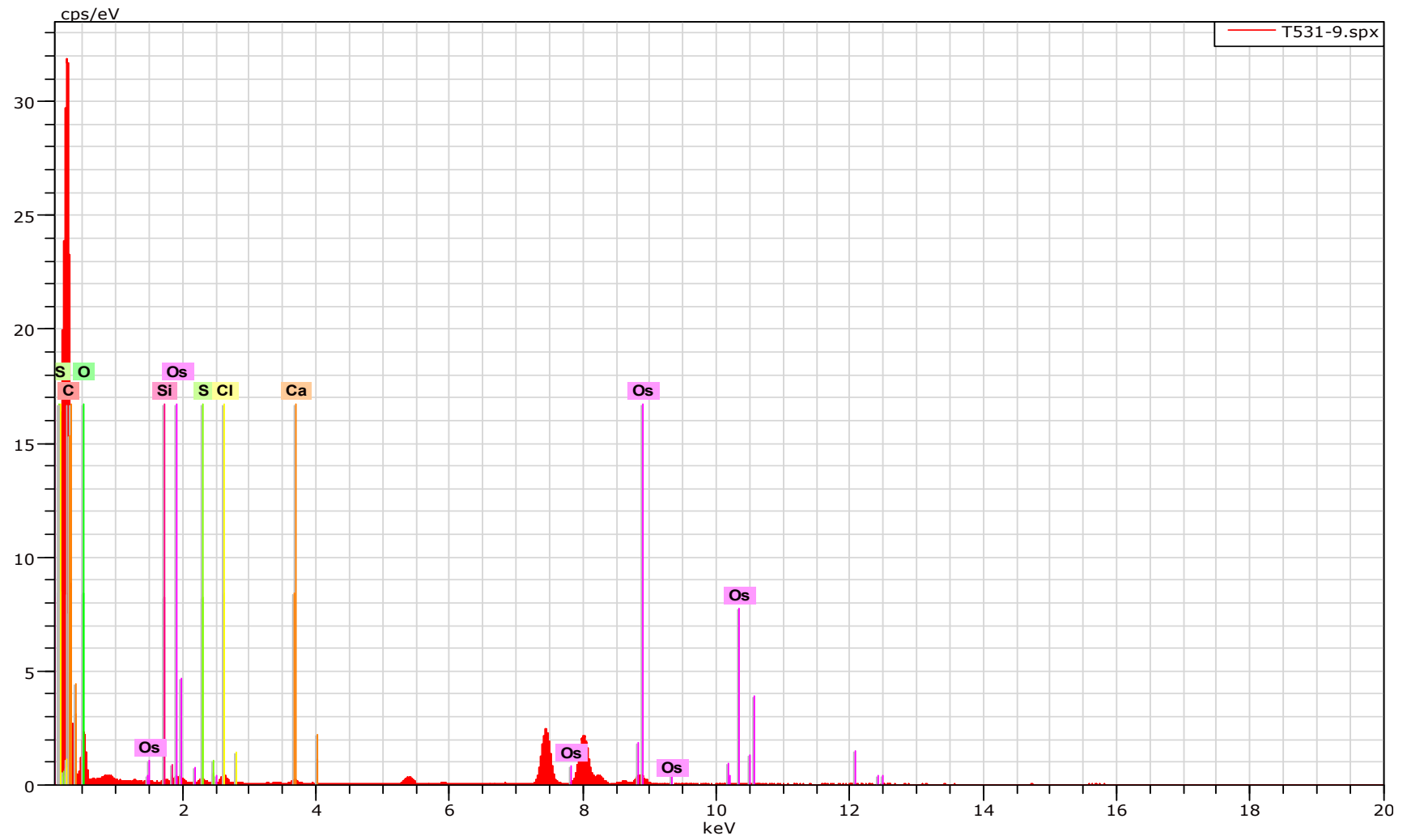


Figure 38. (T531-9) : contenu cellulaire associé à Si ;

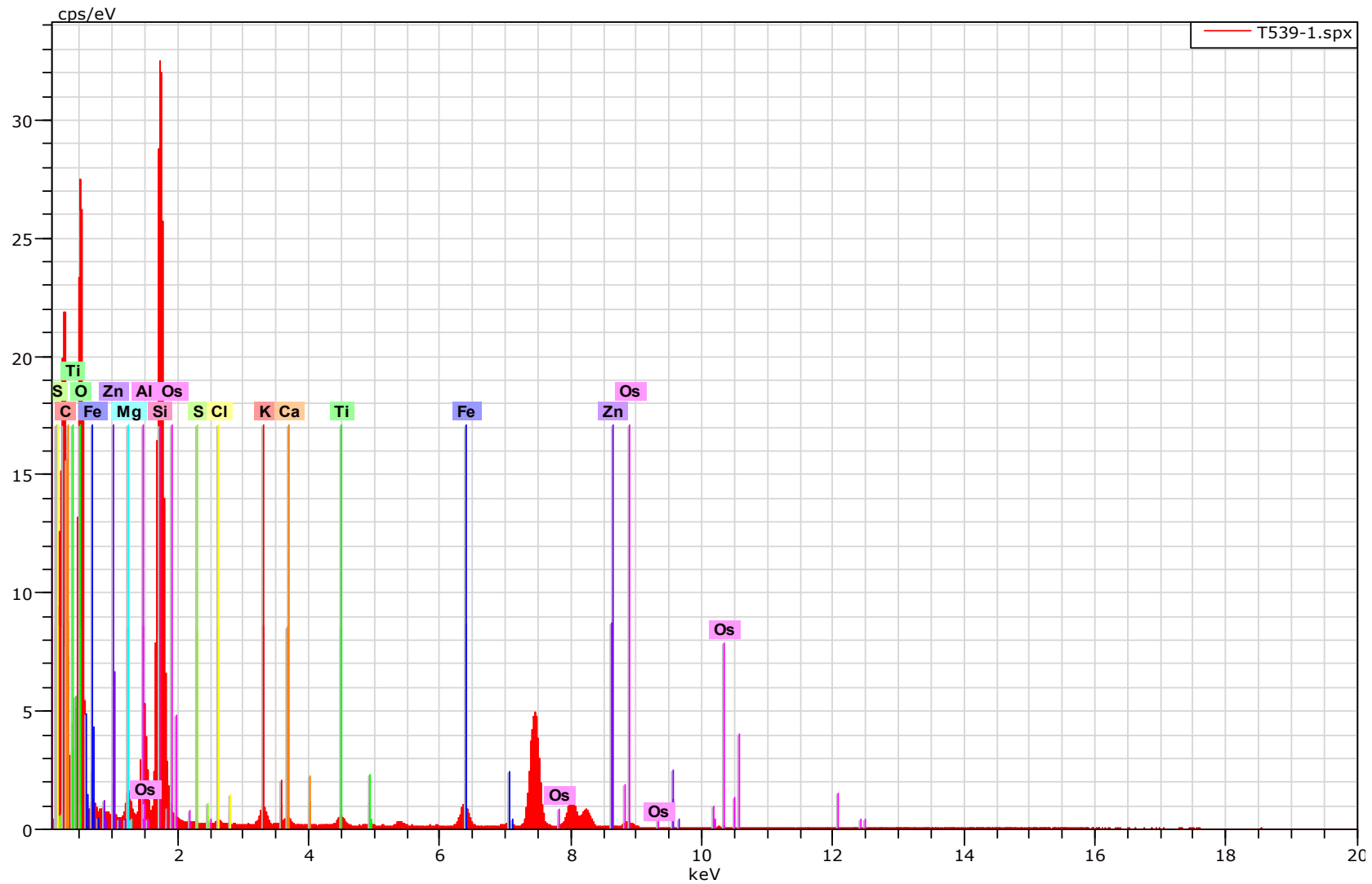


Figure 39. (T539-1) : minéral contenant entre autre Ti et Fe ;

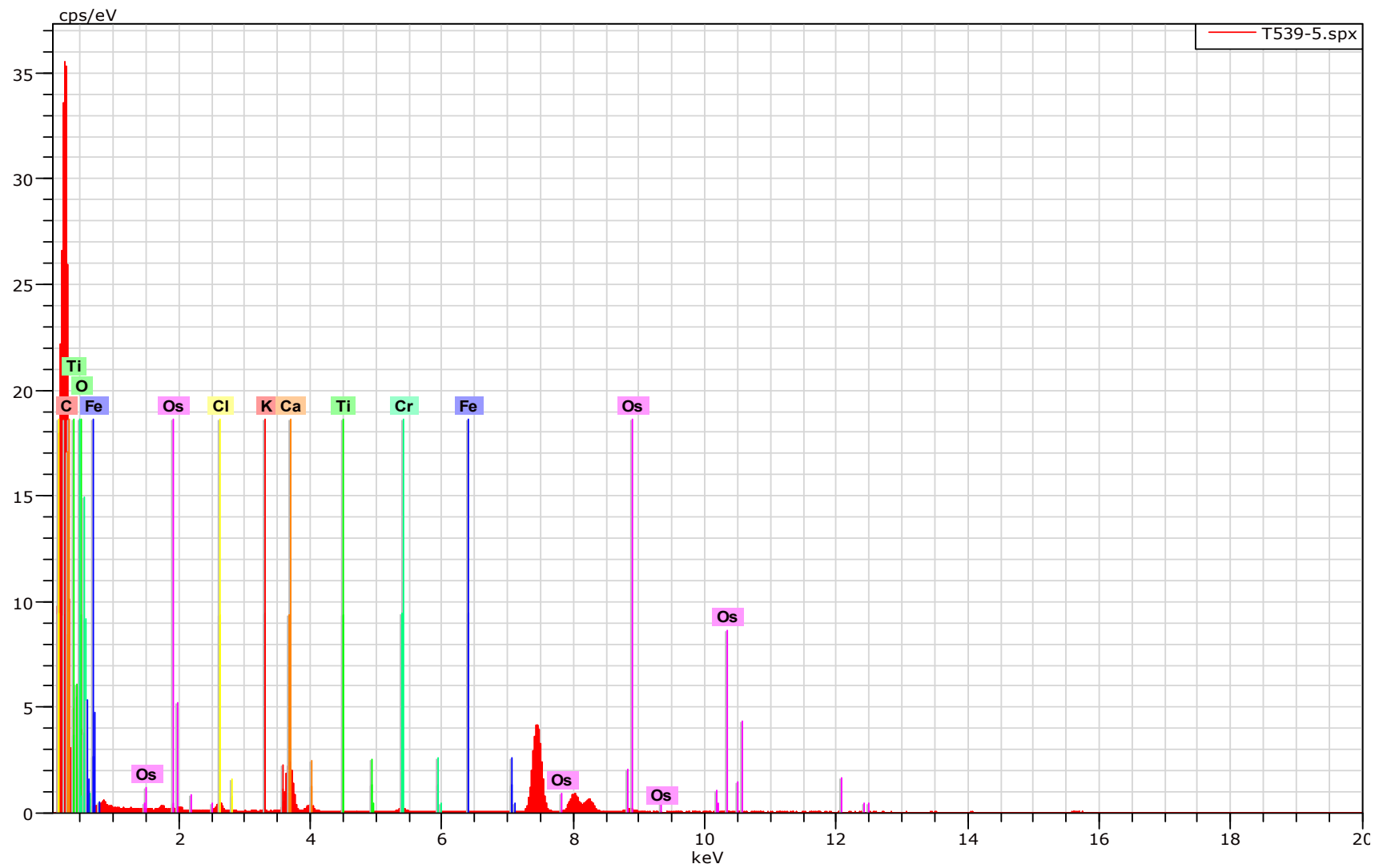


Figure 40. (T539-5) : contenu cellulaire associé à Cu ;

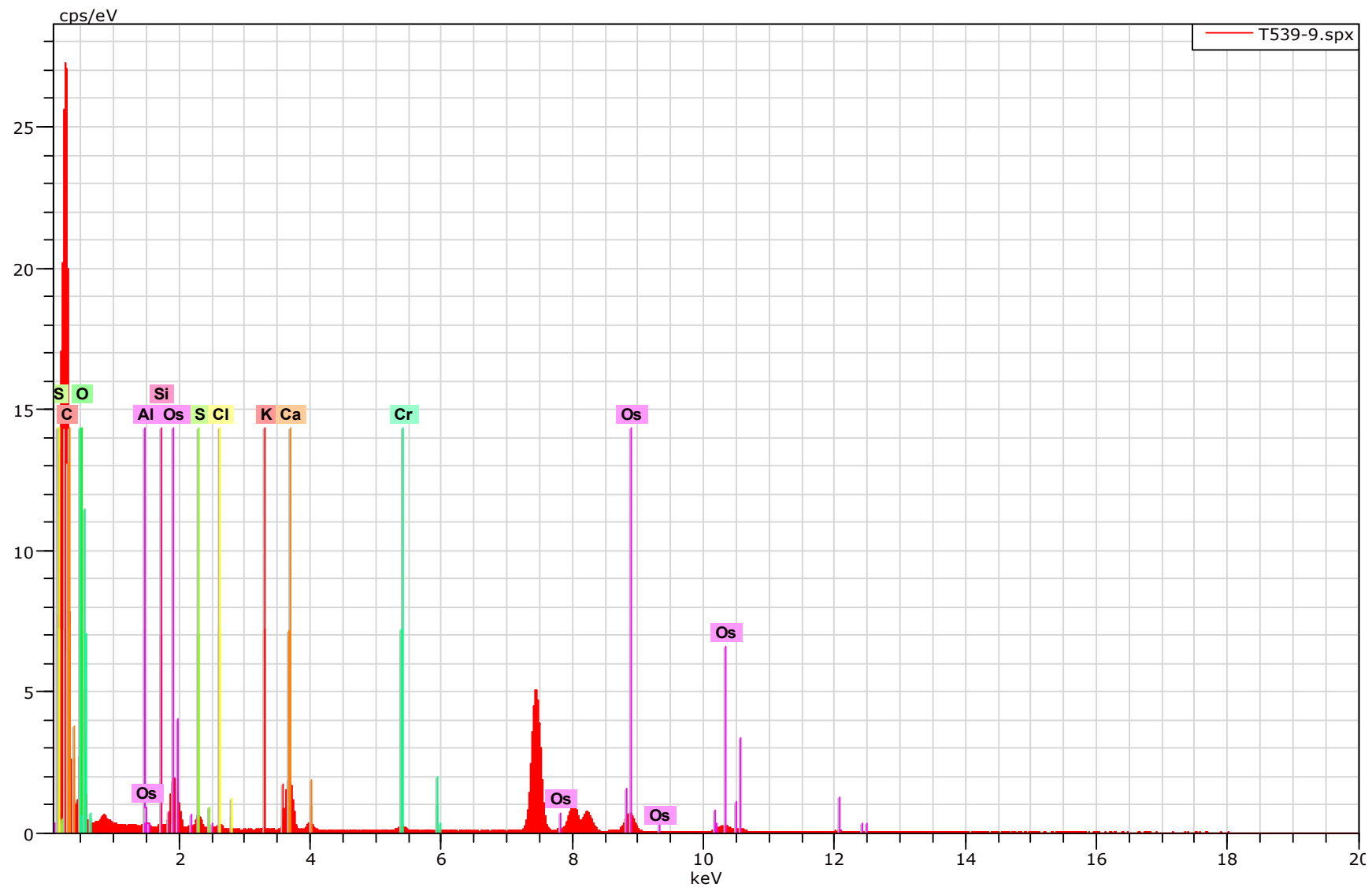


Figure 41. (T539-9) : contenu cellulaire associé à Ca

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'étudier les réponses d'une plante d'intérêt de la région steppique d'Ain Oussera, qui se développe sous contraintes environnementales abiotiques de pollution dues aux activités industrielles. *Artemisia herba alba* a été choisie car, elle présente à la fois un intérêt médical et aussi fourragère pour les bétails de la région. Cette étude se basait sur l'évaluation de l'adaptation et de la translocation du chrome hexavalent, à partir d'une simulation de la pollution du sol, vers les parties aériennes de l'*Artemisia herba alba*.

Tous les résultats obtenus de cette étude s'articulent autour des remarques suivantes :

- L'ensemble des paramètres de caractérisation du sol de la région d'étude ont conclu qu'il est de type limoneux sableux.

- Les essais d'adsorption en mode batch effectués sur ce sol montrent que le Cr (III) a été retenu à plus de 91 %, tandis que le Cr (VI) l'était à moins de 27 %.

- L'étude thermodynamique de l'adsorption du chrome par le sol de la région d'Ain Oussera à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption était négative ; c'est ce qui a favorisé la spontanéité de l'adsorption. Le modèle de Freundlich a été appliqué dans cette étude, et s'est avéré en accord avec l'isotherme relative.

- Les résultats de l'analyse physiologique et élémentaire de l'*Artemisia herba alba* mettent en évidence sa résistance à s'adapter au stress abiotique de pollution métallique. Sur l'ensemble des expérimentations effectuées, uniquement deux plantes n'ont pu résister à la simulation de la pollution au chrome.

- Une augmentation des concentrations du chrome dans les différentes parties de l'espèce a été observée, sans que cela influe sur sa croissance et son développement végétatif. Aucune stratégie d'évitement n'a été adaptée par la plante sur les trois années de simulation de pollution au chrome. En effet, le chrome s'est accumulé principalement dans la partie souterraine de la plante. De plus, le suivi de cette contamination a permis d'observer une augmentation de la concentration du chrome dans les différents organes de la plante souterraine et aérienne.

- L'observation microscopique sur MET a permis de confirmer la présence du chrome dans les différents organes de la plante.

- Le résultat inattendu de cette étude, se focalise sur l'absorption du potassium du sol par la plante et sa forte accumulation dans les feuilles. Ce qui nous a poussés

à le proposer comme perspective de cette étude, ouvrant la voie à d'autres études plus approfondie.

- Il semble aussi important de vérifier les résultats obtenus par d'autres polluants et d'autres plantes d'importance avérée. Des études complémentaires aboutiront aussi à identifier des végétaux hyperaccumulateurs non encore identifiés.

Références bibliographiques

- Adriano D.C., 2001. Trace elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals (2nd Ed). Springer Verlag, New York, 866 p.
- Ahmed, A.A., Abou El-Ela, M., Jakupovic, J., Seif El-Din, A.A., Sabri, N. Eudesmanolides and other constituents from *Artemisia herba alba*. (1990), *Phytochemistry* 29, 3661–3663.
- Aidoud A., 1989. Les écosystèmes d'*Artemisia herba-alba* Asso. : Phytomasse et productivité primaire. *Biocénoses*, (1989), 1-2 : 70-90.
- Alexander, M.; 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4259-4265.
- Alexceff G., Stain K., Parter P., Zeisc L., Popejoy G., Murchisun G., (1989) *Science and Total Environment*. 86, 156-168
- Alshamaony, L., Alkhazraji, S., and Twaij, H. (1994). Hypoglycaemic effect of *Artemisia herba alba*. II. Effect of a valuable extract on some blood parameters in diabetic animals. *J. Ethnopharmacology*, 43(3), 167-171.
- Amiard J-C, 2011. Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. ISBN : 978-2-7430-1344-8. Paris : Lavoisier.
- Anderson, C.W.N.; Brooks, R.R.; Chiarucci, A.; Lacoste, C.J.; Leblanc, M.; Robinson, B.H.; Simcock, R.; Stewart, R.B.; 1999. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 9 p.
- Arduini I., Godbold D., Onnis A., 1994. Cadmium and copper change root growth and morphology of *Pinus pinea* and *Pinus piaster* seedlings. *Physiol. Plant.*, 92: 675-680.
- Baba Aissa F., 2000. Encyclopédie des plantes utiles, flore d'Algérie et du Maghreb, substances végétales d'Afrique, d'Orient et d'Occident. EDAS: 77-78.
- Baize D., 1997 ; Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Edition INRA, (1997) p408.
- Baker, A. and Brooks, R.; 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81-126.
- Baker A. and Walker P., 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In Shaw A.J. (Ed.), *Heavy metal tolerance in plants : evolutionnary aspects*, CRC Press, Boca Raton, USA : 155-177
- Banks, M.K.; Schwab, A.P.; Henderson, C.; 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62, 255- 264.

- Barcelo J., Poschenrieder C., 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *J. Plant Nutr.*, 13: 1-37.
- Bartosz G., 1997. Oxidative stress in plants. *Acta Physiologiae Plantarum* 19: 47-64.
- Benedetti, M.F.; Ranville, J.M.; Ponthieu, M.; Pinheiro, J.P.; 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Org. Geochem.*, 33, 269-279.
- Benjumea, D., Abdala, S., Hernandez-Luis, F., Perez-Paz, P., Martin-Herrera, D., 2005. Diuretic activity of *Artemisia thuscula*, an endemic Canary species. *Journal of Ethnopharmacology* 100, 205-209.
- Benslimane M., Hamimed A., El Zerey W., Khaldi A. et Mederbal K., Analyse et suivi du phénomène de la désertification en Algérie du nord *Vertigo-la revue électronique en sciences de l'environnement*, 8-3 (2008).
- Beverskog B et Puigdomenech I (1997) Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C. *Corrosion Science* 39, 43-57.
- Bezza L. et al. (2010). Composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* provenant de la région de Biskra (Algérie); *Phytothérapie* 8: 277–281.
- Bonnard R., 1997. Définition des valeurs de constat d'impact pour le Cr. Document de travail du groupe du MATE « Sites et sols pollués / Santé publique ».
- Bourrelier, P.H.; Berthelin, J.; 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. *In: Tec Doc Lavoisier, Paris, 440p.*
- Brady, K.U.; Krukeberg, R.; Bradshaw, Jr. H..D.; 2005. Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Annu. Rev. Ecol. Evol Syst.*, 36, 243-266.
- Brett H. Robinson, Marc Leblanc, Daniel Petit, Robert R. Brooks, John H.Kirkman and Paul E.H. Gregg, 1998, The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and soils* 10 p.
- Briat, J.F., Lebrun, M., 1999. Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology* 322, 43-54.
- Brigatti MF, Galan E, Theng BKG. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. *In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (Eds.), Developments in clay science. Vol. 1. Handbook of clay science. Elsevier. Amsterdam.*
- Brune, M., Hunter, J.L., Corrie, J.E.T. and Webb, M.R. (1994). *Biochemistry* 33, 8262-8271.
- Cary, E.E.; Kubota, J.; 1990. Chromium concentration in plants: effect of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 2, 300-304.

- Causton, D. R. & Venus, J. C. 1981. *The Biometry of Plant Growth*. E. Arnold Publishers, London. pp. 16-85. ISBN 0-7131-2844-5
- Cervantes, C.; Garcia, J.C.; Devars, S.; Corona, F.G.; Tavera, H.L.; Torresguzman, J.C.; Moreno-Sanchez, R.; 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiol. Rev.*, 25, 335-347.
- Chaignon, V., 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.
- Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. (2002). A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46.
- Chassin P., Baize, D., Cambier, Ph., Sterckeman, T., 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols - Impact à moyen et à long terme. *Etude et gestion des sols*, vol. 3, 4, p. 297-306.
- Chitour C., 2004 : « Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-liquide ». Volume 2. OPU 2004.
- Citeau L., Bispo, A., Bardy, M., King, D., 2008. *Gestion durable des sols*. Ed Quae, Versailles, 320p.
- Da Silva J. A., Mining the essential oils of the Anthemideae. *African Journal of Biotechnology* December (2004)Vol. 3 (12), 706-720 p
- Dat J.F., Van Breusegem F., Vandenameele S., Vranová E., Van Montagu M., Inze D., 2000. Dual action of active oxygen species during plant stress responses. *Cell. Mol. Life Sci.*, 57: 779-795.
- Davies, F.T.; Puryear, J.D.; Newton, R.J.; Egilla, J.N.; Grossi, J.A.S.; 2002. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. *J. Plant Nutr.*, 25, 2389-2407.
- Deer W., Howie R. and Zussman J. ; *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (3rd ed.,2013). The mineralogical society London. ISBN 978-0903056-33-5.
- Duchaufour P., (1997) : « Pédologie : sol, végétation et environnement. Abrégés de Pédologie ». Elsevier Masson, Masson 5e édition, ISBN-13: 978-2225828621 ; 291 p.
- Duchaufour, P., (1988): *Abrégé de pédologie*, 2e éd., coll. « Abrégés de Sciences », Masson, Paris, 224 p., 113 FF. ISBN 2-225-81366-3.
- Duke J., *Handbook of phytochemical constituents of grass herbs and other economic plants*. Boca. Raton, FL. CRC Press (1992).
- Durand J., 1983. *Les sols Irrigables. Etude pédologique*. Presses Universitaire de France. Agence de Coopération Culturelle et Technique. 338 p

- Eilstein, D. 2009. Exposition prolongée à la pollution atmosphérique et mortalité par pathologies respiratoires. *Revue des maladies respiratoires* 26, 1146–1158.
- Evenari M., Schulze ED., Lange OL., Kappen L., Buschbom U., Long-term effects of drought on wild land cultivated plants in the Negev desert I Maximal rates of net photosynthesis. *Oecologia (Berl.)* (1980) 45 (1): 11-18.
- Fenardji F., Klur M., Furlon C., Ferrando R., White Artemisia (*Artemisia herba-alba L.*). *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, (1974) 27(2):203-6.
- Ferchichi A., Chaieb C., Ferjani E. (2004) Caractérisation de la variabilité du comportement phytologique de certaines populations d'*Artemisia herba-alba* du sud tunisien. Réhabilitation des pâturages et des parcours en milieux méditerranéens. Zaragoza : CIHEAM, p. 211-216 (Cahiers Options Méditerranéennes ; 62).
- Floret CH., Pontannier R. R., L'aridité en Tunisie présaharienne, climat, sol, végétation et aménagement. *Trav. Doc. ORSTOM* (1982) 155: 544
- Forstner U. Chemicals forms and reactivities of metals in sediments in « Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil », Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC, Elsevier Applied Science publishers, 1 – 30. 1985.
- Friedman J., Yaniv Z., Dafni A., Palewitch D., A preliminary classification of the healing potential of medicinal plants, based on a rational analysis of an ethnopharmacological field survey among Bedouins in the Negev desert, *J Ethnopharmacol.* 1986; 16(2-3):275-87.
- Garcia Brugger A., Lamotte O., Vandelle E., Bourque S., Lecourieux D., Poinsot B., Wendehenne D. et Pugin A. - 2006, Early Signaling Events Induced by Elicitors of Plant Defenses. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 19, 711-724.
- Gauchers F. & Soltser H., 1981. *Base de La Production Végétale : Le Sol*, Edition Techniques Agricoles.
- Ginder-Vogel, M.; Borch, T.; Mayes, M.A.; Jardine, P.M.; Fendorf, S.; 2005. Chromate reduction and retention processes within arid subsurface environments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7833-7839.
- Godin P., 1983. Les sources de pollution des sols : essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Science du Sol*, 2 :73-87.
- Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S., Colin J.L. 2003. Retombées métalliques d'origine atmosphérique en France : estimation basée sur l'analyse de mousses – Campagne 2000. Rapport final du contrat ADEME / MNHN n°0062010, 1- 160.
- Greger, M., 1999. Metal availability and bioconcentration in plants.: Prasad, M.N.V. & Hagemayer, J., Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-27.

- Griffin, R.A., Au, H.K., and Frost, R.R., 1977. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay minerals, *J. Envr. Sci. Hlth. Ser. A.*, vol. 12, pp. 431–449.
- Guggenheim, S. et al., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6): 761-772.
- Gurses A., Dogar C. Bayrac R., Karaca S., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue onto clay. *J. Hazardous Materials B* 131, 217-228.
- Haouari Mohsen and Ferchichi Ali. (2008). Study of genetic polymorphism of *Artemisia herba-alba* from Tunisia using ISSR markers. *African Journal of Biotechnology* Vol. 7 (1), pp. 044-050,.
- Henry D. Foth, Michigan, (1990) “Fundamentals of soil science”, State University, Eighth Edition, ISBN 0-471-52279-1.
- Hisinger, P.; Fernandes Barros, O.N.; Benedetti, M.F.; Noack, Y.; Callot, G.; 2000. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 65, 1, 137-152.
- Hopkins W. G., 2003. *Physiologie végétale*. 2ème édition. De Boeck, Bruxelles, ISBN 2-7-445-0089-5: 61- 476.
- Huffman, Jr. E.W.D.; Allaway, W.H.; 1973. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals. *J.Agric. Food Chem.*, 21, 982-986.
- IPCC, 2007. *Climate change 2007: synthesis report, contribution of working groups to the fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate change*. Genève, Ed. Pachauri R.K., Reisinger A., IPCC, 104 p..
- Jardine, P.M.; Fendorf, S.E.; Mayes, M.A; Larsen, I.L.; Brooks, S.C; Bailey, W.B.; 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2939-2944.
- Jones, A., Montanarella, L., Jones, R., 2005. *Soil Atlas for Europe*, European Soil Bureau Network, European Commission, Luxembourg, 128 p
- Kabata-Pendias A., Pendias, H., 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.
- Le Houérou, RN. 1981. Impact of man and his animals on Mediterranean vegetation. In: Di Castri, F., Goodall, D. & Specht, R. (eds.), *Mediterranean-type shrublands, Ecosystems of the world II*. Elsevier, Amsterdam: 479- 521.
- Lefloche. *Biologie et écologie des principaux taxons dans “ Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisienne: I. Eléments de botanique et de phyto-écologie”*. 1989 p.193

- Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., 1984. Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils. CEC, Elsevier Applied Science Publishers.
- Levitt J., 1980. Responses of plants to environmental stresses. Volume II: Water, radiation, salt, and other stresses. Academic Press, New York.
- Liliane Jean, (2007) « Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia* », Thèse doctorat Faculté des Sciences et Techniques, Ecole Doctorale Sciences - Technologie – Santé.
- Loyer J., 1990. - Les sols salsodiques. In : Référentiel pédologique. AFES (Kyoto - août 90). Plaisir France. éd. Inra. 203 p.
- Madhal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world : a review. *Talanta* 58, 204-235.
- Marmioli, M., Gonnelli, C., Maestri, E., Gabbrielli, R., Marmioli, N., 2004, Localisation of nickel and mineral nutrients Ca, K, Fe, Mg with scanning electron microscopy microanalysis in tissues of the nickel-hyperaccumulator *Alyssum bertolonii* Desv. and the non-accumulator *Alyssum montanum* L. *Plant Biosystems* 138:231–243.
- Marschner H.; 1995. Mineral nutrition of Higher Plants, 2nd ed., *Academic press*.
- Merian E., 1991. Metals and their Compounds in the Environment, Occurrence, Analysis, and Biological Relevance. VCH, Weinheim, Allemagne
- Michail I. Gladyshev, Nadezhda N. Sushchik, Olesia V. Anishchenko, (2009) “Benefit-risk ratio of food fish intake as the source of essential fatty acids vs. heavy metals: A case study of Siberian grayling from the Yenisei River, *Food Chemistry* 115 545–550.
- Ming-Ho Yu, (2004) “Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants (second edition)” ISBN 1-56670-670-X (alk. paper)
- Mirlean, N., Roisenberg, A., 2006. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by Cd and As in southern Brazil. *Environmental Pollution* 143, 335-340.
- Mittler, R., Vanderauwera, S., Gollery, M., Van Breusegem, F., 2004. Reactive oxygen gene network of plants. *Trends Plant Sci.*, vol. 9, p. 490-498.
- Morel J. L. 1996. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. *In Soil; Ecotoxicology*; Tarradellas, J., et al., Eds.; Lewis Editions, 141–176.
- Munees Ahemad. Enhancing phytoremediation of chromium-stressed soils through plant-growth-promoting bacteria. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* (2015) 13, 51–58.

- Nabli, M. 1989: Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes. *Eléments de botanique et de phytoécologie. Flore tunisienne* 4 à 6. MAB, Laboratoire de botanique fondamentale et appliquée. 247, 186-188 p.
- Nedjimi B., Homida M., 2006. Problématique des zones steppiques algériennes et perspectives d'avenir. *Revue du Chercheur*, 4 :13-19.
- Noctor G., Foyer C.H., 1998. Ascorbate and glutathione: Keeping active oxygen under control. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 49: 249–279.
- Ouanouki B. Modélisation de la demande en eau dans une région aride : Cas de la Wilaya de Djelfa ; *Nature & Technologie*, 2012
- Ouariti O., Gouia H., Ghorbel M.H., 1997. Responses of bean and tomato plants to cadmium: growth, mineral nutrition and nitrate reduction. *Plant Physiol. Biochem.*, 35: 347-354.
- Ourcival J. (1992). Réponses de deux chaméphytes de la Tunisie présaharienne à différentes contraintes et perturbations. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier II, 178 pp.
- Ourcival J., Floret C., Le floc'h E. & Pontanier R. (1994). Water relations between two perennial species in the steppes of southern Tunisia. *Journal of Arid Environment*, 28 : 333-350.
- Oze C.; Fendorf S.; Bird D.K., Coleman R.G.; 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the franciscan complex of California. *Amer. J. of Sci.*, 304, 67-101.
- Parent C., Capelli N., Dat J.F., 2008. Formes réactives de l'oxygène, stress et mort cellulaire chez les plantes. *C.R. Biol.*, 331: 255-261.
- Parker, D.R.; Pedler, J.F.; 1996. Reevaluation of the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant Soil*, 196, 223-228.
- Paz-Ferreiro, J., Lu, H., Fu, S., Mendez, A., and Gasco, G.: Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review, *Solid Earth*, 5, 65-75, doi:10.5194/se-5-65-2014, 2014.
- Pepper, I., Galanti, N., Sans, J., Lopez-Saez, J.F., 1987. Reversible inhibition of root growth and cell proliferation by pentavalent arsenic in *Allium cepa*. *Environmental and Experimental Botany* 28(1), 9-18.
- Peralta J.R., Gardea-Torresday J.L., Tiemann K.J., Gomez E., Arteaga S., Rascon E., Parsons J.G., 2001. Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Environ Contam Toxicol.* 66(6):727-34.
- Peterson C. M., Molz, F. J.: Movement of water from roots to soil: an experimental study. *Plant Physiol.* 56 (suppl.): 20, 1975.
- Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S., 2005. Cadmium et ses

dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 60p

- Pottier G., *Artemisia Herba Alba*. Flore de la Tunisie : angiospermes–dicotylédones–gamopétales, 1981, 1012 p.
- Prasad, M.N.V., Hagemeyer, J., 1999. Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer Ed., Berlin and New York, 413 p.
- Proctor J.; 2003. Vegetation and soil plant chemistry on ultramafic rock in the tropical Far East. *Persp. in Plant Ecol. Evol., and Syst.*, 6/1,2, 105-124.
- Quezel P. & Santa S. (1962). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. CNRS, Paris. 2 Tomes. 1170 pp.
- Ramade F., 2003. Elément d'écologie écologie fondamentale. Ed. Dunod, Paris, 690 p.
- Ramos L., Fuentes-Rubio L., Rosa Maria Guerrero-Coronado, Jovita Mendoza-Barron, (1995). Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 10.1002.
- Rebecca E., Karan M., Mark Wilkinson J., Alison Gartland. Effects of Co and Cr ions at clinically equivalent concentrations after metal-on-metal hip replacement on human osteoblasts and osteoclasts: Implications for skeletal health. *Bone* 49 (2011) 717–723.
- Reeves, R.D.; 1992. The hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. In *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*. A.J.M. Baker, J. Proctor and R.D. Reeves (Eds). Andover, UK, Intercept Ltd, 253-277.
- Reeves R.D.; Baker J.M.; 2000. Metal-accumulating plants. *Phytoremediation of Toxic Metals*, 195-229.
- Reeves R.D.; Baker A.J.M.; Becquer T.; Echevarria G.; Miranda Z.J.G.; 2007. The Flora and Biogeochemistry of the Ultramafic Soils of Goiás State, Brazil. *Plant and Soil*, 293, 1-2, 107-119.
- Romina C. DeLucca, Patricio L. (2009) "Effect of different doses of Hexavalent chromium on mandibular growth and tooth eruption in juvenile wistar rats" *Experimental and toxicologic pathology* 61 347 – 352.
- Robert M. 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour les développements. Masson. 244 p.
- Robert M. et Juste C. Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol – dans *Spéciation des métaux dans le sol*. Club CRIN « *Environnement* », 1999.
- Rout, G.R., Das P. (2003) Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. *Agronomie.*, 23, 3-11.

- Sallal, A.J. and Alkofahi, A. (1996) Inhibition of the hemolytic activities of snake scorpion venoms in vitro with plant extracts. *Biomedical Letters*, 53, 211-215.
- Sandialo L.M., Dalurzo H.C., Gómez M., Romero-Puertas M.C., del Río L.A., 2001. Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. *J. Exp. Bot.*, 52: 2115-2126.
- Sanita Di Toppi L., Gabbrielli R., 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany* 41, 105-130.
- Sauv e, S.; Dumestre, A.; McBride, M.; Hendershot, W.; 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb²⁺ and Cu²⁺. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1481-1489.
- Sauv e, S.; 2003. The role of chemical speciation in bioavailability. *In: Naidu R, Gupta V.V.S.R, Kookana R.S, Rogers S, Adriano D. (Eds), Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems. Science Publishers, Enfield, 59-82.*
- Scandalios J.G., 1993. Oxygen stress and superoxide dismutase. *Plant Physiol.*, 101: 7-12.
- Schat H., Sharma S.S., Vooijs R., 2002. Heavy metal-induced accumulation of free proline in a metal-tolerant and a non-tolerant ecotype of *Silene vulgaris*. *Physiol. Plant*, 101: 477-482.
- Shanker, A.K.; Cervantes, C.; Loza Tavera, H.; 2005. Avudainayagam S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31, 739-753.
- Singh K., Hasanb S., Talat M., Singh V.K., Gangwar S. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*, (151) 113 – 121.
- Sobkowiak R., Deckert J., 2003. Cadmium-induced changes in growth and cell cycle gene expression in suspension-culture cells of soybean. *Plant Physiol. Biochem.*, 41: 767-772.
- Sposito G. *The chemistry of soil*, New York : Oxford University Press Inc., 277 p., 1989
- Srivastava, S.; Prakash, S.; Srivastava, M.M.; 1999. Chromium mobilization and plant availability. The impact of organic complexing ligands. *Plant soil*, 212, 203-208.
- Stanley E. Manahan (2000) "Environmental Chemistry, seventh edition" International Standard Book Number: 1-56670-492-8.
- Sterckeman T.; Perriguy J.; Ca el M.; Schwartz C.; Morel J. L. (2004). Applying a mechanistic model to cadmium uptake by *Zea mays* and *Thlaspi caerulescens*: consequences for the assessment of the soil quantity and capacity factors. *Plant Soil*, 262, 289-302.

- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schwartz C., 2006 - Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136 (3-4), pp. 912-929.
- Suresh Gupta and Babu, B.V. (2005). Modeling and Simulation of Fixed Bed Adsorption Column: Effect of Velocity Variation. *Journal on Engineering & Technology*, 1 (1), pp. 60-66.
- Tafforeau M., 2002. Etude des phases précoces de la transduction des signaux environnementaux chez le lin : une approche protéomique. Thèse de doctorat en Biochimie végétale. Université de Rouen. France. 255p.
- Turner M. A.; Rust R.H.; 1971. Effects of Chromium on growth and minerals nutrition of Soybeans. *Soil Science Society of American Proceedings*, 35, 5, 755.
- Turner RG Heavy metal tolerance in plants. In : *Ecological Aspects of the Mineral Nutrition of Plants* (ed. Rorison IH), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 399-410.1969
- Turner NC. 1986. Adaptation to water deficit: a changing perspective. *Australian Journal Plant Physiology* . 13: 175- 90 p.
- Vahter, M., Akesson, A., Liden, C., Ceccatelli, S., Berglund, M., 2007. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. *Environmental Research* 104, 85-95.
- Valentin-Rouy N., Huet S. (1997). Comportement de certains micro-polluants métalliques dans le sol et les produits agricoles après épandage de boues urbaines, Suivi parallèle de l'azote et du phosphore 1995-2004 in "Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 juin 1997", ADEME éd., 320p
- Vanobberghen, F., la phytoremediation en Wallonie : Evaluation du potentiel d'assainissement des sols contaminés en métaux lourds. Bruxelles : Université libre de Bruxelles, 2010.
- Welch R.M., 1995. Micronutrient nutrition of plants. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 14: 49-82.
- Whiting S.N.; Reeves R.D.; Richards D.; Johnson M.S.; Cooke J.A.; Malaisse F.; Paton, A.; Smith J.A.C.; Angle J.S.; Chaney R.L.; Ginocchio R.; Jaffré T., Johns R.; McIntyre T.; Purvis O.W.; Salt D.E.; Schat H.; Zhao F.J.; Baker J.M.; 2004. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration ecology*, 12, 1, 106-116.
- Yamamuchi, H., Fowler, B.A., 1994. Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. In : *Arsenic in the Environment Part II. Human Health and Ecosystem Effects*. Nriagu, J.O., edit., Wiley, pub., New York, 35-53.
- Yasar, A. A., and Nuran, D. A. (2009): Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 151(2009): 188 – 194.

- Young S.D.; Zhang H.; Tye A.M.; Maxted A.; Thums C.; Thornton I.; 2005. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use Management*, 21, 450-458.
- Zayed A. M.; Terry N.; 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*, 249, 139-156.
- Zhang S., Hu F., Li H., 2009. Effects of earthworm mucus and amino acids on cadmium subcellular distribution and chemical forms in tomato seedlings. *Bioresour. Technol.*, 100: 4041-4046.
- Zhang X.H., Liu J., Huang H.T., Chen J., Zhu Y.N., Wang D.Q., 2006. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. *Chemosphere*, 67, 1138-1143.

Annexes



LABORATOIRE
D'ANALYSES DES SOLS
D'ARRAS

ENVOI DES RESULTATS

Le 19/08/15

RAPPORT D'ESSAI

UNIVERSITE DE LORRAINE ENSAIA
M REBHI ABDELGHANI EL MAHDAOUI
2 AV DE LA FORET DE HAYE
BP 172
54501 VANDOEUVRE LES NANCY

Numero Echantillon: 200414489
Soumission: 100129855
Date de Reception: 01/07/15
Date de mise en analyse: 27/07/15



Accréditation Cofrac N°1-1380
Portée disponible sur
www.cofrac.fr

Version: 1

Votre Reference: LSE_AMR

15-31

L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du Laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation identifiés par le symbole



SOL-0103 Préparation des sols (NF ISO 11464)

Préparation

fait -



SOL-0302 Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (NF X 31-107) - g/kg

Argile (< 2 µm)

125 g/kg

Limons fins (2/20 µm)

96 g/kg

Limons grossiers (20/50 µm)

80 g/kg

Sables fins (50/200 µm)

472 g/kg

Sables grossiers (200/2000 µm)

227 g/kg



SOL-0701 Capacité d'échange cationique méthode Metson (NF X 31-130) - cmol+/kg

CEC Metson

5.53 cmol+/kg

Richard Antoine
pour le Directeur du Laboratoire

Fin du rapport de l'échantillon 200414489

Ce rapport d'essai ne doit pas être reproduit sinon en entier sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Ce rapport ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse.

Sauf indication contraire (p_sec) les résultats sont exprimés par rapport à un sol séché à l'air.

Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras 273 Rue de Cambrai
62000 Arras

Publication 1

Evaluation of Trivalent and Hexavalent Chromium Retention on Ain Oussera Soil by the Batch Method and Radiotracer Technique.

Rebhi A.M.^{[1]*} Bouzidi A.^[2] Lahrech M. B.^[3] Mouhouche F.^[4] Ararem A.^[2]
Rebhi F.^[2] Lounici H.^[5]

Abstract Major toxicology studies have concluded that Cr (VI) is a highly toxic carcinogen to living organisms, and cause deaths if ingested in large doses. The trivalent form plays an important role in glucose and lipid metabolism for human and animal diets.

Industrial activities present in the study area investigated in this paper, such as tanning, production of paints, and cement, are the main sources of chromium in the soil and air, causing chromium pollution.

The aim of this study is to investigate the behavior of Cr (III) and Cr (VI) in soil samples from the Ain Oussera area, using the batch method and radiotracer technique. This assessment of chromium adsorption in the soil allows us to examine its impact. The pH effects of initial concentration, adsorbent dose and temperature were investigated. Particle size, X-ray diffraction and neutron activation analysis methods were used to characterize the soil samples. Results of the Freundlich, and Langmuir isotherm models were compared to the obtained experimental data. The thermodynamic parameters ΔH° , ΔS° and ΔG° for the adsorption were determined by using four temperatures, 10, 30, 40 and 60°C. The adsorption process was spontaneous and favoured at a low temperature.

The maximum adsorption percentage reached for Cr (III) and Cr (VI) in soil was 90 and 24, respectively, with a spontaneous reaction ($\Delta H^\circ < 0$). These results show that hexavalent chromium seeps through soil layers, and reaches the groundwater easily.

Keywords : Heavy metals, chromium, batch sorption, gamma spectrometry, radiotracers.

Introduction

Metal pollution in soil has been mainly due to industrial or agricultural activities particulate emissions. This led to the pollution of the soil by dry deposition or by wet precipitation in scales different distances depending on the particle size and the atmospheric conditions (Hamadi et al., 2001). The use of fertilizers and pesticides can also contribute to the increase of metal pollution, and end up easily in the food chain of living beings including humans (Jose R. et al., 2009).

Metal pollution also has a negative effect on the molecular biology of living organisms by disrupting the metabolic functions in two ways: First, they accumulate and disrupt the function of organs and vital glands such as the heart, brain, kidney, liver, bone. Then, they also move essential nutrients that no longer fulfill their biological function (Jose R. et al., 2009). For example, enzymes those are catalysts for virtually all biochemical reactions in the metabolic process: Instead of the calcium in an enzymatic reaction, lead or cadmium can be found in its place, and not can fill the same role as the essential minerals, therefore, this disrupts the enzymatic activity (Selvaraju et al., 2009).

Chromium is one of toxic metal pollutants widely generated by industrial activity. Present in the environment predominantly in one of two valence states: trivalent chromium, an essential nutrient that occurs naturally, and is an essential nutrient that helps the use

of sugar, protein, and fat by the body (Romina et al., 2009) (Arunima S. and Krishna G., 2004).

Very soluble in water under the hexavalent form found in industrial waste, it is highly toxic and classified as carcinogenic for living organisms (Adel M. Z. and Norman T., 2003). This solubility gives a high mobility in ecosystems (Singh et al., 2009). The reduction of Cr (VI) to Cr (III) can limit its mobility and toxicity by reduce the potential ecotoxicological impacts (Abdelaziz et al., 2007).

The trivalent chromium state is present predominantly in most soils. The fate of soil chromium is partly dependent on the redox potential and the soil pH. Under reducing conditions, Cr (VI) is reduced to Cr (III) in soils involving aqueous inorganic species, electron transfers at mineral surfaces, reactions with non-silt substances such as carbohydrates and proteins, or reduction by soil silt substances (Yasar et al., 2009). The reduction of Cr (VI) to Cr (III) is pH dependent, increasing with lower pH values. In aerobic soils, the reduction is possible, even at slightly alkaline pH, if the soil contains appropriate organic energy sources to carry out the redox reaction (Avom et al., 1997).

To reduce the impact of this pollution, several methods were tested in the world: The precipitation of heavy metals has long been the technique most used. Although this process is effective, it has drawbacks in that large amounts of sludge are produced which time

[1] Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (Algérie)

[2] Centre de Recherche Nucléaire de Birine (Algérie)

[3] Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles, Université de Djelfa (Algérie)

[4] Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie (Algérie)

[5] Université de Bouira (Algérie)

* Corresponding Author. E-mail:rebghani@hotmail.com

the cup is very long (Reddy et al., 1997). The use of activated charcoal in the adsorption process is also much in demand, and has a high adsorption capacity mainly due to its large specific surface, but it is still very expensive (Xue Wen et al., 2009). Attention was focused on the use of new adsorbents based on natural materials and abundant. This is the case of soil and different parts that compose it (especially clays) (Weidong et al., 2009).

Previously conducted studies on adsorption of Trivalent and Hexavalent chromium have shown that the parameters of influence: pH, initial concentration, temperature, adsorbent dose and contact time greatly influences the effectiveness of retention. This influence has been verified from the results obtained in this and other studies (Abdelaziz et al., 2007).

Our main objective in this study was to evaluate the chromium retention capacity in Ain Oussera area soil, using the nuclear radiotracer technique. To achieve this objective, we first identified our sample points on the region map, taking as reference the site of Essalam nuclear reactor, while setting a radius of twenty miles with scanning of the four directions (North, South, East and West). We have taken every precaution necessary to extract the different layers of soil to fifty centimeters depth, in order to have a correct representation and simulate better the responses scale laboratory.

- East soil sample: Latitude = 35° 35' 23'' N ;
Longitude = 2° 55' 52'' E.
- North soil sample: Latitude = 35° 43' 49'' N ;
Longitude = 3° 5' 25'' E.
- West soil sample: Latitude = 35° 34' 23'' N ;
Longitude = 2° 55' 8'' E.
- South soil sample: Latitude = 35° 25' 59'' N ;
Longitude = 3° 6' 59'' E.

Materials and methods

1. Soil Sampling

The four samples were dried at room temperature for 48 hours, then mix on a 1 mm sieve. It took 10 g of each depth sampled (0 - 50 cm), and all gave the mixed soil sample simulated for a single region chosen.

The particle size was determined according to NF X 31-107 standard (Bouzidi et al., 2010) in CRNB chemistry laboratory. This standard allows a determination of the particle size distribution in five fractions: clays (0 to 2 μm), fine silt (2 to 20 μm), coarse silt (20 to 50 μm), fine sand (50 to 200 μm) and coarse sand (200 to 2000 μm).

2. Chromium radiotracer preparation

1 mg/l of Chromium radiotracer solutions were prepared by neutron irradiation (K_2CrO_4) for the Hexavalent; and metal chromium for trivalent) at a neutron flux of $6.8 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ during eight hours in the Algerian Essalam reactor. Irradiated salt was dissolved in deionised water to the desired concentration.

Cr^{51} was obtained from Cr^{50} (n, γ) Cr^{51} . Irradiated chromium was also dissolved in deionised water to the desired concentration.

3. Adsorption experiments

The batch experiments were carried out in 100 ml conical flasks, where 0.5 g of soil and 50 ml of 1 mg/l chromium solution was added. After equilibrium, the solution was filtered through a 0.45 μm membrane.

γ activity was measured with high purity germanium detector combined with a gamma spectrometry system. The removal percentage adsorption (R %) was calculated using the following equation (Bouzidi et al., 2010) :

$$R (\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} * 100 \quad (1)$$

The effect of pH, temperature and sorbent dose was studied. The pH was varied from 2 to 12, temperature from 5 to 60 °C and sorbent dose from 0 to 40 g/l, and initial concentration from 0 to 1000 mg/l.

Results and discussion

1. Characterization of soil sample

(1) Particle size analysis of soil

Table 1 Soil particle size

	East soil	West soil	North soil	South soil
Clays (%)	9.10	9.54	10.37	9.76
Fine silt (%)	11.35	7.80	7.46	8.89
Coarse silt (%)	1.22	1.57	1.19	1.34
Fine sand (%)	43.95	42.71	43.66	43.54
Coarse sand (%)	34.38	38.36	37.32	36.23

The soil type is major sandy loam for all samples. The Ain Oussera soil in the vicinity of the Es-Salam reactor has approximately the same physicochemical properties within a radius of 20 km. It is a sandy soil poor in organic substance with 10% of clay minerals, and 80 % of sand.

(2) Activation neutron analysis

Chromium concentration in the used soils was determined in order to characterise the soil by using neutron activation analysis given in table 2. Obtained results revealed that chromium concentration for all samples was comprised between around 3.3 and 6.8 mg/l.

Table 2 Soil composition result

	East soil	West soil	North soil	South soil
[Cr] (ppm)	4.4 ± 0.2	6.8 ± 0.3	5.6 ± 0.3	3.3 ± 0.2

(3) X. ray diffraction (XRD)

The composition of the sample taken from the north is identical to the one taken from the east in accordance with the X-ray diffraction spectrum. It is the same for the sample taken from the south.

According to the spectrums presented above, we note the sample taken from the east is composed of calcite, saponite at 17 Å, and silicon oxide of an alpha crystal structure.

The X-ray diffraction analysis of the soil sample in the western region shows that it is composed mainly of saponite and silicon oxide.

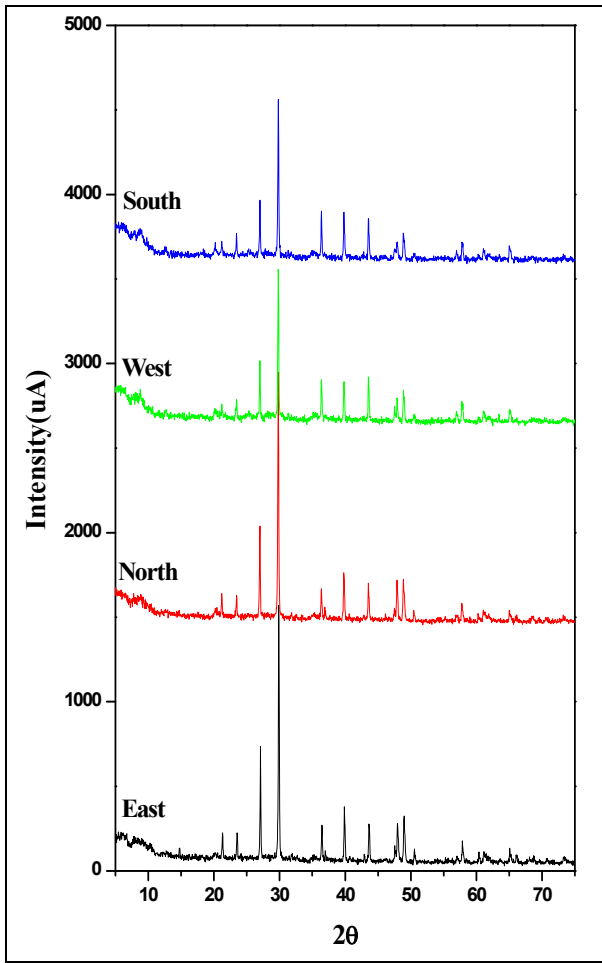


Fig.1 XRD spectra soil samples

These diffractions illustrate what is reported in the bibliography and what we have carried about XRD, focusing on the nature of the clay phases existing in the soil. Therefore, we will say that the smectite, the illite and the kaolinite are present in the soil of that region. We also note that the smectite is relatively high in fact, these two clays are generally the seat of irreversible sorption phenomena, illustrated by the migration of pollutants (cations) in the interfoliar spaces where they are trapped, especially heavy metals. Kaolinite clay which is a simple sheet presents a reversible adsorption at its edges.

2. Adsorption evaluation

(1) Chromium sorption kinetic

Chromium kinetic was studied during 6 hours as shown in figure 2, obtained results showed that Cr removal increase with increasing contact time, attains a value of about 70% for Cr (III) and 20% for Cr (VI) at around 20 minutes and does not change considerably for higher contact times values.

(2) Effect of pH

The effect of pH on the removal of chromium ions was investigated by testing values of pH ranging from 2.0 to 12. Results are shown in Figure 3 where it can be seen that the amount adsorbed for Cr (III) was found to increase with increasing pH. At Higher values of pH, a chromium hydroxide

could be formed as a solid phase precipitate which gives highest amount of adsorbed ions.

The Cr (VI) sorption was observed to increase with increasing pH attains a maximum at around pH 6 and decrease after 6.5 pH values, which exists predominantly as $HCrO_4^-$ in aqueous solution below pH 6. The elimination of chromium in its two forms is low for acidic pH values of soil. The same phenomenon has been clearly observed by Bouzidi et al., and Yasar et al. in soil.

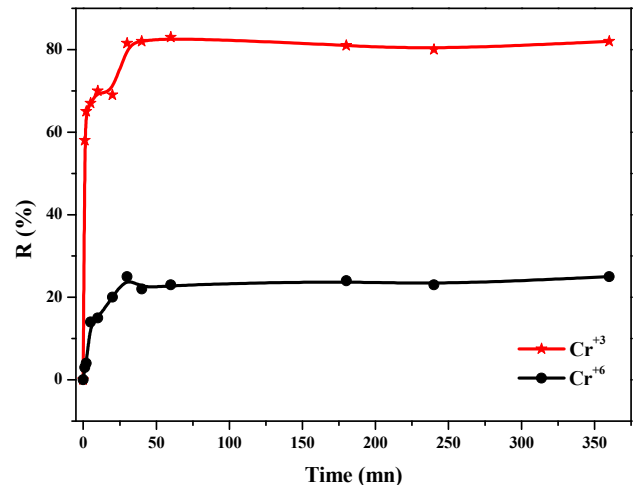


Fig.2 Chromium sorption kinetic

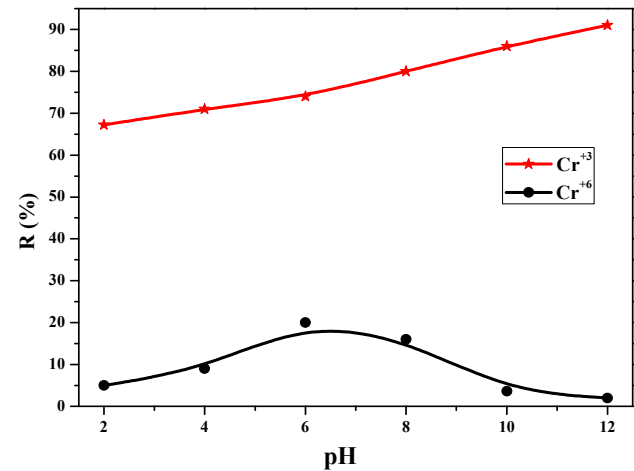


Fig.3 Influence of solution pH on chromium sorption

(3) Effect of adsorbent dose

Adsorbent dose effect on Chromium adsorption was studied by using six doses 1, 2, 10, 16, 20, and 40 g/l.

As shown in Figure 4, the sorption percentage increase with increasing dose. Such performance on the adsorbent may be attributed to the fact that some of the adsorption sites remain unsaturated during the adsorption process. However, the results also showed that the percentage of adsorption increased with increasing concentration of the solid because of the increase in the number of reaction sites available to the metal ions. When all of the available adsorption sites are occupied, increase in the sorbent dose does not change the uptake rate considerably.

(4) Effect of temperature

With temperature varying between 10°C and 40°C, the

chromium adsorption is maximum like shown on Figure 5.

The temperature effect study shows a slight variation of the adsorption rate for the five selected temperatures. Then, the environment temperature changes lightly affect the Chromium retention efficiency in this soil.

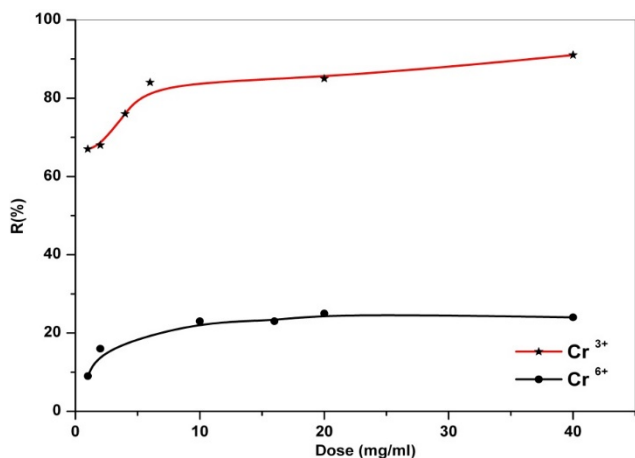


Fig.4 Effect of adsorbent dose

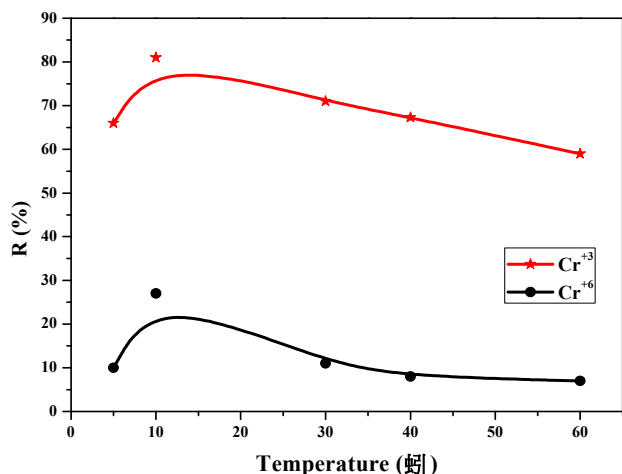


Fig.5 Influence of temperature

(5) Effect of initial concentration

The effect of initial concentration on chromium adsorption is visualized in Figure 6, implied a considerable effect on Cr (VI) removal.

As shown in figure 6, adsorption decreases with the increase of initial concentration for constant pH and adsorbent dose levels.

These results showed that if the initial concentration increases, the available adsorption sites become occupied and consequently the Chromium ions uptake depends closely to the initial concentration.

3. Adsorption isotherm

The adsorption data were fitted using the Freundlich equation, linearized form of this isotherm can be represented in the following:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

Where q is the amount of solute adsorbed per unit weight of solid (mol.g^{-1}), K_F and $1/n$ are Freundlich constants related to sorption capacity and intensity of adsorption, respectively. (Abdelaziz B. et al.,2007).

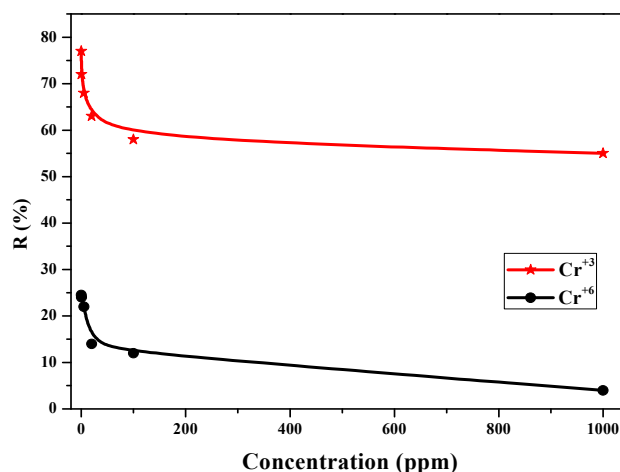


Fig.6 Effect of initial concentration

The validity of isotherm model is tested by comparing the experimental and calculated data in figure 7.

Calculated Freundlich parameters K_F and n are provided in Figure 8 and 9. The Freundlich equation (3) is well suited to describe the equilibrium aqueous phase. Its empirical formula is:

$$q = K_F * C_n^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

(K_F) and (n) are Freundlich constants, indicative of the intensity and adsorption capacity (Mohammad Saeid Hosseini et al. 2009). This formula was used in its linear form.

$$1/n = 3,638 ; K_F = 12,884 ; R^2 = 0,956$$

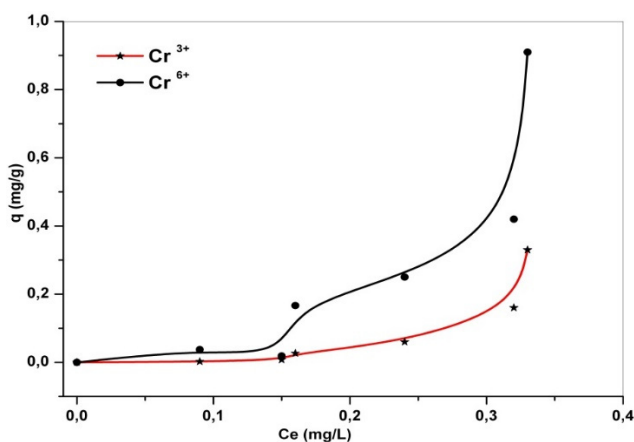


Fig.7 Adsorption isotherms

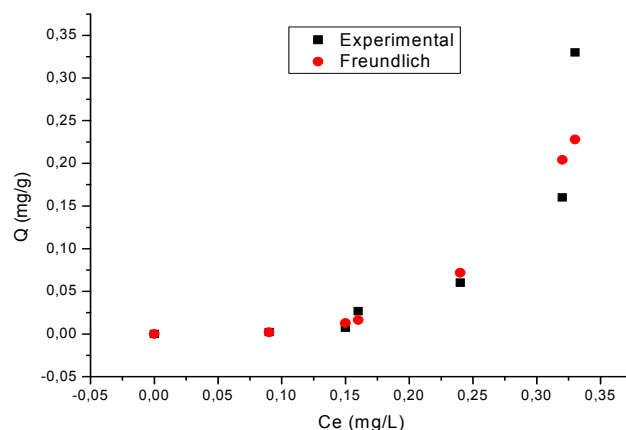


Fig.8 Freundlich isotherm

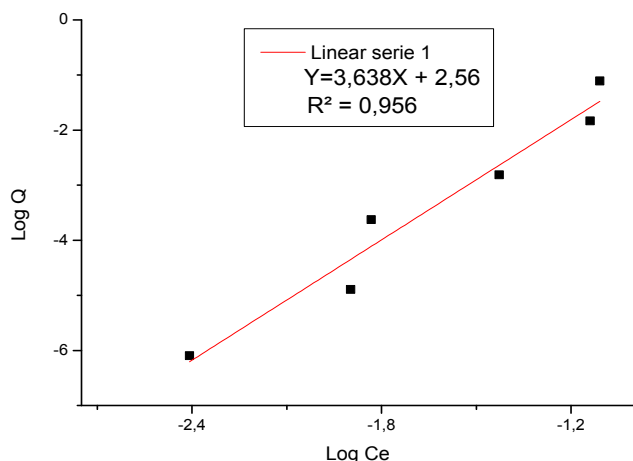


Fig.9 Freundlich isotherm linearization

4. Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters calculate, allow us to show the influence of temperature on the adsorption and to compare the results with those from the literature. These results were obtained from the Van't Hoff law (Yasar A. et al., 2009).

- The distribution coefficient: $K_d = \frac{[Cr]_s}{[Cr]_l}$ (5)

- The enthalpy change: $\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_d(T_2)}{K_d(T_1)}$ (KJ/mole) (6)

- The Gibb's free energy change: $\Delta G^0 = -RT \ln K_d$ (KJ/mole) (7)

- The entropy change: $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ (KJ/mole) (8)

The calculated values of ΔH , ΔG and ΔS are given in Table 3.

In this study, the Gibbs free energy change values were found to be negative, which indicated what has encouraged the feasibility and spontaneity of the chromium adsorption (Yasar Aydın A. et al. 2009). The enthalpy change was $-48.254 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for Cr (III) and $-26,728 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for Cr (VI), which indicated the exothermic nature of adsorption process.

Table 3 Thermodynamic parameters result

[Cr]	K_d (L/g) (5°C / 60°C)	ΔH (KJ/mole)	ΔG (KJ/mole) (5°C / 60°C)	ΔS (KJ/mole K) (5°C / 60°C)
1 ppm (Cr ³⁺)	0,194 / 0,144	-48,254	-3,790 / -5,365	-0,187 / -0,160
1 ppm (Cr ⁶⁺)	0,011 / 0,075	-26,728	-10,423 / -7,171	-0,0586 / - 0,0587

Conclusion

The present study shows us the composition of Ain Oussera soil which can be useful as an adsorbent to immobilize toxic pollutants from water. This immobilization has been tested in this work, and has been found to be very effective for Cr (III), and insufficient for Cr (VI).

In this study, the adsorption of chromium on Ain Oussera soil has been monitored in batch methods. Biosorption efficiency was shown to be affected by various experimental parameters including solution pH, temperature, and initial concentration.

Thermodynamic analysis confirmed the spontaneous and exothermic character of adsorption process. The decrease in randomness of species resulted with negative entropy.

The use of radiotracer technique to evaluate adsorption of soil has enabled us to know the quantity of chromium retained.

References

- [1] Abdelaziz, B., Abdelrani, Y., Lahbib, N., and Boumediane, T. (2007). "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant Stevensite." *Journal of Hazardous Materials*, 140(2007), 104-109.
- [2] Adel, M. Z., and Norman, T. (2003). "Chromium in the environment: factors affecting biological remediation." *Plant and Soil*, 249, 139-156, 2003.
- [3] Arunima, S., and Krishna, G. B. (2004). "Adsorption of chromium VI on Azadirachta Indica (Neem) Leaf Powder." *Adsorption*, 10, 327-338, 2004.
- [4] Avom, J., Ketcha J., Matip, M., and Germain, P. (1997). "Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale." *African Journal of Science and Technology*, Vol. 2, 2, 1-7.
- [5] Bouzidi, A., Souahi, F., and Hanini, S. (2010). "Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physico-chemical conditions." *Journal of Hazardous Materials*, 184, 640-646.
- [6] Hamadi N., Chena X.D., Farid, M., and Lu, M. (2001). "Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust." *Chemical Engineering Journal*, 84, 95-105.
- [7] Jose, R. P., Martha, L. L., Maheh, N., Geoffrey, S., and Jorge, G. (2009). "The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain." *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41, 1665-1677
- [8] Mohammad, S. H., and Foroogh, B. (2009). "Cr(III)/Cr(VI) speciation determination of chromium in water samples by luminescence quenching of quercetin." *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1062-1067.
- [9] Reddy, K., Parupudi, S., Devulapalli, S., and Charlie, Y. X. (1997). "Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics." *Journal of Hazardous Materials*, 55, 135-158.
- [10] Romina, C., Patricio, L., Mariano, E., and Angela, M. (2009). "Effect of different doses of hexavalent chromium on mandibular growth and tooth eruption in juvenile Wistar rats." *Experimental and Toxicologic Pathology*, 61(2009), 347-352
- [11] Selvaraju, N., and Pushpavanam, S. (2009). "Adsorption Characteristics on sand and brick beds." *Chemical Engineering Journal*, 147, 130-138.
- [12] Singh, K.K., Hasan, S.H., Talat, M., Singh, V.K., and Gangwar, S.K. (2009). "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran." *Chemical Engineering Journal*, 151(2009), 113-121.
- [13] Weidong, Z., Junteng, L., Zhongqi, R., Shuguang, W., Chang, S. D., and Jingnan, M. (2009). "Kinetic study of chromium

- (VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier.” *Chemical Engineering Journal*, 150(2009), 83-89.
- [14] Xue, W. B., Yi, A. H., Zhang, Z. Q., Tang, C. L., Zhang, X. C., and Gao, J. M. (2009). “A New Competitive Adsorption Isothermal Model of Heavy Metals in Soils.” *Pedosphere*, 19(2009), 251-257.
- [15] Yasar, A. A., and Nuran, D. A. (2009). “Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics.” *Chemical Engineering Journal*, 151(2009), 188-194.
- [16] Zhongren, Y., Samantha, E. B., Jinwen, W., and James, E. (2009). “Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water.” *Journal of Hazardous Materials*, 166(2009), 74-78.

2015年06月11日 收稿

2016年01月13日 修正

2016年06月13日 接受

(本文開放討論至2016年9月30日)

Publication 2



Response of *Artemisia herba alba* to hexavalent chromium pollution under arid and semi-arid conditions

A. E. M. Rebhi^{a,c}, H. Lounici^b, M. B. Lahrech^c, and J. L. Morel^d

^aEcole Nationale Polytechnique, El Harrach, Algeria; ^bUniversité Mohand Oulhaj, Bouira, Algeria; ^cLaboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles, Université Ziane Achour, Djelfa, Algeria; ^dLaboratoire sols et environnement, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

ABSTRACT

The aim of this work is to study and evaluate in situ, the *Artemisia herba alba* responses to hexavalent chromium stress in the arid and semi-arid steppe Algerian soil. This metallic pollutant was selected to its high toxicity and to its great release from several industrial and agricultural activities emissions in the area of the study region. *Artemisia herba alba* is a medicinal plant but also a forage species widely used in pasture. It has dominated then adapted to the arid and semi-arid climate of Algerian steppe region, due principally to their morphological and physiological characteristics.

To establish this work, *A. herba alba* species were selected in the Algerian steppe region, and their soils were treated weekly with K_2CrO_4 solution for about three months. Chromium concentrations were determined in the soil and in the different plants' parts to verify its absorption and translocation with and without pollution simulation.

This study demonstrated that *A. herba alba* has a strong resistance to high concentrations of hexavalent chromium. An increase in chromium concentrations at the different parts of plant's has been noticed, without affecting its growth and vegetative development. The results of physiological and elementary analysis indicated that chromium was absorbed by *A. herba alba*. Cr (VI) accumulation in plant increase when they are increasing in soil. Translocation factor results indicated that Cr (VI) was mainly accumulated by *A. herba alba* roots. Particle size analysis showed that the soil is poor in organic substances and mostly sandy loams with 79.77% of sand and 9.76% of clay minerals.

KEYWORDS

Artemisia herba alba;
chromium; pollution;
responses; soil

Introduction

Emission of toxic elements by industrial activities may lead to soil contamination and subsequent transfer to the food chain (Kumar et al. 2008). This issue has been highly documented for several industrial areas located under temperate, cold, and tropical climates. Soil metal pollutants have always been considered as a major threat to living organisms, they have been introduced into the human food chain through plants (Gondal et al. 2009). However, in the case of dry climates, information remains rather scarce despite the existence of extensive agriculture on contaminated agricultural land (Ben Gal et al. 2006). Metal trace elements are naturally present in soils with small quantities, and their concentration may sharply increase due to anthropogenic activities to reach fatal limits to organisms in some cases (Bonito et al. 2018). Then, a special attention is paid to the knowledge of metal pollutants' effects on plants and their tolerance in nature protection field.

Present in the environment mainly in one of two valence states: trivalent chromium, an essential nutrient that occurs naturally and helps the use of sugar, protein, and fat by the body (Benammou et al. 2007; Reale et al. 2016).

The hexavalent form compounds have been estimated to be more toxic than the trivalent form compounds (Nilisha et al. 2017). It is released into the environment from a wide range of industries such as tanneries, textiles, cement factories, electroplating, steel production works, paints and pigments, metal finishing and metal plating, tobacco smoke, and upon leaching from improper sanitary landfills (Zayed and Terry 2003; Singh et al. 2013; Cheballah et al. 2015). In plants, Cr is toxic and does not play any role in their metabolism (Panda and Choudhury 2005). Accumulation of Cr by plants can reduce growth, induce chlorosis in young leaves, reduce pigment content, alter enzymatic function, and damage root cell membrane (Panda et al. 2002). Plants chromium toxicity is observed at multiple levels such as yield decrease, leaves and roots growth inhibition, inhibition of enzymatic activities and mutagenesis (Ratheesh Chandra et al. 2010). Toxic effects of chromium have been reported in water relations of plants (Shahid et al. 2017), mineral metabolism, growth and development (Rout et al. 2000), seed germination (Peralta et al. 2001), enzymatic activities, and translocation of sugars (Zeid 2001). Cr is found naturally in non-contaminated soils at concentration varying

Table 1. Chromium concentration in edible plants grown on uncontaminated soils (Katz and Salem 1994).

Crop	Cr (mg.kg ⁻¹)
Beet root	0.05
Brussels sprout	0.14
Cabbage	0.15
Carrot	0.08
Corn	0.37
Green bean	0.04
Kale	0.04
Lima bean	0.10
Onion	0.19
Potato	0.21
Thyme	10
Black pepper	3.70
Cloves	1.50
Tumeric	1.71
Cumin	1.61
Fenugreek	1.01

from 10 to 50 mg kg⁻¹, depending on the parental material (Vivek et al. 2013). In ultramafic soils (serpentine), it can reach up to 125 g kg⁻¹. Concentrations in plants growing in non-contaminated soils are generally lower than 1 mg.kg⁻¹ Cr (DW), rarely exceed 5 mg.kg⁻¹ as shown in Table 1 (Katz and Salem 1994), and typically in the range of 0.02–0.2 mg kg⁻¹ (DW) (Anjum et al. 2010). Cr uptake from aqueous media depends on the pH, on Cr oxidative state and its concentration, and on salinity (Singh et al. 2013). Generally, trivalent chromium accumulates in the roots, whereas hexavalent chromium is translocated to the aerial parts (Merian 1991). Some plant species (especially those growing on serpentine soils), however, can accumulate relatively large amounts of the element in their shoots (Weber et al. 2004). In arid areas, emissions of Cr are mainly due to Chromium-contaminated soils destroy crops and pose serious health hazards to humans by entering through food chain (Singh et al. 2013). This solubility gives a high mobility in ecosystems (Singh and Sharman 2009; Belkessam et al. 2017). In coarse-textured soils and in arid areas, hexavalent Cr leaches through soil layers, and reaches easily the groundwater to 90 and 24%, respectively, maximum adsorption reached for Cr (III) and Cr (VI), with a spontaneous reaction ($\Delta H^\circ < 0$) (Rebhi et al. 2016).

Artemisia herba alba used in this study is a best folder value species in the pastoral ecosystems reconstruction for the arid and semi-arid climates. It contains essential oils with antiseptic, vermifuge, and antispasmodic properties (Tahraoui et al. 2007). It is widely used in pharmacology with applications in the treatment of diabetes too (Tastekin et al. 2006; Hamza et al. 2011). *Artemisia herba alba* is one of the soil conservation species and a source of food but it consists of a risk when it grows in polluted soils (Escudero et al. 2000). That is why special attention is given to the plant behavior study in soil pollution.

In general, the literature reports poor correlations between Cr concentrations in plant tissues and in soils with a low or high, naturally occurring, the concentration of Cr as shown in Table 2 (Vivek et al. 2013; Vartika et al. 2014). This fraction, often determined as “extractable Cr,” is highly variable, ranging from 0.01 to 4 mg kg⁻¹ (Towill et al. 1978).

Table 2. Chromium concentration in a variety of plants growing on soils containing low and high chromium concentrations (Vartika et al. 2014).

Plant species	Low-Cr soils (20–180 mg/kg Cr)	High-Cr soils (190–10,680 mg/kg Cr)
Gramineae species	0.003–0.5	0.09–1.73
Trees and shrubs	0.07–0.5	0.07–2.5
Vegetables	0.02–1.01	0.04–9.6
Legumes	0.14–0.99	0.14

The objective of this research is to determine the responses of *A. herba alba* to the stress brought by the hexavalent chromium present in the Algerian steppe region soil and eventually application in phytoremediation.

Materials and methods

Experimental site

The experiment was conducted in the field near Ain Oussera, 200 km in the South of Algiers, located at the area of Algeria steep (Figure 1, N 35,408701; E 2,927128).

The study area is arid to semi-arid in nature, located in the center of the Algerian steppe, bordered at the north by the Tellian Atlas and in the south by the Saharan Atlas. The region climate is arid Mediterranean type with a cold winter. The rainy season extends from September to June with peaks in November and April. Mean annual precipitation is 225.7 mm, and mean annual temperature is 14.2 °C. Monthly mean temperature ranges from 4.4 °C in December to 34.1 °C in July. The pedological study of the area presents a heterogeneous distribution of soils. There are three categories of soils: the class of calcimagnetic soils, the class of isohumic soils and the class of poor soils. Soil samples were taken with the plant from 50 cm of depth. Their preparations and analysis were carried out at the LSE laboratory of Lorraine University (France). After drying, the plants were sampled separately (roots, stems, and leaves) and rinsed with tap water to avoid any impurities.

Experiment

Ten plant species (five for the control and five for the pollution simulation) were selected in the surrounding area of Ain Oussera and were treated weekly with hexavalent chromium solution over a period from February to May of 2013, 2014 and 2015 in the Algerian steppe region soil.

Plants were harvested, dried, and separated into leaves, stems, and roots, then ground. Then, they have suffered crushing and sieving to 2 mm to have powder for metal concentration analysis.

Soil was sampled from the same place of the plant (Figure 2). Chromium solution was prepared from K₂CrO₄ in water deionized to 1000 ppm, to be used only for the soil, without touching the aerial parts of the plant.

Plant and soil analysis

The plant samples were thoroughly washed with running water and raised with deionized water to remove any soil particles attached to the plant surfaces, and then drying.



Figure 1. North Algeria map, showing the study steppe zone.



Figure 2. *Artemisia herba alba* of Ain Oussera region (Image taken in 2015).

Metal chromium contents of the soil and the plant samples were extracted by acid digestion ($[\text{HNO}_3] = 14.65 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 12.0 \text{ mol.l}^{-1}$), followed by measurement of all major and minor interest elements concentrations by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) using an iCAP 6000 series ICP-spectrometer apparatus.

The particle size was determined according to NF X 31-107 (AFNOR, 2004) standard. This standard allows a determination of the particle size distribution in five fractions: Clays ($0-2 \mu\text{m}$); fine silt ($2-20 \mu\text{m}$); coarse silt ($20-50 \mu\text{m}$); fine sand ($50-200 \mu\text{m}$), and coarse sand ($200-2000 \mu\text{m}$).

The soil pH was measured in deionized water with 1/5 ratio following NF ISO 10390 procedure (AFNOR, 1994). The pH value determines the physical, chemical, and biological behavior of the soil. The best compromise is obtained, for neutral soils, not very acidic or not very basic. The pH also makes it possible to estimate the amount of H^+ ions present in the soil and the degree of saturation of

the cation exchange capacity. The pH meter used is HACH Sension 1.

The cation exchange capacity (CEC) was measured after exchange with a 36 mM ammonium oxalate solution (NF X 31-130, AFNOR, 1993).

The electrical conductivity of the soil provides information on the degree of salinity of the soil. The Durand scale (Durand 1983) was used to indicate the soil salinity class on an extract of 1/5 and its effect on crop yield.

Calculation of the translocation factor (TF)

The ability of plants to tolerate and accumulate heavy metals is useful for phytoremediation purpose measured using translocation factor which is defined as the ratio of metal concentration in the shoots to the roots $[\text{Metal}]_{\text{Leaves}} / [\text{Metal}]_{\text{Roots}}$, to show metal translocation properties from roots to leaves (Nouri et al. 2009). Translocation Factor represents the relationship between chromium concentrations in the aboveground, the underground tissues and the soil (Nouri et al. 2009; Kabata-Pendias and Pendias 2010).

Statistical analysis

The experimental data were subjected to analysis of variance (ANOVA) compared the treatment mean values with Duncan's multiple-range test ($p < 0.05$).

Results and discussion

As shown in Figure 3, the results obtained from the particle size analysis reveal sand percentages close to 80%. Then, the soil type is major sandy loam poor in organic substance, with 79.77% of sand and 9.76% of clay minerals. According to the soil texture triangle (FAO), which determines the textural class of soils, the study area presents mainly sandy soil

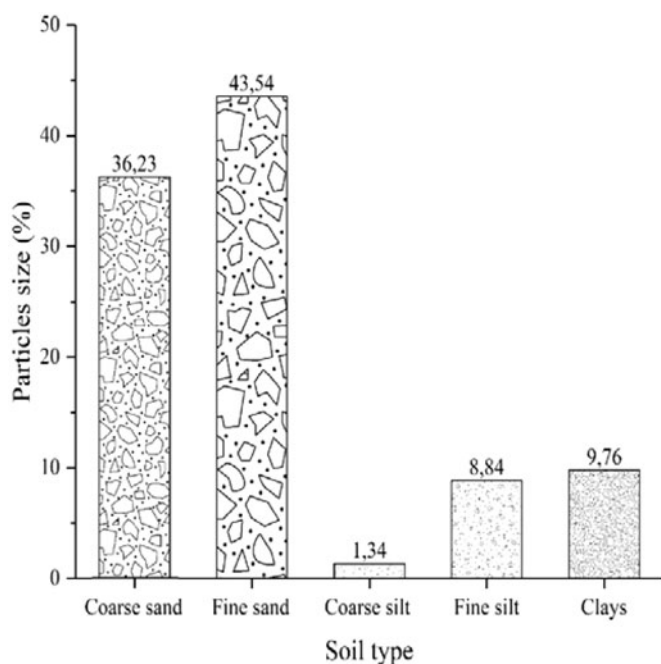


Figure 3. Particle size analysis of soil.

Table 3. Results of soil pH, CEC, and electric conductivity.

Parameters	Soil
pH	8.46 ± 0.11
Conductivity	μS/cm 521.75 ± 27.53
CEC	cmol+/kg 5.53 ± 0.02

types. The sandy soils are very permeable to water and air because of their textural porosity (particle spacing), resulting in good aeration, good soil drainage, and good root development. The leaching of the upper horizons is favored with a view to their desalination.

In Table 3, the pH results of soil varying between 8.34 and 8.62 show that the soil is moderately alkaline to strongly alkaline type according to the classification of Gauchers and Soltser (1981). Soils with an alkaline pH are often calcareous soils or whose absorbent complex is saturated with sodium ions. This type of soil can lead to incomplete solubilization of certain elements (Loyer 1991). The results of soil electric conductivity obtained in Table 3 show that the Ain Oussera region soil is of class I (Unsalted), according to the Soil Salinity Classification of the Durand scale (Durand 1983).

The soil of the study area is characterized by a low CEC as shown in Table 3 (5.53 cmol+/kg). This is mainly due to the high content of sand and the low amount of organic matter. A low level of CEC mainly concerns soils that are poor in clay and humus.

Overall, the concentrations of chromium after pollution simulation are significantly higher compared to the control. According to the results obtained in 2013, we notice that the chromium concentrations in the different parts of *A. herba alba* are 10–15 fold lower than in the soil. On the other hand, after simulation of the pollution, we see that

Table 4. Results of Cr concentrations in plant and soil results; Synthesis (Estimated averages)–Q1.

Cr (mg/kg)	Control			K ₂ CrO ₄		
	Soil	Roots	Leaves	Soil	Roots	Leaves
2013	18.003 ^a	1.670 ^a	1.193 ^a	86.980 ^a	85.740 ^a	25.723 ^b
2014	13.607 ^b	2.453 ^a	1.697 ^a	149.480 ^a	267.930 ^a	68.463 ^{ab}
2015	13.470 ^b	1.643 ^a	1.550 ^a	144.667 ^a	324.350 ^a	84.983 ^a
Pr > F	0.002	0.718	0.434	0.359	0.173	0.073
Signification	Yes	No	No	No	No	No

(a, b, and ab): Statistical significance of differences between values indicated by the different letters (two way-ANOVA) followed by Duncan's test. The same letters indicate similar groups.

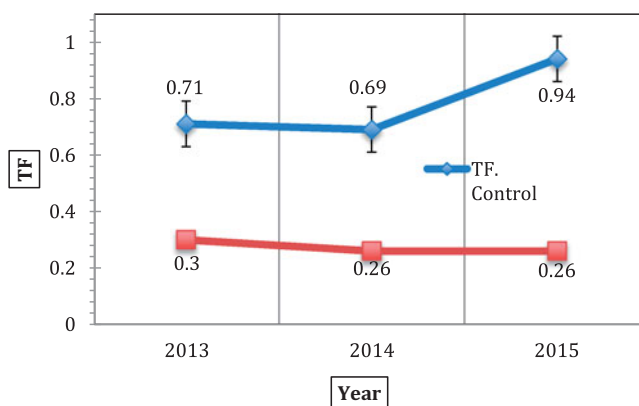


Figure 4. Translocation factor results of *Artemisia herba alba*.

these concentrations are higher in the roots compared to it in the soil and the leaves. Nearly, the same remarks are noticed for the other 2 years.

The physiological and elementary results in Table 4 show us clearly the strong resistance of *A. herba alba* to adapt to the abiotic stress of chromium pollution. Of all the experiments carried out during 3 years, only two plants could not resist to the chromium pollution simulation. An increase in chromium concentrations at the different parts of the species was observed, without affecting its growth and vegetative development. The plant adapted no avoidance strategy over the 3 years (2013, 2014, and 2015) of Cr (VI) pollution simulation. Indeed, chromium has accumulated mainly in the underground part of the plant. In addition, monitoring of this contamination has led to an increase in the concentration of chromium in the different organs of the underground and aerial plant. Cary and Kubota (1990) observed the same phenomenon that some plants growing in low-Cr soil often appear to have lower Cr concentrations than similar plants grown on high-Cr soil that the latter may be contaminated with chromium. Ramachandran et al. (1980) found out that the maximum amount of Cr is in roots followed by leaves and then fruits. Liu et al. (2009) observed the same remarks in *Leersia hexandra Swartz* that the accumulated chromium was preferentially stored in the cell walls of roots and the vacuoles of leaves. The fraction containing the lowest level of Cr was the organelle fraction in roots as well as leaves. Roots, in general, accumulate 100-fold higher Cr than shoots (Zayed et al. 1998).

The translocation factor results, which is the internal chromium transportation from roots to leaves, shows that Cr accumulated by *A. herba alba* was mainly retained in

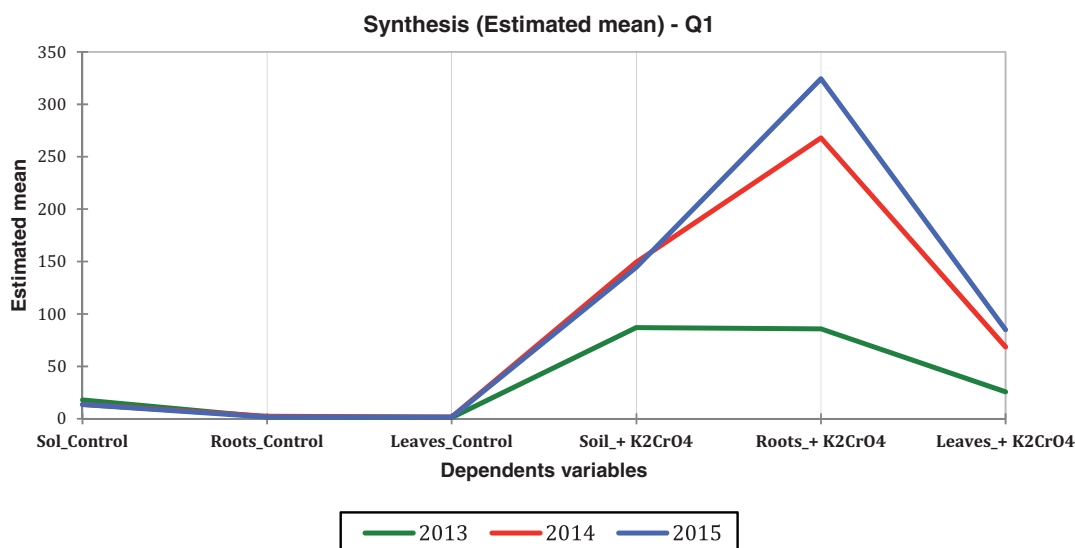


Figure 5. Synthesis of chromium concentrations in soil and plant (treatment values with Duncan's multiple-range test).

roots, as shown in Figure 4. For $TF > 1$ values, the plant will be a good choice to be used in phytoremediation application.

The Results obtained from the statistical analysis (ANOVA test) have shown the significant differences at the p -values < 0.05 . On the one hand, in the concentration of chromium after pollution compared to the control, and on the other hand between soil and the different parts of plant (Figure 5). As indicated by Duncan's test, which was performed to quantify particular differences between concentration means as shown in Figure 4. The groups of concentration were found and are specified (a, b, and ab).

Conclusion

This study showed that *A. herba alba* has a strong resistance to high concentrations of Cr (VI). An increase in chromium concentrations at the different parts of *A. herba alba* has been observed, without affecting its development and vegetative improvement.

The results of the physiological and elementary analysis of *A. herba alba* proved its resistance to adapt to the abiotic stress of metallic pollution, under arid and semi-arid conditions. On all the experiments carried out, it should be noted that only two plants could not resist the simulation of hexavalent chromium contamination, which is irrelevant compared to the total number of plants used.

This study also reveals that no avoidance strategy was adjusted by the plant over the 3 years of chromium pollution simulation. Actually, hexavalent chromium has accumulated essentially in the roots. Additionally, monitoring of this contamination has led to an increase in the concentration of chromium in the different organs of the underground and aerial plant.

References

Anjum MF, Zia MA, Ashraf M, Khalid Z. 2010. Effect of chromium on growth attributes in sunflower (*Helianthus annuus* L.). In: Gökçekus

- H, editor. Survival and sustainability, environmental earth sciences. Berlin, Heidelberg: Springer. doi:10.1007/978-3-540-95991-5_93
- Belkessam F, Lounici H, Drouiche N, Aidene A, Soni R. 2017. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Desalin Water Treat.* 86:221–230. DOI: 10.5004/dwt
- Ben-Gal A, Tal A, Tel-Zur N. 2006. The sustainability of arid agriculture: trends and challenges. *Ann Arid Zone.* 45(2):1–31.
- Benhammou A, Yaacoubi A, Nibou L, Tanouti B. 2007. Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. *J Hazard Mater.* 140(1–2):104–109. Issues
- Bonito MD, Breward N, Crout N, Smith B, Young SD, Zhang H. 2018. Extraction and characterization of pore water in contaminated soils. In: DeVivo B, Belkin H, editors. *Environmental geochemistry: site characterization, data analysis and case histories.* 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. p. 195–235. Chapter 10.
- Cary E, Kubota J. 1990. Chromium concentration in plants: effects of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. *J Agric Food Chem.* 38(1):108–114.
- Chebhallah K, Sahmoune A, Messaoudi K, Drouiche N, Lounici H. 2015. Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation. *Chem Eng Proc Intensif.* 96:94–99.
- Durand JH. 1983. *Les sols Irrigables. Etude pédologique.* Presses Universitaire de France. Agence de Coopération Culturelle et Technique. 338 p.
- Escudero A, Albert Maria J, Pita JM, Felix P-G. 2000. Inhibitory effects of *Artemisia herba-alba* on the germination of the gypsophyte *Helianthemum squamatum*. *Plant Ecol.* 148:71–80.
- Gauchers F, Soltser H. 1981. *Base de la production végétale, le sol.* Edition Techniques agricoles.
- Gondal M, Hussain T, Yamani Z, Baig M. 2009. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS. *J Hazard Mater.* 163(2–3):1265–1271.
- Hamza N, Berke B, Cheze C, Le Garrec R, Lassalle R, Agli AN, Robinson P, Gin H, Moore N. 2011. Treatment of high fat diet induced type diabetes in mice by two medicinal plants used in traditional treatment of diabetes in the east of Algeria. *J Ethnopharmacol.* 133(2):931–933.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2010. *Trace elements in soils and plants.* 4th ed. Florida: CRC Press, Inc. 548 p. International Standard Book Number 106 B/W Illustrations ISBN 9781420093681.
- Katz S, Salem H. 1994. *The biological and environmental chemistry of chromium.* New York: VCH Publishers. 220 p. *J Appl Toxicol.* 15: 337. ISBN 1–56081–629–5.

- Kumar R, Bishnoi NR, Garima, Bishnoi K. 2008. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chem Eng J*. 135:202–208.
- Liu J, Duan C-Q, Zhang X-H, Zhu Y-N, Hu C. 2009. Subcellular distribution of chromium in accumulating plant *Leersia hexandra* Swartz. *Plant Soil*. 322(1–2):187.
- Loyer JY. 1991. Classification des sols salés: les sols Salic. *Cah Orstom Ser Pédol*. XXVI:51–61.
- Merian E. 1991. Metals and their compounds in the environment, occurrence, analysis, and biological relevance. Weinheim, Allemagne: VCH. pp. xxiii +1438 pp.
- Nilisha I, Shilpa M, Yogesh P. 2017. Toxic hexavalent chromium removal from aqueous matrices using passive waste biomass: kinetics and adsorption isotherm models. *Ind J Publ Health Res Develop*. 8:788–795.
- Nouri J, Khorasani N, Lorestani B, Karami M, Hassani AH, Yousefi N. 2009. Accumulation of heavy metals in soil and uptake by plant species with phytoremediation potential. *Environ Earth Sci*. 59(2): 315–323.
- Panda S, Choudhury S. 2005. Métaux toxiques dans les plantes; stress chromique chez les plantes. *Braz J Plant Physiol*. 17(1):95–102. doi: 10.1590/S1677
- Panda S, Mahapatra S, Patra HK. 2002. Chromium toxicity and water stress simulation effects in intact senescing leaves of green gram. In: Panda SK, editor. *Advances in stress physiology of plants*. New Delhi, India: Scientific Publishers. p. 129–136.
- Peralta J, Gardea R, Torresdey JL, Tiemann KJ, Gomez E, Arteaga S, Rascon E. 2001. Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bull Environ Contam Toxicol*. 66(6):727–734.
- Ramachandran C, Peter KV, Gopalakrishnan PK. 1980. Drumstick (*Moringa oleifera*): a multipurpose Indian vegetable. *Econ Bot*. 34(3):276–283.
- Ratheesh Chandra P, Abdussalam AK, Nabeesa S, Jos TP. 2010. Distribution of bio-accumulated cd and cr in two vigna species and the associated histological variations. *J Stress Physiol Biochem*. 6(1): 4–12. ISSN 1997-0838.
- Reale L, Ferranti F, Mantilacci S, Corboli M, Aversa S, Landucci F, Baldisserotto C, Ferroni L, Pancaldi S, Venanzoni R. 2016. Cytological and morpho-physiological responses of common duckweed (*Lemna minor* L.) to chromium. *Chemosphere*. 145:98–105.
- Rebhi A, Bouzidi A, Lahreche MB, Mouhouche F, Ararem A, Rebhi F, Lounici H. 2016. Evaluation of trivalent and hexavalent chromium retention on Ain Oussera soil by the batch method and radiotracer technique. *J Chin Soil Water Conserv*. 47(3):165–170.
- Rout G, Samantaray S, Das P. 2000. Effects of chromium and nickel on germination and growth in tolerant and non-tolerant populations of *Echinochloa colona* (L.) *Chemosphere*. 40(8):855–859.
- Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, Khalid S, Bibi I, Niazi NK, Dumat C, Rashid MI. 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. *Chemosphere*. 178:513–533.
- Singh D, Sharman L. 2009. Effect of chromium on seed germination and seedling growth of green gram (*Phaseolus aureus* L) and chickpea (*Cicer arietinum* L). *Intern J Appl Nat Sci*. 6:37–46.
- Singh HP, Mahajan P, Kaur S, Batish DR, Kohli RK. 2013. Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environ Chem Lett*. 11(3):229–254. doi:10.1007/s10311-013-0407-5
- Tahraoui A, El-Hilaly J, Israili Z, Lyoussi B. 2007. Ethnopharmacological survey of plants used in the traditional treatment of hypertension and diabetes in south-eastern Morocco (Errachidia province). *J Ethnopharmacol*. 110(1):105–117.
- Tastekin D, Atasever M, Adiguzel G, Keles M, Tastekin A. 2006. Hypoglycaemic effect of *Artemisia herba alba* in experimental hyperglycaemic rats. *Bull Vet Inst Pulawy*. 50:235–238.
- Towill LE, Shriner CR, Drury JS, Hammons AS, Holleman JW. 1978. Reviews of the environmental effects of pollutants: Chromium. ORNL/EIS-80. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory. 285 p.
- Vartika R, Pramod K, Sayyada K. 2014. Effect of chromium on antioxidant potential of *Catharanthus roseus* varieties and production of their anticancer alkaloids: vincristine and vinblastine. *Biomed Res Int*. 2014:934182.
- Vivek P, Vivek D, Radhey S. 2013. Hexavalent chromium induced inhibition of photosynthetic electron transport in isolated spinach chloroplasts. *Photosynthesis Zvy Dubinsky*, IntechOpen. doi: 10.5772/55143
- Weber M, Harada E, Vess C, Roepenack-Lahaye E, Clemens S. 2004. Comparative microarray analysis of *Arabidopsis thaliana* and *Arabidopsis halleri* roots identifies nicotianamine synthase, a ZIP transporter and other genes as potential metal hyperaccumulation factors. *Plant J*. 37(2):269–281.
- Zayed A, Gowthaman S, Terry N. 1998. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. Duckweed. *J Environ Qual*. 27(3): 715–721.
- Zayed A, Terry N. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*. 249:139–156.
- Zeid I. 2001. Response of *Phaseolus vulgaris* to chromium and cobalt treatment. *Biol. Plant*. 44:111–115.