

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE LA NATURE ET DE VIE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie

Option : Chimie-physique

Intitulé : Méthodes physiques d'analyse

THEME

**DÉCONTAMINATION PAR PHYTOREMÉDIATION ET
ANALYSE DE SOLS CONTAMINÉS PAR LES
HYDROCARBURES**

Présenté par :

NADIRA ARAB

Soutenu : 19 juin 2012 devant le jury composé de:

Dr. LEGHOUCHE E.	Pr.	UNIVERSITE DE JIJEL	PRESIDENT
Dr. TOUABET A.	Pr.	UNIVERSITE DE L'USTHB	RAPPORTEUR
Dr. GUERMOUCHEM H.	Pr.	UNIVERSITE DE L'USTHB	EXAMINATEUR
Dr. BOUDJERDA A.	M.C.A	UNIVERSITE DE JIJEL	EXAMINATEUR

2011-2012

Remerciement

Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, le professeur A. TOUABET. Je lui exprime vivement ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux, sa confiance et ses encouragements qui m'ont permis de réaliser cette thèse .

Je tiens à présenter mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur E. LEQHOUCHE, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis très sensible à cet honneur, qu'il soit assuré de mon plus profond respect.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur BOUDJERDA A. de l'Université de JIJEL en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur M.H. GUERMOUCHE pour m'avoir donné la chance d'effectuer une partie de mon travail au sein de son laboratoire de Chromatographie de la Faculté de Chimie de l'USTHB et de juger cette thèse.

Un grand merci à Messieurs S. Sebih, S. Boudah et M.H. Guermouche Professeurs de l'Université de l'USTHB pour avoir aidé à comprendre les principes de la chromatographie aux cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie tous mes enseignants de l'Université de JIJEL qui ont contribué à ma formation.

Finalement, je remercie tous mes collègues de magister et tout particulièrement Meriem, Sihem et Mofida sans oublier les ingénieurs du laboratoire de phytochimie et de pharmacologie de Jijel Hadia et Riad

Enfin, mes derniers mots sont adressés à ma famille, mes proches et mes amis pour le soutien apporté et qui ont toujours cru en moi.

SOMMAIRE

REMERCIEMENT

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERAL 1

CHAPITRE I : Généralités sur les hydrocarbures, la phytoremédiation du sol

1.1	La pollution de sol.....	3
	1.1. Le sol	
	1.2. Les sources de pollution.....	3
	1.3. La nature et le comportement des polluants.....	3
	1.4. Les effets sur la santé.....	4
1.2	La dépollution du sol	
	2.1. Les techniques de dépollution du sol	4
	2.1.1. Les techniques physiques.....	4
	2.1.2. Les techniques thermiques	5
	2.1.3. Les techniques chimiques.....	5
	2.1.4. Les techniques biologiques	5
	2.2. La dépollution du sol par les plantes (la phyto-dépollution)	
	2.2.1. Principes de la phyto-dépollution.....	5
	2.2.2. Les Mécanismes de phyto-dépollution	6
	2.2.2.1. Phyto-extraction.....	7
	2.2.2.2. Phyto- dégradation.....	8
	2.2.2.3. phyto-stimulation.....	8
	2.2.2.4. Phyto-stabilisation.....	8
	2.2.3. Avantages et inconvénients de la phyto-dépollution.....	9
1.3	La contamination par les hydrocarbures	
	3.1. Généralité sur les hydrocarbures	10
	3.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques	10
	3.1.2. Les hydrocarbures alicycliques	10
	3.1.3. Les hydrocarbures aromatiques	10

3. 2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures	11
3. 2.1. Dégradation des hydrocarbures	11
3.3. Les sources de contamination par les hydrocarbures	12
3.4. Toxicité des hydrocarbures	13

Chapitre II : Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse

	Introduction	15
II.1	La chromatographie en phase gazeuse	15
	1.1. Fonctionnement et appareillage.....	15
	1.1.1. L'injecteur.....	16
	1.1.2. Un four thermostaté.....	17
	1.1.3. La colonne.....	17
	1.1.4. Le détecteur.....	20
	Détecteur à ionisation de flamme.....	20
II.2	Spectroscopie de masse	
	2.2. Fonctionnement et appareillage.....	21
	2.2.1. La source	21
	2.2.2. L'analyseur quadripôle	22
	2.2.3. Le détecteur.....	23

Chapitre III : Les techniques d'extraction

III.1	Les techniques d'extraction	
	1.1. La méthode de Soxhlet	24
	1.2. Ultrason.....	25
	1.3. Micro-onde.....	26
	1.4. Extraction sous pression et à chaud.....	27
	La purification	27

Chapitre IV: Partie expérimentale

IV.1	Plan général d'une analyse de sol	29
IV.2	Les produits chimique	30
IV.3	La verrerie	30
IV.4	Préparation des sols	30
IV.5	la contamination par les hydrocarbures	30

IV.6	La dépollution avec les plantes.....	30
IV.7	Prélèvements de sol.....	31
IV.8	L'extraction au soxhlet.....	32
IV.9	La purification	33
	9.1 Préparation de colonne phase stationnaire.....	34
	9.2 Préparation de colonne chromatographique.....	34
	9.3 Conditionnement de la colonne	34
	9.4 Fractionnement.....	34
IV.10	Analyse chromatographique	
	10.1. Analyse des hydrocarbures aliphatiques par GC/FID.....	34
	10.2. Analyse des HAP par CPG couplé à spectrométrie de masse (GC/MS)	35
IV.11	Préparation des étalons	
	11.1. Préparation d'un étalon interne	38
	11.2. Préparation d'un mélange d'étalons.....	38

Chapitre V : Résultats et discussion

V	Partie I : analyse des extraits de sols	
	A- L'analyse qualitative des alcanes aliphatiques	39
	B- L'analyse quantitative des alcanes aliphatiques	
	1. Quantification des hydrocarbures dans le témoin.....	52
	2. Quantification des hydrocarbures dans l'extrait 4 (sol pollué par 20ml HC + blé)	52
	3. Quantification des hydrocarbures dans l'extrait 6 (sol contaminé par 20ml + tiges de romarin).....	53
	C- Identification des hydrocarbures polyaromatiques.....	54
V	Partie II : Croissance des plantes après la phytoremediation	
	A- Dépollution par des produits naturels des sols contaminés.....	58
	B- Culture des graines : d'orge, de blé et de romarin sur des sols pollués.....	71
	CONCLUSION GENERALE.....	75
	BIBLIOGRAPHIE	76

Liste des tableaux

Tableau 1	les solvants utilisés à l'extraction de soxhlet	33
Tableau 2	Conditions chromatographiques de l'analyse par CG-FID des hydrocarbures.....	35
Tableau 3	Conditions chromatographiques de l'analyse par CG-MS des hydrocarbures	36
Tableau 4	Les principales étapes expérimentales pour la dépollution de sol.....	37
Tableau 5	Identification des temps de rétention des alcanes (C11 - C19 et du 3Méthyle C23).....	41
Tableau 6	Identification des temps de rétention des alcanes du témoin.....	42
Tableau 7	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 1.....	43
Tableau 8	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 2.....	44
Tableau 9	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 3.....	45
Tableau 10	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 4.....	47
Tableau 11	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 5.....	48
Tableau 12	Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 6.....	49
Tableau 13	Les ions d'acquisition caractéristiques des 16 HPAs susceptibles de se trouver dans nos échantillons.....	54
Tableau 14	Croissance des plants de lentille sur les différents sols non traités.....	61
Tableau 15	Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 20ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.....	62
Tableau 16	Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 30ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.....	63
Tableau 17	Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 50 ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.....	64

Liste des figures

Figure 1	Principaux mécanismes de phyto-dépollution, phyto-extraction, phyto-dégradation	7
Figure 2	Dérivé substitué du Naphtalène	11
Figure 3	16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA et abréviations utilisés.....	14
Figure 4	Principe de la chromatographie.....	16
Figure 5	Schéma d'un injecteur split/splitless.....	17
Figure 6	Sections de colonnes.....	18
Figure 7	Colonnes remplies.....	18
Figure 8	Colonnes capillaires.....	18
Figure 9	Représentation schématique d'une colonne capillaire.....	19
Figure 10	Présentation de la phase stationnaire dérivée du diméthyl polysiloxane.....	19
Figure 11	Détecteur à ionisation de flamme.....	20
Figure 12	Structure d'un analyseur quadripolaire.....	22
Figure 13	Schéma de l'extracteur Soxhlet.....	25
Figure 14	schéma de l'ultrason.....	26
Figure 15	Extraction par micro-ondes	27
Figure 16	Schéma général du protocole expérimental de dépollution.....	31
Figure 17	Schéma de l'extraction des hydrocarbures au soxhlet.....	32
Figure 18	Chromatogramme de mélange des alcanes (C11 jusqu'à C19 et 3Méthyle C23).....	41
Figure 19	Chromatogramme de témoin (sol contaminé par 20ml des hydrocarbures).....	42
Figure 20	Chromatogramme de l'extrait 1(sol contaminé par 10 ml des hydrocarbures + le blé).....	43
Figure 21	Chromatogramme de L'extrait 2 (Sol contaminé par 10ml des hydrocarbures + l'orge).....	44
Figure 22	Chromatogramme de L'extrait 3 (sol contaminé par 10 ml des hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin).....	45
Figure 23	Chromatogramme de L'extrait 1 (sol contaminé par 20ml des hydrocarbures + le blé)	47
Figure 24	Chromatogramme de L'extrait 2 (Sol contaminé par 20ml des hydrocarbures + l'orge).....	48
Figure 25	Chromatogramme de L'extrait 2 (Sol contaminé par 20ml des hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin)	49
Figure 26	Chromatogramme d'extrait de sol dépollué par le blé	55
Figure 27	Chromatogramme de l'extrait de sol cultivé par l'orge.....	55
Figure 28	Extrait de sol cultivé par les tiges écrasées de romarin.....	56
Figure 29	Exemple de phytoremediation.....	57
Figure 30	Croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués aux doses D1, D2, et D3 cypres.....	66
Figure 31	Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués en D1 traité par les produits naturels et le sol non traité.....	66
Figure 32	Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués en D2 traité par les produits naturels et le sol non traité.....	67
Figure 33	Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués en D3 traité par les produits naturels et le sol non traité.....	67
Figure 34	Croissance de la lentille dans des sols pollués avec 20 ml d'hydrocarbures.....	69
Figure 35	Croissance de la lentille dans des sols pollués avec 30 ml d'hydrocarbures.....	70
Figure 36	Les tiges écrasées de romarin + sol contaminé par 20ml HC	72
Figure 37	Le romarin + sol contaminé par 10ml HC.....	72
Figure 38	Blé + sol contaminé par 10 ml HC.....	72
Figure 39	Blé + sol contaminé par 20 ml HC.....	72

Figure 40	Orge + sol contaminé par 10 ml HC.....	73
Figure 41	- Orge + sol contaminé par 20 ml HC.....	73

Introduction

Introduction

La technologie d'aujourd'hui apporte une augmentation dans la production et la consommation des produits chimiques organiques. Dans certains cas, les bénéfices de ces produits chimiques sont accompagnés par des effets nuisibles à notre santé. C'est la contamination de l'environnement et les contaminants organiques sont des composés chimiques d'origine anthropique présents en différentes matrices à de très faibles concentrations, mais capables d'introduire des effets biologiques néfastes pour l'environnements. De plus, cette croissance entraîne de forte demande, sans cesse en hausse, des énergies électriques et en carburants pour alimenter les habitations, les industries et les moyens de transport, ce qui constitue la cause principale de la dégradation de notre environnement.

La dépollution des sols ou décontamination des sols consiste principalement à rendre le sol et le sous-sol d'une zone apte à un nouvel usage industriel ou un usage résidentiel, voire dans les cas extrêmes apte à un retour à la nature ou à un usage agricole, après qu'il a été pollué par une activité ou un accident industriel. Les conséquences négatives de ces pollutions peuvent apparaître à moyen et à long terme sur la faune et la flore, mais aussi sur la chaîne alimentaire dont l'homme constitue le maillon final. L'apport de matière organique en quantité élevée est nécessaire pour permettre au couvert végétal de se réinstaller et au paysage de cicatriser. La réhabilitation des sites pollués fait appel à des traitements physico-chimiques, cependant leurs coûts ne répondent pas à un processus viable. L'apport de nouvelles technologies moins coûteuses et plus écologiques ont été envisagées comme les bio-procédés « bioremédiation, phytoremédiation (utilisation de produits naturels pour la dépollution d'un sol contaminé) » qui permet de préserver et de restaurer la fertilité des sols en tenant compte de la protection des écosystèmes. Nous nous proposons donc, dans le cadre de cette étude, de valoriser cette technique en valorisant des plantes comme, le blé, l'orge ou le romarin.

Le travail que nous présentons entre dans le cadre de l'étude de la pollution des sols par des polluants organiques. Notre étude porte sur l'analyse d'échantillons de sols pollués par les hydrocarbures. Les extractions des hydrocarbures ont été effectuées par la technique soxhlet avec différents solvants. Cette étude a été suivie par une partie sur la dépollution d'un sol contaminé par des hydrocarbures avec la technique de phytoremediation. Pour cela nous avons partagé notre travail de la manière suivante.

Dans le premier chapitre de notre travail, nous donnons des généralités sur les sols pollués, la dépollution du sol, la phytoremédiation, et la contamination par les hydrocarbures

Dans le deuxième chapitre porte sur la principale technique utilisée dans l'analyse des hydrocarbures. La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'analyse, elle est devenue la première technique pour séparer et analyser les produits gazeux ou susceptibles d'être vaporisés.

Dans le troisième chapitre les techniques d'extraction : par Soxhlet, par Ultrason, et par Micro-ondes sont décrites ainsi que les différentes techniques données dans la littérature.

La partie expérimentale est contenue dans le quatrième chapitre. Nous avons mis en évidence la procédure d'échantillonnage, d'extraction, la préparation des étalons et l'analyse chromatographique.

L'interprétation des résultats des analyses des étalons et celle des extraits par GC-FID ainsi que les résultats de la comparaison entre l'effet dépolluant des différentes plantes utilisées sont dans le cinquième chapitre.

La phytoremédiation est d'actualité et nous montreront dans le dernier chapitre de ce travail son efficacité dans la dépollution des sols pollués par les hydrocarbures. Les effets des hydrocarbures contenus dans les sols pollués sur les floraisons des plants de lentille sera vu en utilisant des produits naturels pour la dépollution des sols.

*Chapitre 7 : Généralités sur la
pollution des sols, la
phytorémediation, contamination
par les hydrocarbures*

1. La pollution de sol :

1.1. Le sol :

Le sol présente une très grande diversité de structure, de texture et d'activité biologique, ce qui lui permet de transformer un grand nombre de débris et de déchets en composés organiques et minéraux et ainsi de recycler les ressources dont dépend la vie sur notre planète. Le sol est un milieu idéal pour la vie des microorganismes, et aucun autre milieu naturel ne peut supporter un si grande diversité biologique dans une même échelle de temps et d'espace. Il représente un milieu qui peut être favorable pour leur croissance. En effet, un sol influence fortement la croissance de ces microorganismes par son état hydrique, sa composition minérale et organique, sa teneur en oxygène, sa température et son pH. Les constituants du sol possèdent une très grande surface spécifique, une hétérogénéité de composition, de taille des particules et de nature des constituants organiques et inorganiques. Les sols ont subi divers effets d'anthropisation depuis des milliers d'années, et le peu de connaissance des processus qui s'y déroulent a eu des conséquences néfastes pour leur conservation à l'état naturel. Aujourd'hui, la connaissance des processus de dégradation des polluants dans les sols est meilleure qu'hier, mais elle est loin d'être optimale. [1]

1.2. Les sources de pollution :

Dans la plupart des cas, les contaminations locales des sols sont un héritage du passé lorsque l'on ne tenait pas ou peu compte des impacts que les activités humaines pouvaient avoir sur l'environnement. Les origines de ces contaminations sont multiples : elles concernent bien entendu les phases de production industrielle ou d'extraction minière, mais également les phases d'élimination des déchets. A ces sources viennent s'en ajouter d'autres, notamment celles liées aux activités de services – hôpitaux ; infrastructures de transport... – ou encore à certains faits que l'on peut imputer à des particuliers – fuites de cuves de mazout, usage de pesticide, stockage de produit dangereux

1.3. La nature et le comportement des polluants :

Les polluants sont, à l'instar des sources, eux aussi très hétérogènes. Généralement, on en distingue deux catégories : les substances chimiques organiques et celles non organiques. Dans la première catégorie, on retrouve de nombreux composés, notamment le benzène, le

toluène, l'éthylbenzène, le xylène (BTEX), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les composés organiques halogénés volatils (COV) ou encore les polychlorobiphényles (PCBs). La seconde catégorie comprend principalement des métaux lourds. On y retrouve notamment des éléments tels que le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc ou l'arsenic

Tous ces polluants ont des propriétés propres et se comportent différemment dans l'environnement. Leurs caractéristiques mais aussi celles du milieu dans lequel ils se trouvent jouent à cet égard un rôle déterminant. Ce sont elles en effet qui déterminent leur devenir, que ce soit leur dégradation ou leur migration vers d'autres composantes de l'environnement, par exemple vers l'atmosphère s'il y a évaporation, vers les plantes lorsqu'il y a absorption ou vers les eaux de surfaces s'il y a ruissellement

1.4. Les effets sur la santé :

De nombreuses pathologies sont suspectées d'avoir des origines liées à l'environnement, notamment à des polluants contenus dans le sol. Certains métaux lourds sont ainsi connus pour leur pouvoir neurotoxique (par exemple le plomb) ou cancérigène (par exemple l'arsenic, le chrome VI ou le cadmium) par ingestion ou inhalation. Des effets cancérigènes, mutagènes sont associés à certains hydrocarbures, en particulier le benzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces derniers ont été classés comme produits très préoccupants pour la santé. Enfin, beaucoup de solvants halogénés ou de produits issus de leur dégradation sont reconnus comme substances et préparations très toxiques, parfois cancérigènes (par exemple le trichloréthylène ou le chlorure de vinyle) [2]

2. La dépollution du sol :

2.1. Les techniques de dépollution du sol :

La dépollution peut être mise en œuvre en utilisant les techniques suivantes :

2.1.1. Les techniques physiques : Actuellement, elles constituent la majorité des techniques mises en œuvre. On distingue deux types de méthodes :

a) Les procédés physiques par piégeage : le confinement consiste à isoler la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et /ou synthétique. Ils sont utilisés en couverture, en parois verticales et horizontales, en injections dans le sol ou en enrobage des déchets (encapsulation). [30]

b) Les procédés par évacuation : l'excavation est la méthode la plus simple à mettre en œuvre et qui permet de supprimer rapidement une source de pollution locale. Généralement, les terres excavées sont acheminées vers un centre de traitement spécialisé. Un schéma classique de traitement consiste à tamiser le sol à sec afin d'éliminer la fraction la plus grossière (diamètre > 4-5 mm). Ensuite, de l'eau est ajoutée et mélanger sol-eau est homogénéisé puis tamisé en plusieurs fractions. [31]

2.1.2. Les techniques thermiques : Deux techniques sont utilisées, l'incinération et la désorption thermique. Elles sont employées pour la décontamination des sols par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour réduire les polluants en CO₂ et H₂O [32]. Ce procédé est bien adapté aux sols contaminés par des hydrocarbures. [30]

2.1.3. Les techniques chimiques : Ils ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement; et ceci par l'intermédiaire de réactif ajouté. Ils peuvent être applicables sur le site ou après excavation des sols. [33].

2.1.4. Les techniques biologiques : Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons...). Ils peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone. [30]

a) Traitement en réacteur : Le principe de ce traitement consiste à réaliser et faciliter la biodégradation dans un contenant installé sur le site, en ajoutant au sol les nutriments nécessaires aux micro-organismes. [35]

b) La phytoremédiation: Certains plantes permettent de transformer ou stabiliser les polluants dans le sol [36]. Longtemps, la phytoremédiation était restée essentiellement appliquée aux métaux lourds, mais de récentes études ont montré que cette technique est utilisable pour les hydrocarbures [37]. Cependant, les mécanismes mis en jeu sont encore mal connue [38]. La phytoremédiation peut être réalisée à l'aide de diverses espèces végétales comme l'avoine .le lupin, [36]

2.2. La dépollution du sol par les plantes (la phyto-dépollution):

2.2.1. Principes de la phyto-dépollution:

La phyto-dépollution est une technologie de dépollution qui semble efficace pour un large spectre de polluants organiques et inorganiques. Elle peut être utilisée sur des substrats

solides, liquides ou gazeux [39]. Les plantes peuvent être utilisées comme un filtre à air, elles absorbent des polluants comme le SO₂, le CO₂, l'ozone, les mauvaises odeurs ou encore les hydrocarbures volatils halogénés [40]. Dans le cas des substrats solides ou liquides, la dépollution est envisagée pour des produits organiques (les hydrocarbures, pesticides,...) mais aussi des métaux lourds (plomb, cuivre, zinc...). Les végétaux ont un système racinaire très étendu qu'ils utilisent pour extraire l'eau et les minéraux du sol nécessaires à leur croissance. Lors de cette extraction, ils absorbent aussi d'autres composés dissous dans la phase aqueuse. Cette caractéristique est importante dans le processus de phyto-dépollution car les végétaux sont capables d'absorber de grandes quantités d'eau qu'ils puisent à des profondeurs de 2 à 5 mètres pour certaines plantes comme la luzerne. [41]

La phyto-dépollution exploite ces caractéristiques des végétaux pour diminuer la contamination du sol. Elle repose sur les capacités des plantes à extraire et transformer le contaminant du sol ou d'augmenter la participation des micro-organismes du sol dans le processus de dégradation du polluant.

2.2.2. Les mécanismes de phyto-dépollution :

Au cours d'un processus de phyto-dépollution, l'action des plantes sur le polluant intervient à différents niveaux. Les polluants peuvent être stabilisés ou dégradés dans la rhizosphère, séquestrés ou dégradés ou encore rendus volatiles et éliminés dans l'air environnant. [42,39]. Quatre mécanismes principaux peuvent être retenus : la phyto-extraction, la phytodégradation, la rhizo-dégradation et la phyto-stabilisation (Figure 1) [43,44]

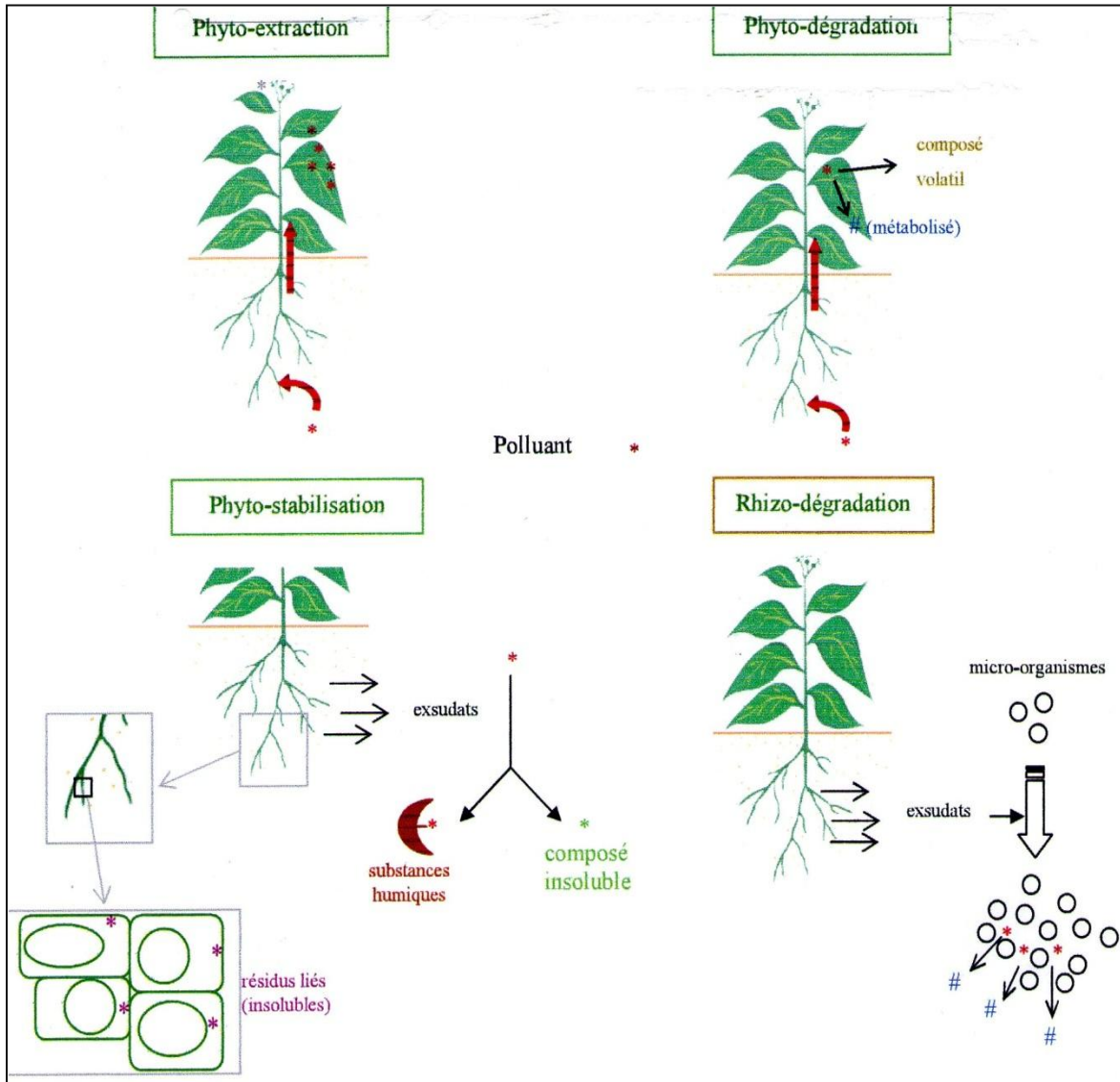


Figure 1 : Principaux mécanismes de phyto-dépollution, phyto-extraction, phyto-dégradation, et rhizo-dégradatio

2.2.2.1. Phyto-extraction:

Ce mécanisme est basé sur la capacité des plantes à extraire et accumuler des polluants présents dans les sols. Il en résulte une absorption et une accumulation des polluants dans les tissus aériens sans impliquer leur dégradation.

Ce mécanisme peut aussi entrer en jeu avec des plantes aquatiques ou semi-aquatiques dans des systèmes hydriques tels que des lagunes naturelles, des petits lacs, des sorties de station d'épuration, des bassins de décantation (lagunage). La phyto-extraction(ou phyto-filtration) est basée sur l'absorption, la concentration et la précipitation du polluant par l'intermédiaire de

plantes [45]. La luzerne est ainsi capable d'absorber les nitrates en grande quantité [46]

2.2.2.2. Phytodégradation :

Après avoir absorbé un contaminant, certaines plantes peuvent être capables de le dégrader. [47,48]. Certaines plantes peuvent convertir un contaminant en composé volatil qui sera rejeté dans l'atmosphère par les stomates des feuilles [49]. Ce processus est plus particulièrement appelé phyto-volatilisation. Dans ce cas, le composé volatil peut être toxique mais il sera dilué dans l'air alors le risque est diminué.

2.2.2.3. Rhizo-dégradation :

Dans ce cas, les plantes ont une action indirecte sur le polluant. Elles agissent en activateur de la dégradation microbienne. La rhizosphère, zone de sol à proximité des racines, est une zone de haute densité et d'activité microbiennes. Les plantes peuvent moduler l'environnement géochimique de la rhizosphère ce qui fournit des conditions plus adaptées à la croissance des bactéries et des champignons. Les plantes ont sécrété des exsudats racinaires qui favorisent la croissance et l'activité métabolique des communautés fongiques et bactériennes de la rhizosphère [50,51]. La composition chimique des exsudats racinaires et les taux d'exsudation varient considérablement selon les espèces [52]. Certains composés organiques des exsudats racinaires (phénols, acides organiques, alcools, protéines) peuvent être utilisés comme sources de carbone et d'azote pour la croissance et la survie des micro-organismes. L'activité des micro-organismes est favorisée par la présence des plantes ainsi la dégradation microbienne des polluants organiques. [53].

2.2.2.4. Phytostabilisation :

Certains polluants sont récalcitrants aux précédents mécanismes. Dans ce cas, la phytostabilisation fournit une alternative au problème de contrôle de la contamination. Elle repose sur l'immobilisation du polluant pour limiter sa dispersion dans l'environnement et sa biodisponibilité. Elle peut consister en une simple revégétalisation du site qui évite l'érosion et la dispersion du contaminant dans l'air et dans l'eau. Les plantes peuvent aussi être utilisées comme des pompes organiques pour absorber de grands volumes d'eau. Bien que le polluant ne pénètre pas dans la plante, il reste alors localisé dans la zone polluée initialement. Cela ne permet pas de diminuer la pollution dans le sol mais cela réduit la migration des contaminants vers les nappes phréatiques. Les racines des plantes ont aussi la capacité de modifier les conditions environnementales comme le pH ou l'humidité du sol. Certains contaminants peuvent être sensibles à ces variations et la présence de plantes peut ainsi permettre une diminution de la biodisponibilité du polluant [54]

2.2.3. Avantages et inconvénients de la phytodépollution :

La phyto-dépollution présente de nombreux avantages. Tout d'abord, un faible coût de mise en place et de maintenance présente un intérêt non négligeable dans la dépollution de sites. la phyto-dépollution est environ 10 fois moins chère que les technologies classiques comme l'excavation et l'incinération des sols ou des systèmes d'extraction et de traitement chimique. Cette technologie étant mise en place in situ, son coût est nettement diminué en comparaison aux autres méthodes ex situ. Le travail in situ réduit aussi les risques de dispersion et d'exposition de l'homme, de la faune et de l'environnement au polluant.

La phyto-dépollution devrait permettre aussi d'améliorer la qualité des sols. En effet, la croissance du système racinaire permet une aération des sols ce qui stimule l'activité microbologique, de même que l'apport de nutriments au travers des exsudats racinaires [55] La phyto-dépollution présente cependant des inconvénients non négligeables. Les plantes doivent être en contact avec le polluant pour pouvoir agir. Par conséquent, les niveaux de toxicité doivent permettre la croissance des plantes envisagées. Si la toxicité est trop élevée, elle peut cependant être diminuée par dilution du sol avec des sols non contaminés mais cela augmente les coûts de mise en oeuvre.

De plus, La phyto-dépollution est limitée par la profondeur des racines des plantes utilisées. Celles-ci peuvent atteindre 2 m de profondeur dans le cas des herbacées et plus de 5 m pour les arbres, même si certaines racines de phréatophytes peuvent atteindre des profondeurs de 15 m [56].

Exemples de plantes dépolluantes

Comme exemple de plantes épuratrices de l'air, on peut citer le « Chlorophytum » pour le formaldéhyde et le monoxyde de carbone, le Lierre, le chrysanthème pour absorber le formaldéhyde, le benzène et le xylène, le chlorophytum pour absorber le monoxyde de carbone [77]

Pour la dépollution des sols, le blé, le riz et le maïs ont été utilisés dans l'étude de Mireille Vila (these de doctorat) pour la dépollution de sol pollué par RDX (l'hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), et le TNT (2,4,6-trinitrotoluène), ils ont trouvé que le blé est la plante qui absorbe la plus grande quantité de ces polluants, [78] le blé, le tabac et le concombre sont des plantes dépolluantes pour les métaux [79] le cyprès utilisé pour dépolluer les composés organiques, le blé, et l'orge sont utilisés pour les sols pollués par les hydrocarbures [80]

3. La contamination par les hydrocarbures

3.1. Généralité sur les hydrocarbures :

Les hydrocarbures sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. On distingue trois séries distinctes d'hydrocarbures : la série aliphatique, la série alicyclique et la série aromatique.

3.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques :

Les hydrocarbures aliphatiques (HA) sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées ou posséder une ou plusieurs doubles ou triples liaisons (alcanes/alcènes/alcynes). la famille des *n*-alcanes est généralement subdivisée en 2 sousgroupes : les *n*-alcanes légers (chaîne linéaire ≤ 20 carbones) et les *n*-alcanes lourds (chaîne linéaire > 20 carbones).

3.1.2. Les hydrocarbures alicycliques :

Les hydrocarbures alicycliques peuvent également être saturés ou posséder une ou plusieurs doubles liaisons, on parle alors respectivement de cyclanes et de cyclènes [3,8]. Cependant, la structure cyclique est incompatible avec les triples liaisons du fait de leur géométrie linéaire, à moins que la molécule ne contienne un minimum de 8 carbones (cyclines). [3,4]

3.1.3. Les hydrocarbures aromatiques :

La série aromatique ne comprend que des hydrocarbures insaturés. Elle rassemble tous les composés renfermant un ou plusieurs noyaux aromatiques. Les hydrocarbures aromatiques contenant plusieurs noyaux aromatiques accolés sont appelés hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

Les HAPs sont des molécules principalement formées par la condensation des cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (anthracène) ou bien angulaire (phénanthrène). Certains auteurs ont même subdivisé ce groupe d'HAP en deux catégories en fonction de la disposition relative des cycles condensés. Ils ont ainsi défini les systèmes kata-annelés et péri-condensés qui correspondent respectivement aux molécules dont le carbone tertiaire est engagé dans une liaison entre deux cycles (anthracène) et dans une liaison entre trois cycles (pyrène) [5] Cependant, bien que la plupart des molécules soient formées par des

réactions de condensation, certains HAP ont leurs cycles liés par les sommets ou même grâce à des chaînes aliphatiques [3].

La majorité des HAPs est constituée de 2 à 6 cycles . Les HAPs peuvent être subdivisés en 2 sous groupes : les HAP de faible masse moléculaire et les HAPs de masse moléculaire élevée. Il est communément admis que les HAPs légers ont un nombre de cycles compris entre 2 et 3, alors que les HAPs lourds sont composés de 4 à 6 cycles [6 ,7].

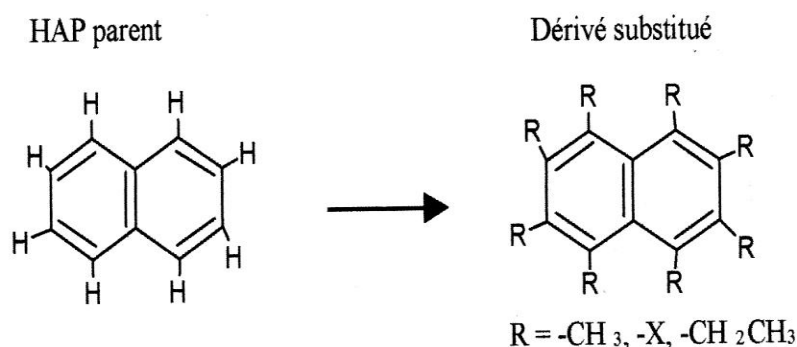


Figure 2 : Dérivé substitué du Naphtalène

A chaque HAPs est associé un certain nombre de molécules dérivées qui se différencient par la présence de radicaux alkylés (méthyl, éthyl, etc.) (Figure 2). L'ensemble de ces molécules constitue le groupe des "homologues substitués" et se distingue du composé initial, dénué de radicaux, généralement appelé composé "parent". [8]

3. 2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures :

La masse molaire des HAP est comprise entre 128 g/mole (naphtalène) et 300 g/mole (coronène). [9,10]. La solubilité des HAP a tendance à diminuer avec le nombre de cycles aromatiques). La volatilité des HAP diminue également lorsque la masse molaire augmente [11]. De la même manière que pour les hydrocarbures aromatiques, la solubilité des *n*-alcanes diminue avec l'augmentation de leur masse moléculaire [13].

3. 2.1. Dégradation des hydrocarbures :

Au sein de la famille des hydrocarbures, la résistance à la dégradation et, par conséquent, la persistance dans le milieu, deux principales voies de dégradation : la dégradation physico chimique et la dégradation biologique [14,15].

a) Cas des n-alcane:

Les *n*-alcane sont une famille de composés qui, lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, sont sujets à une forte dégradation contrôlée par les conditions (éventuellement climatiques) et les processus naturels (dégradation microbienne). Cette dégradation cause des changements considérables dans les propriétés physiques et chimiques des huiles. Le premier phénomène de dégradation qui se produit juste après le déversement d'hydrocarbures dans le milieu naturel est l'évaporation. Celle-ci peut avoir des conséquences importantes sur la distribution des *n*-alcane. Il a été estimé que cette altération par évaporation pouvait aboutir à des diminutions respectives de 70 % (par rapport au volume initial), 40 et 10 % pour des huiles légères, modérément lourdes et lourdes. Dans le cas d'une dégradation faible, seuls les *n*-alcane légers sont altérés. Par contre, si celle-ci est forte, on peut aboutir à une disparition totale des *n*-alcane [6].

b) Cas des HPA

La résistance à la dégradation des HPA varie notablement selon la molécule considérée., les règles régissant les phénomènes de dégradation ont pu être clairement définies. L'existence d'une corrélation entre le poids moléculaire du composé et sa résistance à la dégradation constitue le principe fondamental permettant d'expliquer l'hétérogénéité des comportements des diverses molécules aromatiques face au processus de dégradation. Ce principe s'applique à la distribution globale en HAP, mais aussi à chacun des composés considérés individuellement à travers la distribution en dérivés substitués et composés parents. Plus les molécules sont de petite taille, plus elles sont sujettes aux processus de biodégradation. [16,17].

3.3. Les sources de contamination par les hydrocarbures :

Nous pouvons distinguer deux sources principales d'hydrocarbures : les sources naturelles et les sources anthropiques. Les premières correspondent aux hydrocarbures naturellement produits par les végétaux. On les retrouve en effet dans les cires des végétaux supérieurs et, en quantité moindre, dans les résines et les déchets microbiens [22,23 ,14 ,18]

Les hydrocarbures issus des végétaux terrestres et marins restent cependant à l'état de traces [23] Les végétaux produisent essentiellement des hydrocarbures aliphatiques. Les feux de forêt et de prairie sont considérés comme l'apport naturel le plus important, avec les éruptions volcaniques. [19].

. Les principales sources anthropiques d'hydrocarbures sont les sources pétrolières, correspondant à une pétrogenèse à basse température, et d'autre part les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température. La circulation automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisqu'elle combine les deux processus. Les véhicules émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants [20,21] et sont aussi à l'origine de déversements de produits variés tels que les carburants, les huiles lubrifiantes. Le chauffage urbain et les diverses industries employant des processus pyrolytiques (production de coke, craquage catalytique, etc.) constituent aussi des sources importantes d'hydrocarbures en milieu urbain [23].

3.4. Toxicité des hydrocarbures :

De nombreux auteurs s'accordent pour dire que les HAP présentent un potentiel mutagène et cancérigène important. Par conséquent, ils sont considérés comme étant dangereux pour la santé humaine et l'environnement [24, 25, 26, 27,28] Les HAPs sont en effet des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et peuvent provoquer des dysfonctionnements cellulaires. Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAPs présentent également un caractère. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection. Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des molécules (il existe plus de 600 composés), l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) a incorporé 16 HAP à une liste de polluants prioritaires (Figure 3).

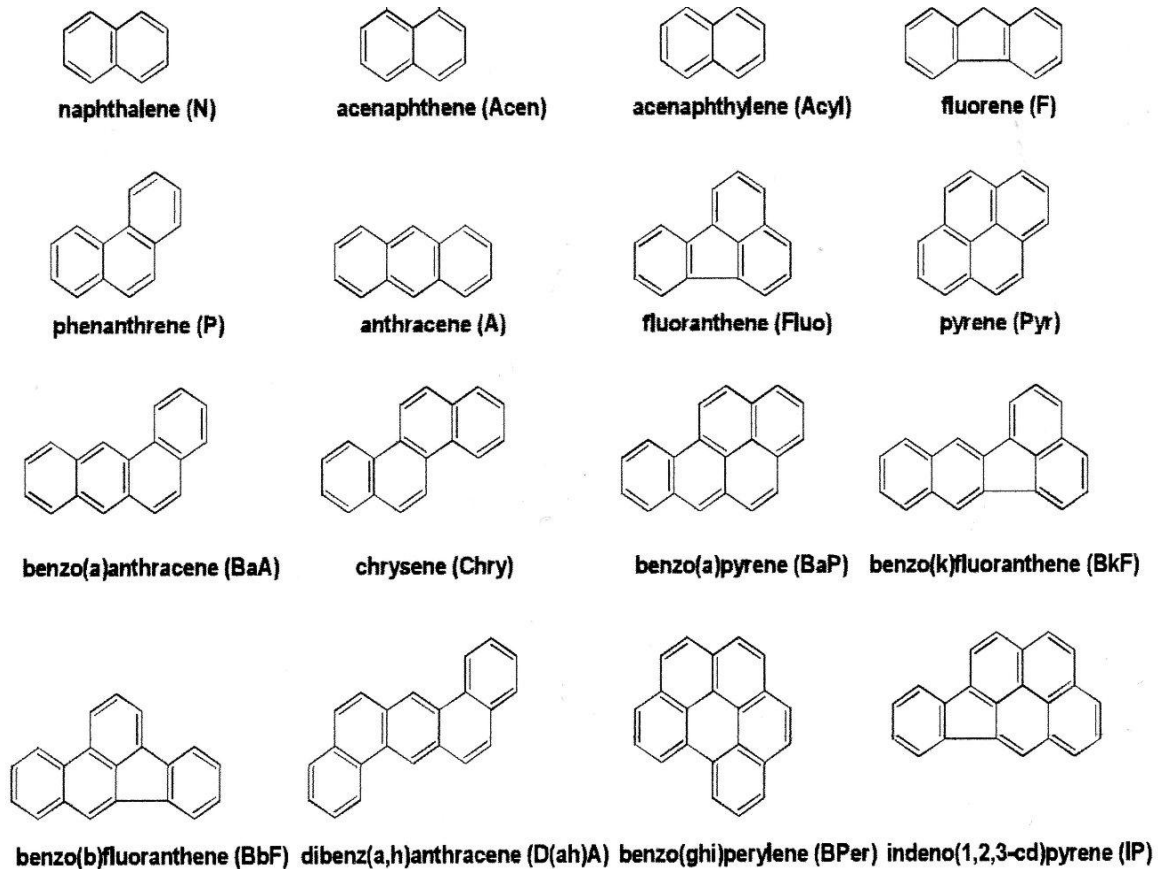


Figure 3: 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA et abréviations communément utilisées

La toxicité des hydrocarbures aliphatiques est moins importante que celle des HAP. Cependant, les films huileux et quelquefois colorés qui se forment à la surface de l'eau, en diminuant la capacité de réoxygénation et en enrobant les floculats. La présence de forte concentration d'hydrocarbures à la surface d'un milieu aquatique peut affecter le plancton, les algues et la faune microscopique[29] .

Chapitre 11 : Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse

Introduction

Les méthodes chromatographiques sont des méthodes de séparation en phase liquide et gazeuse, non destructrices. Elle peut être utilisée à des fins analytiques. [64]

1 .La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en général, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz.

Prévue en 1941 par Martin et Synge, la CPG s'est surtout développée à partir de 1952, sous l'impulsion de James et Martin. Elle a pris un essor considérable, notamment entre 1960 et 1970, pour devenir l'une des méthodes de séparation les plus utilisées. Nullement concurrente de la chromatographie en phase liquide à haute performance, ni de la chromatographie sur couche mince, elle a son domaine propre. En particulier, le développement considérable des colonnes capillaires ces dernières années en fait le procédé de choix pour la recherche des ultra-traces, thème de base des études de pollution. Pour ce faire, on y adjoint souvent en couplage des méthodes spectrométriques de détection et d'identification. [65]

1 .1. Fonctionnement et appareillage

Le chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois modules : un injecteur, une colonne capillaire dans un four et un détecteur.

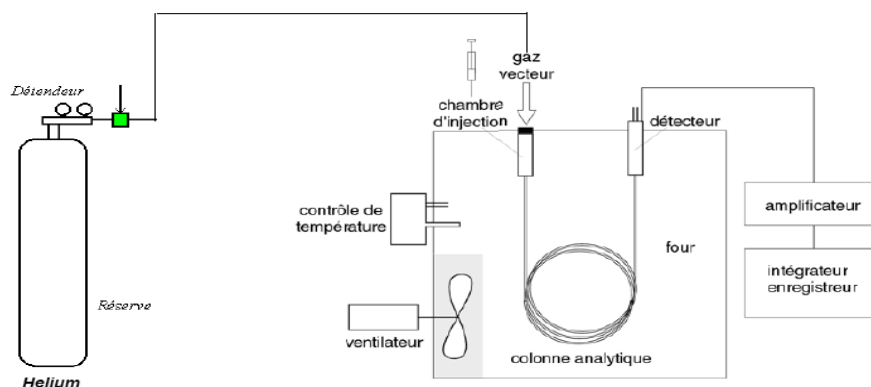


Figure 4 : Principe de la chromatographie

1.1.1. L'injecteur

L'injecteur est une zone chauffée où l'échantillon est introduit en solution au moyen d'une seringue puis vaporisé et mélangé au gaz vecteur. Le gaz vecteur, constitue la phase dite "mobile". Son rôle consiste à véhiculer les analytes depuis l'injecteur jusqu'au détecteur *via* la colonne analytique. La viscosité d'un gaz variant avec la température, la plupart des injecteurs sont aujourd'hui équipés d'un régulateur électronique de débit. Ce dernier ajuste la pression du gaz en fonction de la température, de manière à ce que le débit gazeux dans la colonne soit constant, ce qui améliore considérablement les performances du chromatographe [66]

Il existe deux familles d'injecteurs :

a) Mode split :

La première regroupe les injecteurs dits "à fuite". Le mode d'injection le plus répandu est l'injection en "*split*" ou injection avec "division de flux", il est utilisé pour l'analyse de solutions concentrées. Ce mode d'injection est particulièrement utilisé pour l'analyse de traces en environnement.

b) Mode splitless : La seconde famille regroupe les injecteurs "sans fuite". L'injection "*splitless*", ou "sans division de flux", est utilisée pour introduire des analytes en solution diluée.[66]

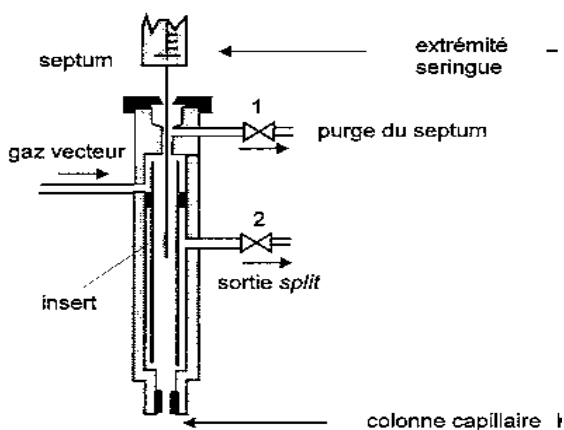


Figure 5 : Schéma d'un injecteur split/splitless

1.1.2. Un four thermostaté :

La température de la colonne est réglée par un four à bain d'air pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage. Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, appelée programme de température, pour améliorer la séparation des différents composés.

Un programme de température adéquat permet de séparer des pics ayant des temps de rétention proches. En général, plus les composés sont lourds, plus la température finale est haute, la température de vaporisation augmentant avec la masse du composé [64]

1.1.3. La colonne :

La colonne chromatographique est le cœur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans le tube intitulé colonne.

On distingue les colonnes à remplissage, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granules, soit de produit adsorbant, soit de produit inactif appelé support (imprégné d'un film mince d'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appelé phase stationnaire (figure 6) par ailleurs, on utilise de plus en plus fréquemment des colonnes capillaires [65]

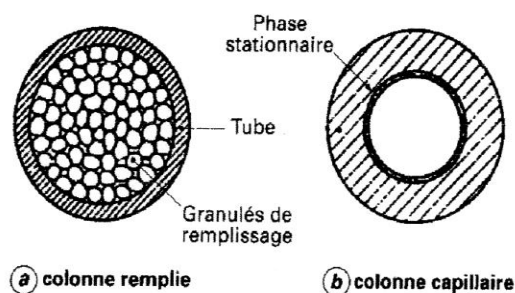


Figure 6: sections de colonnes

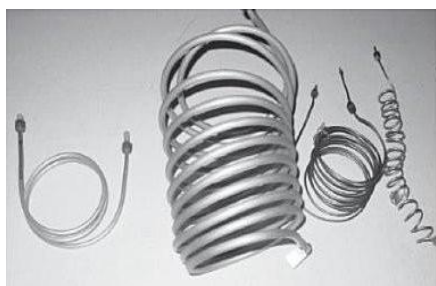


Figure 7 : Colonnes remplies



Figure 8 : Colonnes capillaires

La figure 9 représente une coupe de colonne capillaire ; la colonne est constituée un tube de silice fondue dont la paroi interne est couverte d'un film chimique nommé "phase stationnaire" ; la paroi externe est gainée d'un revêtement en polyimide qui confère souplesse et robustesse à la colonne. La phase stationnaire est caractérisée par les fonctions chimiques greffées sur la silice. Si ces dernières sont peu polaires (chaînes alcanes ou groupements phényles, par exemple), la colonne est dite "peu polaire". Si, au contraire, la phase stationnaire est constituée de composés polaires tels que, par exemple, des polyéthylènes glycols, la colonne est dite "polaire". Leurs différences de propriétés physicochimiques leur confèrent des vitesses d'éluion différentes et ils sont donc séparés en fonction du temps.

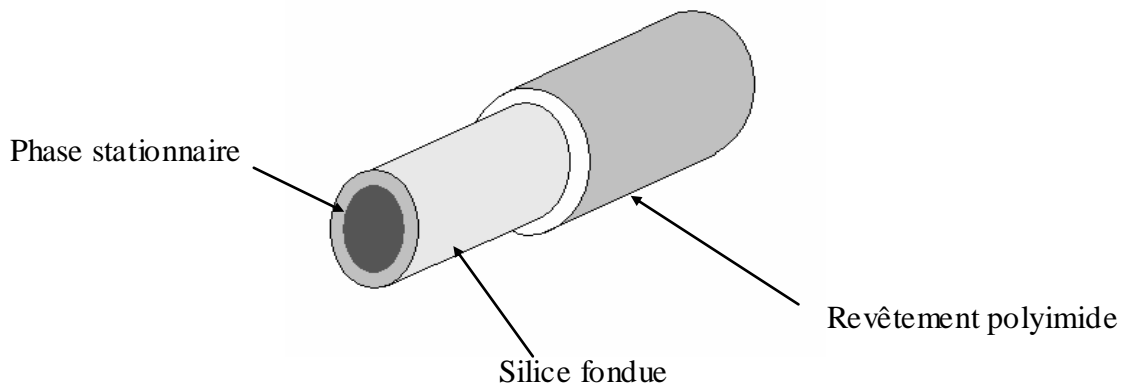


Figure 9 : Représentation schématique d'une colonne capillaire.

La phase la plus répandue est le polymère siliconé dérivé du diméthyle polysiloxane. Cette phase est greffée sur la colonne en silice par l'intermédiaire une liaison -O-Si-O- suivant le pourcentage de groupement **R** par rapport aux groupes CH₃, on peut modifier la polarité de la colonne et donc ses propriétés en chromatographie.

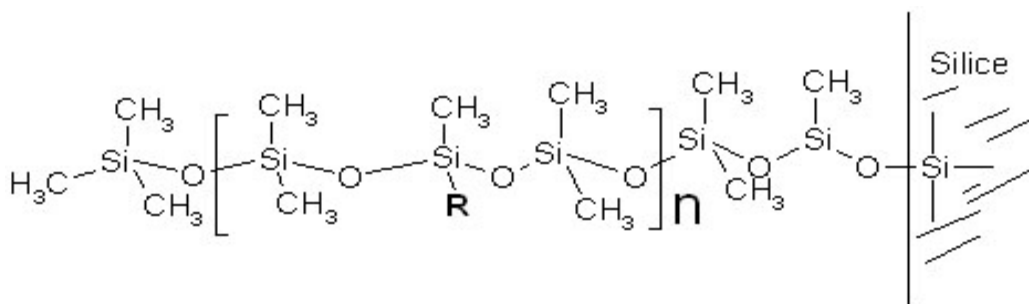


Figure 10 Présentation de la phase stationnaire dérivée du diméthyl polysiloxane

En plus de la nature de la phase stationnaire, la colonne capillaire est caractérisée par trois paramètres géométriques : sa longueur (de 10 à 100 m), son diamètre interne (de 0,1 à 0,5 mm), l'épaisseur de sa phase stationnaire (de 0,1 à 5 μm) ; chacun exerce une influence déterminante sur la qualité de la séparation. [66]

1.1.4. Le détecteur :

Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés et ce repère transformé en un signal électrique que l'on puisse enregistrer pour constituer le chromatogramme.

Pratiquement, on trouve soit des détecteurs universels, soit des appareils ne donnant un signal (une réponse) que pour une ou plusieurs familles de produits bien déterminés, ce sont les détecteurs sélectifs

-Détecteur à ionisation de flamme

Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote. Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbonés de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient un signal proportionnel au débit-masse de soluté dans le détecteur. En fait, il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des autres atomes que C et H. [65]

La figure 11 représente un détecteur à ionisation de flamme.

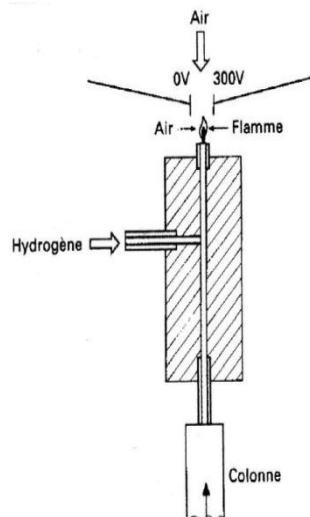


Figure 11: Détecteur à ionisation de flamme

2. le spectromètre de masse :

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible. Des limites de détection inférieures au nano gramme, allant jusqu'au picogramme, sont souvent atteintes. La spectroscopie de masse permet de déterminer des structures moléculaires et les compositions isotopiques, en triant les éléments en fonction du rapport entre la masse de l'élément ionisé et sa charge électrique (m/z).

2.1. Principe :

Pour séparer les différents constituants d'un mélange selon leur masse, il suffit de combiner l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Le faisceau moléculaire gazeux à analyser est ionisé par impact électronique (IE), de manière à ce que la plupart des ions produits ne portent qu'une seule charge. Il peut y avoir ruptures de liaison chimique au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques, cette dissociation éventuelle se faisant selon des mécanismes déterminés. Un spectre donne l'intensité de ces impacts en fonction de la masse molaire des ions fragments ; l'ensemble de ces ions constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification d'une structure moléculaire [67]

2.2. Fonctionnement et appareillage :

2.2.1. La source :

La source est la partie du spectromètre de masse où sont produits des ions gazeux à partir des molécules introduites.. En couplage avec un chromatographe en phase gazeuse, où les composés élués arrivent au spectromètre à l'état gazeux, les sources utilisées sont dites à "ionisation électronique.

L'ionisation électronique consiste à "bombarder" les molécules par un faisceau d'électrons de haute énergie. L'"impact" d'un électron sur la molécule M a pour effet d'arracher un électron à cette dernière, conduisant ainsi à la formation d'un ion radicalaire M^+ . L'énergie des électrons incidents est telle que l'ion M^+ acquiert une grande quantité d'énergie interne qui l'amène généralement à se fragmenter spontanément en ions plus petits baptisés "ions-fils" ou "ions-fragments". Les électrons sont produits par le chauffage d'un filament métallique (tungstène ou rhénium, le plus souvent) et accélérés par une différence de potentiel de 70 V ce qui leur confère une énergie cinétique de 70 eV. Le fait de disposer d'un standard mondial pour l'énergie des électrons ionisants permet de comparer des spectres de masse réalisés sur différents appareils et d'avoir recours à des bases de données (comprenant plusieurs dizaines

de milliers de spectres) dispensant d'interpréter les spectres obtenus pour identifier les analytes. [68]

2.2.2. L'analyseur quadripôle

Le quadripôle est un système qui utilise la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon leur m/z en fonction d'un champ électrique, combinaison d'une tension continue et d'une tension alternative. Il est constitué de quatre barres (figure 12) portées à des potentiels tantôt négatifs tantôt positifs permettant le changement de direction et la focalisation de l'ion analysé

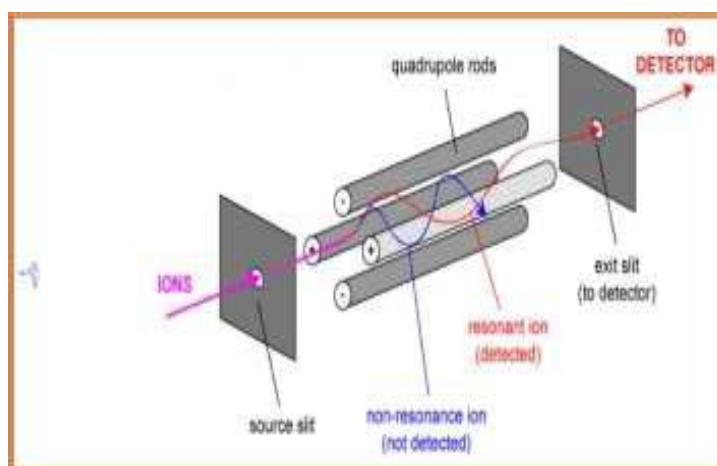


Figure 12 : Structure d'un analyseur quadripolaire

Les principaux avantages du spectromètre quadripolaire résident dans sa souplesse d'utilisation, sa résolution unitaire sur toute sa gamme de masse qui simplifie l'interprétation des spectres, sa vitesse de balayage satisfaisante, ainsi que son adaptabilité à différentes interfaces permettant le couplage avec la CPL et la CPG [59]

-Mode d'analyses en "SIM"

Le terme "SIM" ("*Single Ion Monitoring*") est employé par les utilisateurs de quadripôles pour désigner l'opération qui consiste à ne détecter que un (ou quelques) ion(s). En *SIM*, le

spectromètre de masse fonctionne comme un filtre ; il est programmé pour ne détecter que quelques ions caractéristiques des analytes étudiés[69]

2.2.3. Le détecteur

Le rôle du détecteur est double : amplifier le courant correspondant (de l'ordre de 10-12 Ampères) pour le rendre détectable par l'électronique du système, et détecter les ions proportionnellement à leur nombre.

La plupart des utilisateurs de GC-MS utilisent des bases de données qui répertorient des dizaines de milliers de spectres de masse et qui permettent l'identification instantanée des molécules analysées [69]

*Chapitre 999 : Les techniques
d'extraction*

1. Les techniques d'extraction

Introduction :

L'extraction des hydrocarbures traditionnellement se fait soit aux ultrasons ou à l'aide d'un appareillage Soxhlet. Cette méthode est considérée comme très efficace, la durée d'extraction est en moyenne estimée entre 7 et 12 h. D'autres techniques ont été développées, comme l'extraction assistée par micro-ondes et extraction sous pression et à chaud

1.1. La méthode de Soxhlet

L'extraction au soxhlet est une technique d'extraction solide/liquide employant une pièce de verrerie qui permet le passage du solvant sous forme liquide condensé sur une cartouche contenant le solide à extraire. L'éluant s'écoule dans le ballon contenant le solvant qui s'enrichit progressivement en composés solubles. Le cycle condensation-reflux peut durer indéfiniment mais ce procédé présente le désavantage de provoquer la dégradation des composés thermolabiles. Cette technique est devenue obsolète surtout par sa durée d'extraction et l'emploi de grand volume de solvant mais elle reste néanmoins une technique d'extraction redoutablement efficace [71]

Le schéma d'un appareil Soxhlet est représenté sur la figure 13. Il est composé d'un corps en verre, dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (une matière pénétrable pour le solvant), d'un tube siphon et d'un tube de distillation. Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction. Le ballon est chauffé afin de pouvoir faire bouillir son contenu. La cartouche contenant le solide à extraire est insérée dans l'extracteur, au dessus duquel est placé un réfrigérant servant à liquéfier les vapeurs du solvant. Le ballon étant chauffé, le liquide est amené à l'ébullition, les vapeurs du solvant passent par le tube de distillation et rentrent dans le réfrigérant pour être liquéfiées. Ensuite, le condensat retombe dans le corps de l'extracteur sur la cartouche, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'au niveau du sommet du tube-siphon, suivi par le retour dans le ballon du liquide de l'extracteur accompagné de substances extraites. Ainsi le solvant dans le ballon s'enrichit progressivement en composants solubles. L'extraction continue jusqu'à l'épuisement de la matière solide chargée dans la cartouche

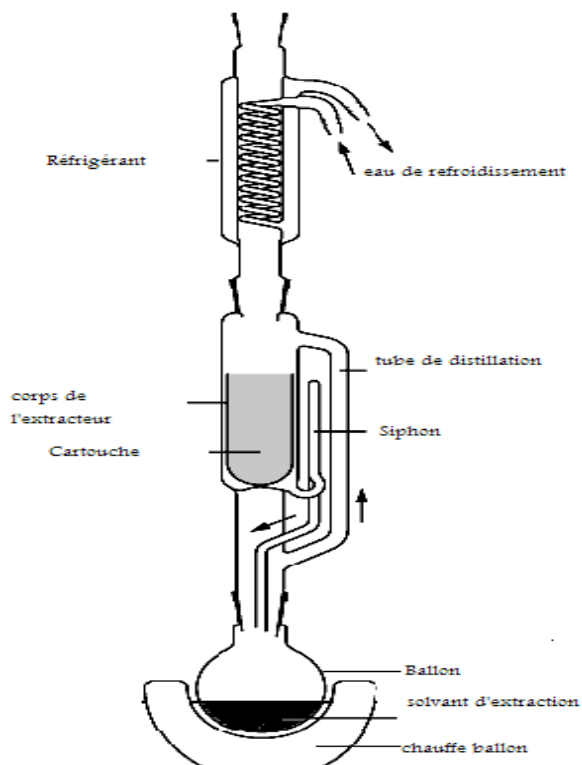


Figure 13 : Schéma de l'extracteur Soxhlet

La séparation du solvant de l'extrait est faite à l'aide d'un évaporateur rotatif [60]

1.2. Ultrason :

L'extraction par sonication est une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Ses avantages les plus significatifs sont liés à l'augmentation du rendement d'extraction et une accélération de la cinétique par rapport à une extraction classique. Elle permet de travailler à des températures relativement basses et d'éviter la thermodestruction des composés. Cette technique est facile à mettre en œuvre. Comme le Soxhlet, l'extraction par sonication permet d'utiliser une large gamme de solvant afin d'obtenir différents composés naturels. [61]. Cette méthode ne permet pas de renouveler le solvant pendant le processus. [62]

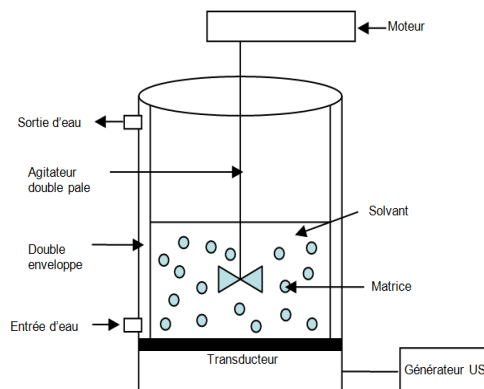


Figure 14: schéma de l'ultrason

1.3. Micro-onde :

Contrairement aux techniques classiques, l'utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par micro-ondes d'un produit résulte de la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein de l'échantillon, ce transfert d'énergie induisant un transfert de matière. L'efficacité (rendement ou cinétique d'extraction) et la sélectivité (pureté des produits récupérés) des procédés d'extraction assistée par micro-ondes sont liées aux conditions particulières de transfert de matière et d'énergie.

Les durées des procédés d'extraction assistée par micro-ondes sont de l'ordre de quelques minutes. Les rendements, dans la plupart des cas, sont comparables à ceux obtenus par les procédés traditionnels d'extraction mais pour des temps d'extraction plus courts que par la méthode au Soxhlet [63]



Figure 15 : Extraction par micro-ondes

1.4. Extraction sous pression et à chaud :

L'extraction ASE (Accelerated Solvent Extraction) est une technique de préparation d'échantillon récente qui utilise des températures et des pressions élevées (40 à 200°C – 30 à 200 bars) car ces paramètres physiques améliorent les échanges solvant échantillon solide et augmentent la solubilité des analytes. Ils perturbent également les équilibres de surface et entraînent une baisse de la viscosité du solvant permettant une meilleure pénétration entre les particules de la matrice, les interactions soluté-matrice sont alors facilitées [72].

-La purification :

La purification (clean-up), étape suivant l'extraction. Elle a pour objectif d'éliminer les substances indésirables, qui peuvent interférer lors de l'analyse instrumentale. L'autre rôle de la purification est de protéger les colonnes chromatographiques et d'augmenter leur durée de vie en éliminant des interférences (matières organiques souvent polaire). Cette méthode dépend de la nature de la substance recherchée et de celle des constituants indésirables. On procède généralement par chromatographie d'adsorption sur alumine, silice ou Florisil).

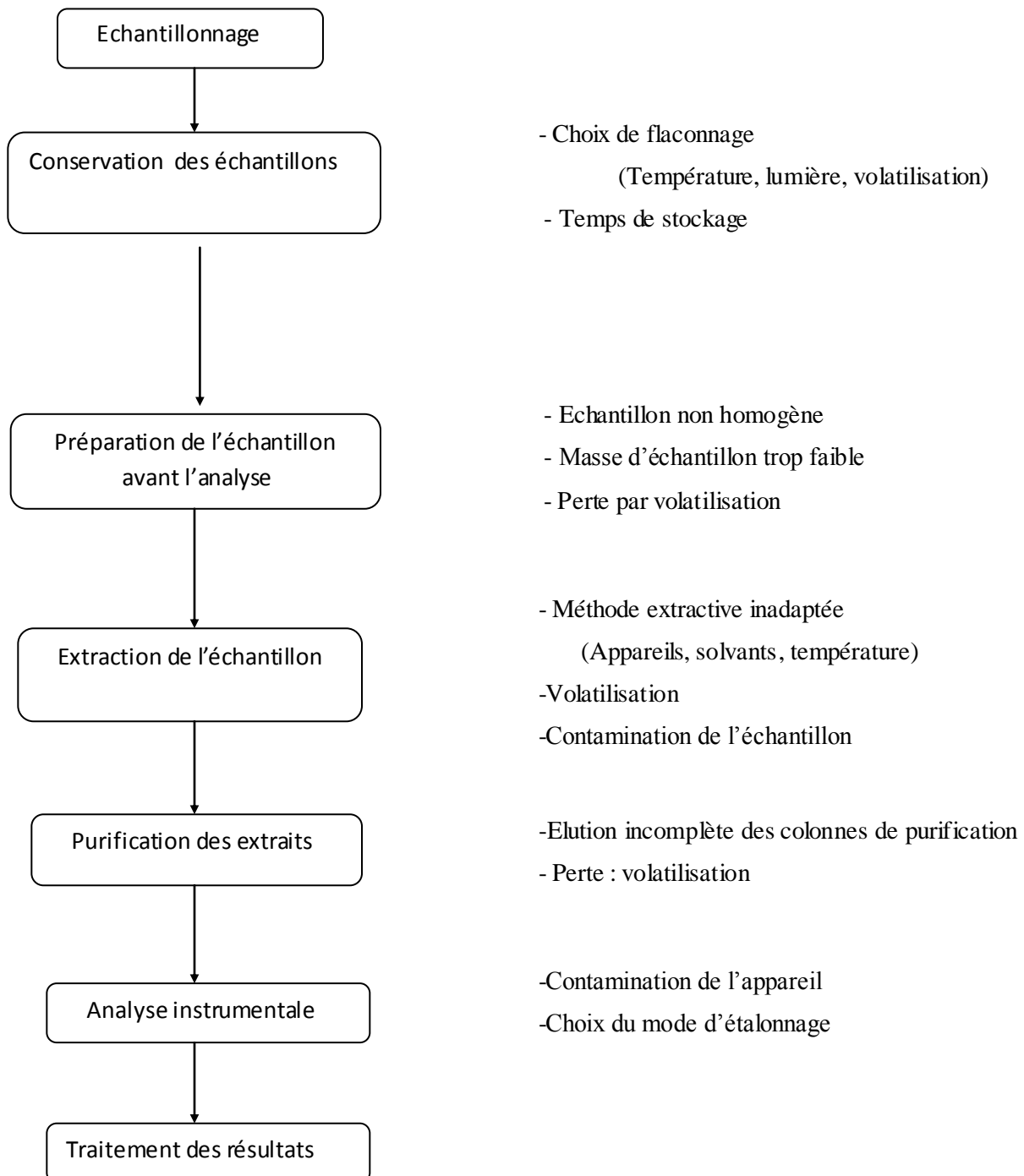
Les opérations de purification sont suivies de la concentration des extraits par évaporation du solvant sous flux d'azote. [73]

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode de soxhlet pour extraire les hydrocarbures contenus dans nos sols. Pour cela nous nous sommes référés à la méthode standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol .CCME 2001 [58]. Plusieurs études ont utilisé cette technique, comme : celle de Afifa louati et al [75] , ou l'étude de Adeline Charriau (thèse de doctorat 2009) [74]. Cette dernière a fait l'extraction des hydrocarbures avec trois méthodes : d'extraction : par Soxhlet , par ASE, micro-ondes et par ultrasons., elle conclue que les méthodes d'extraction par Soxhlet et par micro-ondes permettent d'obtenir une quantité supérieure de n-alcanes.

Chapitre IV : partie expérimentale

1. Plan général d'une analyse de sol :

Pour effectuer une analyse d'un sol il faut connaître les étapes du processus analytique et les éventuelles sources d'erreurs, afin de les éviter. Les différentes étapes d'une analyse sont données dans l'organigramme. (Selon guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués [73].



2. Les produits chimique :

Les solvants organiques utilisés pour effectuer les extractions des hydrocarbures sont l'hexane, et l'acétone, pour la purification nous avons utilisé l'hexane et le chloroforme, pour absorber l'humidité, nous avons utilisé sulfate de sodium anhydre .

3. La verrerie :

La verrerie devrait être lavé complètement avec des détergent, elle est séchée ensuite au four (à 250 °C de chauffage), le stockage de ces matériaux nettoyés pendant une longue période n'est pas recommandé, car l'air de laboratoire peut contenir contaminants.

-Nettoyage de la verrerie :

le nettoyage de la verrerie se fait avec de l'eau de robinet savonneuse. la vaisselle est ensuite rincée successivement trois fois avec l'eau du robinet suivi de l'eau distillé. Ensuite, elle est séchée au four à 200 °C, sauf les instruments volumétrique, ceux-ci sont rincés trois fois avec l'hexane . cependant, certaines verreries doivent être asséchées avec l'acétone, car elle ne s'assèchent pas facilement , ou elles ne peuvent pas aller au four afin de ne pas modifier leur exactitude (ballons et pipettes volumétriques).

4. Préparation des sols :

Dans cette partie notre travail portera sur l'effet de dépollution, par des plantes, d'un sol agricole contaminé par des hydrocarbures. Pour cela nous avons fait deux étapes, la première étape c'est la pollution artificielle des sols par les hydrocarbures, dans la deuxième étape nous avons semé des graines d'orge et de blé ainsi que des tiges de romarin écrasées afin de voir le rôle dépolluant de ces éléments.

5. La contamination par les hydrocarbures :

Le sol choisit est nettoyé, broyée et tamisé avec des dimensions inférieure à 1mm. Nous avons préparé 8 pots contenant chacun 450g de sol. La contamination est faites avec 10ml d'hydrocarbures pour 4 pots, et 20 ml de pour les autres quatre pots.

6. La dépollution avec les plantes :

Après 24 h d'imprégnation des sols Nous avons semé les graines de blé, d'orge, et les tiges de romarin dans les différents pots. Nous avons suivi le protocole suivant (**figures 16**)

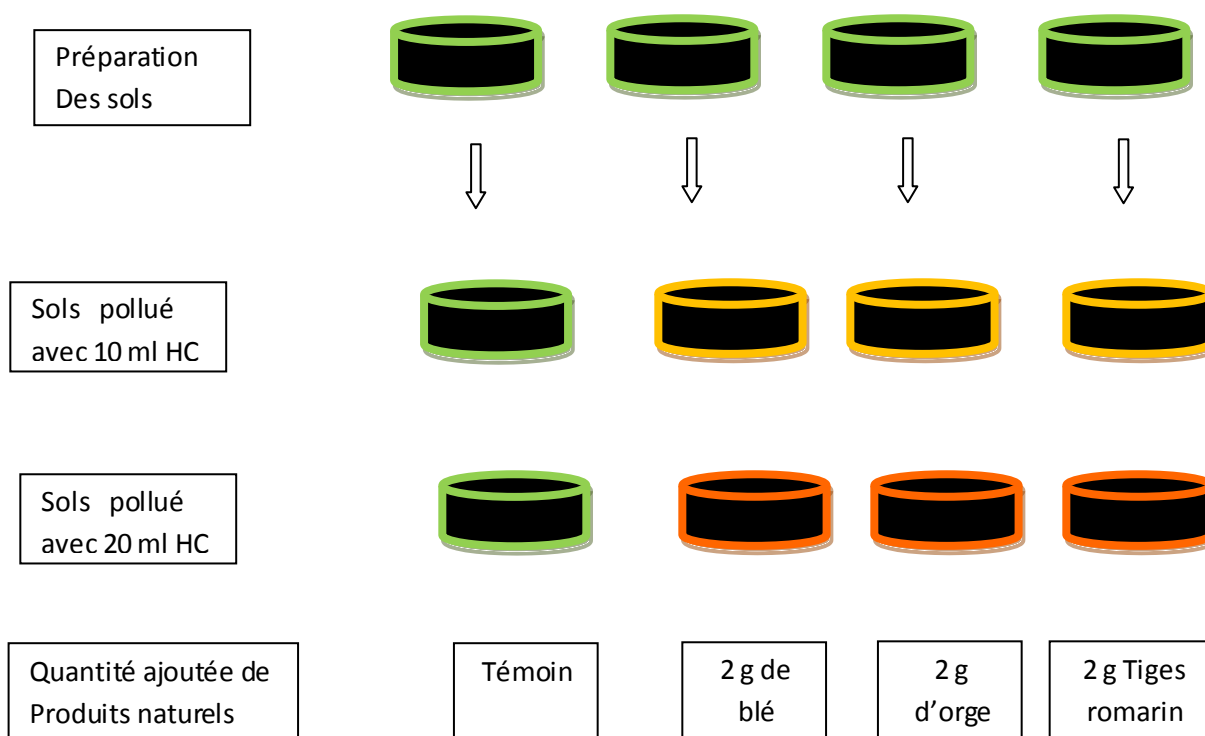


Figure 16: schéma général du protocole expérimental de dépollution

-Nous avons arrosé les plantes avec de l'eau de ville chaque jour. Après 40 jours nous avons vu la bonne croissance de nos cultures .et nous avons effectué les prélèvements de sol.

7. Prélèvements de sol :

- On a effectué des prélèvements de sol près des racines des plantes. Nous avons pesé 10g de chaque échantillon pour réaliser l'extraction par la méthode Soxhlet.

- L'échantillon de sol est homogénéisé à l'aide d'une spatule pour éliminer le matériel grossier (roche, bois, etc.), puis séché à l'air libre, broyé au mortier, et tamisé de 2mm. Le broyage permet d'homogénéiser l'échantillon mais également d'améliorer les rendements d'extraction en augmentant la surface de contact entre les particules et le solvant organique.

-, Différentes études montrent que les échantillons prélevés doivent être conservés à une température de 4°C si l'analyse est effectuée en moins de 14 jours; sinon, on doit congeler l'échantillon. Cette opération vise à éviter la dégradation bactérienne en cas d'analyse des hydrocarbures.

8. L'extraction au soxhlet :

L'extraction avec un appareil soxhlet est la méthode de référence pour l'analyse des hydrocarbures. Une portion de 10g de sol contaminé est placée dans un ballon avec 200 ml de solvant ou d'un mélange de deux solvants (tableau 1)

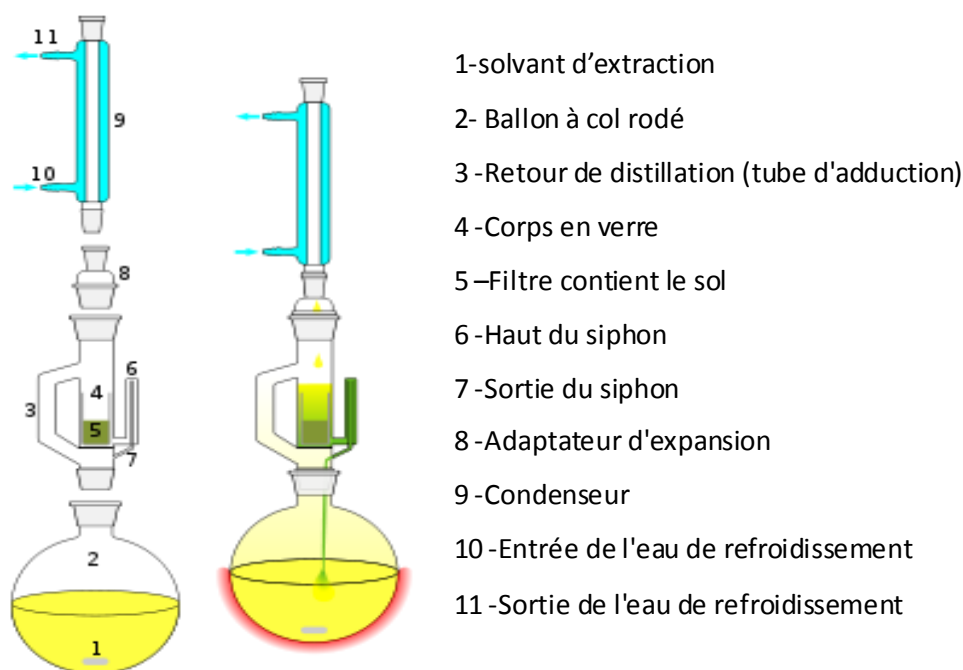


Figure 17: schéma de l'extraction des hydrocarbures au soxhlet

Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction. Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé le sol; afin d'éviter des coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures.. Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant (pour éviter la perte du solvant). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés hydrocarbures

. L'extraction est effectuée durant 7 heures. L'extrait est concentré à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide.

Pour l'extraction 1 : Les échantillons contenant le blé, l'orge, le romarin contaminés avec 10 ml d'hydrocarbures ainsi que pour le témoin, le mélange de solvants utilisé est hexane /acétone

Pour l'extraction 2 : Les échantillons contenant le blé, l'orge, le romarin contaminé avec 20 ml d'hydrocarbures ainsi que pour le témoin, le solvant utilisé est hexane

Extraction de soxhlet	Solvant d'extraction	volume	référence
Extraction 1	Hexane /acétone	100 (1/1)	(58)
Extraction 2	Hexane	200	(57)

Tableau 1 : les solvants utilisés à l'extraction de soxhlet

Dans l'extraction 2 nous avons ajouté 50µl d'étalon interne (3methyl-tricosane) avant l'extraction afin de réaliser l'analyse quantitative.

Les extraits organiques sont concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif et d'un léger flux d'azote. Pour les hydrocarbures aliphatiques, on a fait l'analyse des extraits concentrés directement par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID, mais pour les HAP on a fait la purification des extraits avant de faire l'analyse par GC/MS.

9. La purification :

Afin de faciliter l'analyse qualitative et quantitative de nos composés d'intérêt (HAP et *n*-alcanes), Une séparation des extraits en famille de composés est effectuée par chromatographie liquide dont le principe repose sur une séparation des molécules en fonction de leur affinité vis-à-vis d'une phase stationnaire et d'une phase mobile. L'extrait organique est déposé en tête d'une colonne remplie par la phase stationnaire puis élué avec une phase mobile. Les composés présentant un degré d'affinité plus important pour la phase mobile que pour la phase stationnaire sont entraînés et récupérés. Cette affinité dépend de la taille des molécules, de leur polarité ou de leur configuration électronique.

La phase stationnaire utilisée dans notre cas est la silice qui permet une séparation des composés en fonction de leur polarité. Les composés sont élués par une phase mobile qui correspond à des solvants de polarité croissante.

9.1. Préparation de colonne phase stationnaire :

Le gel de silice (60-100 mesh) est activé à 250°C pendant 10 heures et laissé au dessiccateur jusqu'à température ambiante avant son utilisation. Lors de la désactivation on ajoute 5% d'eau distillée.

9.2. Préparation de colonne chromatographique :

Méthode utilisée : 4 g de gel de silice est mélangé avec l'hexane. L'ensemble est versé dans une burette de 25 ml avec un bouchon en laine de verre donnant un équivalent de 6 cm de hauteur. Une quantité d'hexane doit surnager au dessus du gel de silice pour ne pas être en contact avec l'air.

9.3. Conditionnement de la colonne :

La colonne est conditionnée avec 20 ml d'hexane. Une quantité de 1,5g de sulfate de sodium anhydre est ajouté à la colonne pendant le conditionnement.

9.4. Fractionnement :

Après la préparation de la colonne L'extrait est déposé intégralement sur la colonne. et on a élué avec 10 ml d'hexane, cette première fraction appelée F1. Ne contient que les aliphatiques apolaires. On continue l'élution

Avec 15 ml d'un mélange hexane-dichlorométhane (3 :1, v/v). Cette deuxième fraction, appelée F2, contient les hydrocarbures polyaromatiques (HAP). Cette dernière fraction est alors concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif pour faire l'analyse par GC /MS.

10. Analyse chromatographique :

On a utilisé le GC/FID pour hydrocarbures aliphatiques, et le GC/MS pour les HAP.

10.1. Analyse des hydrocarbures aliphatiques par GC/FID : Les échantillons concentrés ont été injectés dans l'appareil chromatographique ainsi que l'étalon, sous les conditions opératoires données dans le tableau

Tableau 2: Conditions chromatographiques de l'analyse par CG-FID des hydrocarbures

Appareil	HEWLETT Packard (Intégrateur modèle HP3395)
Colonne	Hp1 (30m, 0.32 mm, 0.25 μ m) en silice fondue (Phase stationnaire : polydiméthylsiloxane)
Programmation de la température de la colonne dans le four	<p>100°C — 5min — 8°C /min — 20min — 300°C</p>
Injecteur	Split/split less à 250°C
Détecteur	Détecteur à Ionisation de Flamme FID
Gaz vecteur (phase mobile)	Azote anhydre (avec un débit de 1.40 μ l/min)
Volume d'injection	1 μ l avec division 1/60

[75]

10.2. Analyse des HPA par CPG couplé à spectrométrie de masse (GC/MS) :

L'utilisation du couplage de la chromatographie gazeuse avec le spectromètre de masse dans l'analyse de mélange complexe permet d'obtenir une séparation efficace de ses constituants. L'analyse des HAP est faite par GC-MS (chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse) en mode SIM (single ion Monitoring). Le GC système de la marque Hewlett packard HP 6890 est couplé à un spectromètre de masse Hewlett packard HP 5973, La colonne analytique est une colonne de HP5-MS de 30m, d'un diamètre d 0,25 mm pourvue d'un film de 0,25 μ m d'épaisseur. Le débit d'hélium est autorégulé à 1 ml/min. La température de l'injecteur est de 280 °C, le mode d'injection c'est le mode splitless, 1 μ l d'échantillon est injecté. Le chromatographe est utilisé en gradient de température : température initiale de 60 °C pendant 1min, puis montée à 280 °C à 6°C/min, la température est maintenue à 280 °C pendant 20 min.

Tableau 3: Conditions chromatographiques de l'analyse par CG-MS des HAP

Colonne	HP5-MS (5% phenyl, 95% polydimethylsiloxane) 30 m* 0,25mm* 0,25µ
Programmation de la température de colonne dans le four	<p>Le graphique illustre la programmation de la température de la colonne dans le four. La température commence à 80°C et est maintenue constante pendant 2 minutes. Elle augmente ensuite à une vitesse de 6°C/min jusqu'à atteindre 280°C, où elle se maintient constante.</p>
Injection	Splitless (sans division) à 280 °C
Gaz vecteur	Hélium à un débit de 0,5 ml/min
Quantité injectée	1 µl, mode splitless (sans division)
Pression d'entre	1,56
Température de l'injecteur	250 °C
Température de l'auxiliaire	280 °C
Température de quadripôle	150 °C
Température de la source	230 °C
El	70 EV
Mode de Scan	Mode SIM (mode de sélection d'ion)
Acquisition mass	40-550 uma
Paramètres de l'injecteur	Logiciel MSD Chemstation D.01.02.16

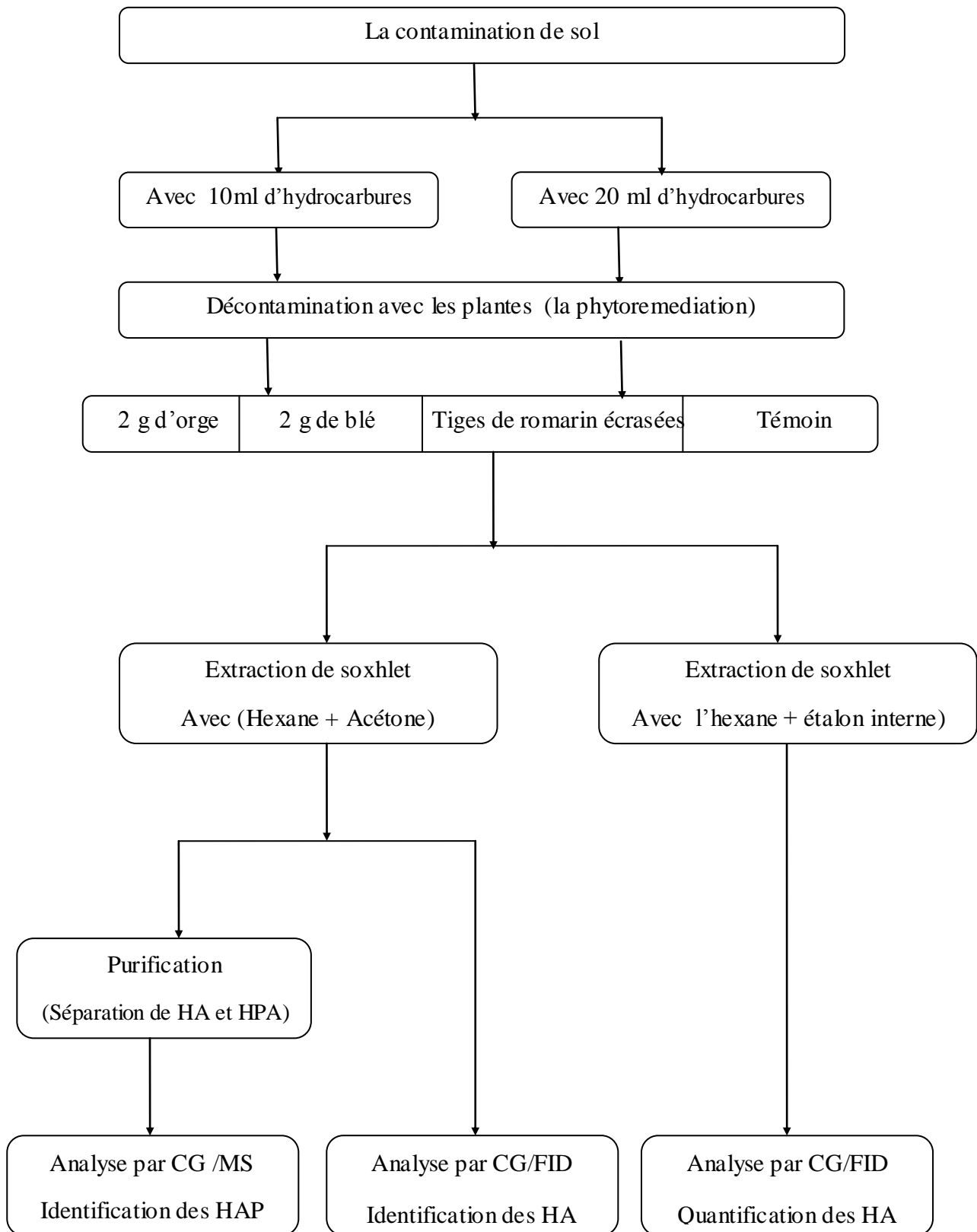
[70]

-Mode de sélection d'ion SIM :

Le mode balayage est choisi dans cette étude pour l'analyse par GC-MS de HAPs est le mode de sélection d'ion, SIM (single ion monitoring) c a d en mode SIM le spectromètre de masse fonction comme un filtre ; il est programmé pour ne détecter que les ions caractéristique des 16 HAPs (tableau 13), le mode SIM est très performant dans le cadre de la détection de traces en milieux complexes.

Nous avons résumé dans l'organigramme du **tableau 4** les principales étapes de notre méthodologie.

Tableau 4 : les principales étapes expérimentales pour la dépollution de sol



11. Préparation des étalons :**11.1. Préparation d'un étalon interne :**

Pour quantifier les alcanes dans nos échantillons de sol, on a utilisé un étalon interne de la même nature c'est le 3méthyle C 23, pour le préparer nous avons dissous 50mg de 3méthyle C 23 dans un 50ml l'Hexane.

11.2. Préparation d'un mélange d'étalons :

Pour préparer le mélange d'étalons , nous avons pris un mélange des alcanes ,et on a ajouté l'étalon interne que nous avons le utilisé dans les échantillons du sol (3 methyl- tricosane), Les alcanes utilisés sont :C11 ,C12,C13,C14,C15,C16,C17,C18 .C19 .

*Chapitre V : Résultats et
discussion*

Nous avons divisé ce chapitre en deux parties. La première partie donnera les résultats obtenus dans l'analyse des extraits des sols pollués par les hydrocarbures et la deuxième partie montrera les résultats enregistrés par la méthode phytoméridation sur des échantillons de sols contaminés par des hydrocarbures et dépollués par des produits naturels.

PARTIE I : ANALYSE DES EXTRAITS DE SOLS

A-L'analyse qualitative des alcanes aliphatiques :

Afin d'observer l'effet des plantes sur les sols pollués, nous avons effectué une première extraction par la méthode d'extraction de **Soxhlet** ; après 4 semaines de traitement. Après l'extraction, nous avons fait l'analyse qualitative pour les six extraits des échantillons du sol :

LES EXTRAITS

Témoin -sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures).

Extrait 1-sol contaminé par 10ml d'hydrocarbures + le blé.

Extrait 2- sol contaminé par 10ml d'hydrocarbures + l'orge.

Extrait 3-sol contaminé par 10ml d'hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin.

Extrait 4-sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures + le blé.

Extrait 5-sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures + l'orge.

Extrait 6-sol contaminé par 20ml des hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin.

Analyse du mélange d'alcanes et de l'étalon interne :

Pour réaliser l'identification des alcanes contenus dans nos extraits, il est important de disposer des produits de références afin de pouvoir faire la comparaison entre les temps de rétention de leurs pics et ceux trouvés dans les extraits.

- Le composé organique ajouté au mélange inconnu, doit avoir une concentration connue. Le volume d'échantillon injecté n'a pas d'importance.
- Trois conditions doivent être respectées pour pouvoir utiliser : l'étalon interne

- 1) Le composé choisi doit être idéalement de structure chimique similaire aux composés étudiés
- 2) Le composé choisi comme étalon interne doit être absent du mélange.
- 3) Le pic de l'étalon interne doit être bien séparé des autres pics du mélange inconnu

Sur cette base, nous avons choisi comme étalon interne 3méthyl-tricosane.

Nous avons injecté en GC, le mélange d'alcane (C11 jusqu'à C19) et l'étalon étalon dans les mêmes conditions opératoires que ceux des extraits de sol.

L'identification des différents extraits :

Nous avons déterminé : dans une première étape, les différents temps de rétention du mélange d'alcane et de l'étalon interne, les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau 5** Dans une deuxième étape nous avons déterminé les temps de rétention des solutés dans les 6 échantillons. Afin de mettre en évidence les solutés disparus et comparer le pouvoir dépolluant des plantes. Nous avons effectué une comparaison entre les temps de rétention des alcane trouvés dans les extraits (le témoin et les échantillons dépollués par les différentes plantes (le blé, l'orge, les tiges écrasés de romarin) et ceux obtenus par le mélange d'alcane et de l'étalon interne.

L'ensemble des résultats sont consignés dans les tableaux : 5 à 12 Les différents chromatogrammes sont donnés dans les figures 18 à 25.

Figure 18 : Chromatogramme du mélange d'alcane (C11 - C19 et du 3methyl-tricosane)

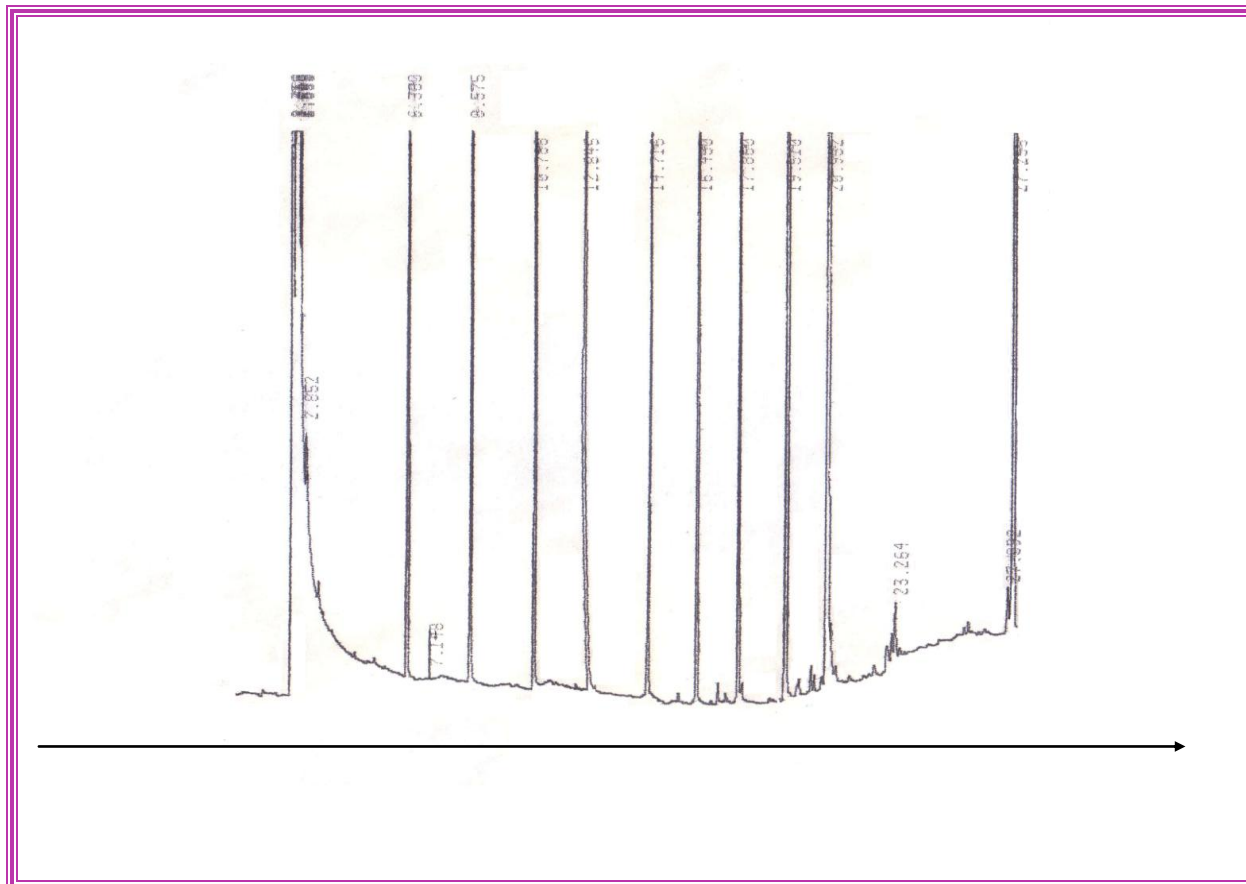


Tableau 5: Identification des temps de rétention des alcanes (C11 - C19 et du 3methyl-tricosane)

N° du pic	Temps de rétention (mn)	L'aire des pics	% Aire des pics	Alcanes
1	6,3	75671	0,18	C11
2	8,5	96270	0,22	C12
3	10,8	104486	0,24	C13
4	12,8	91965	0,21	C14
5	14,7	115270	0,27	C15
6	16,4	110342	0,26	C16
7	17,9	110792	0,26	C17
8	19,5	744603	1,77	C18
9	20,9	2030697	4,86	C19
10	27,3	415269	0,99	3methyl-tricosane

Figure 19: Chromatogramme de témoin (sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures)

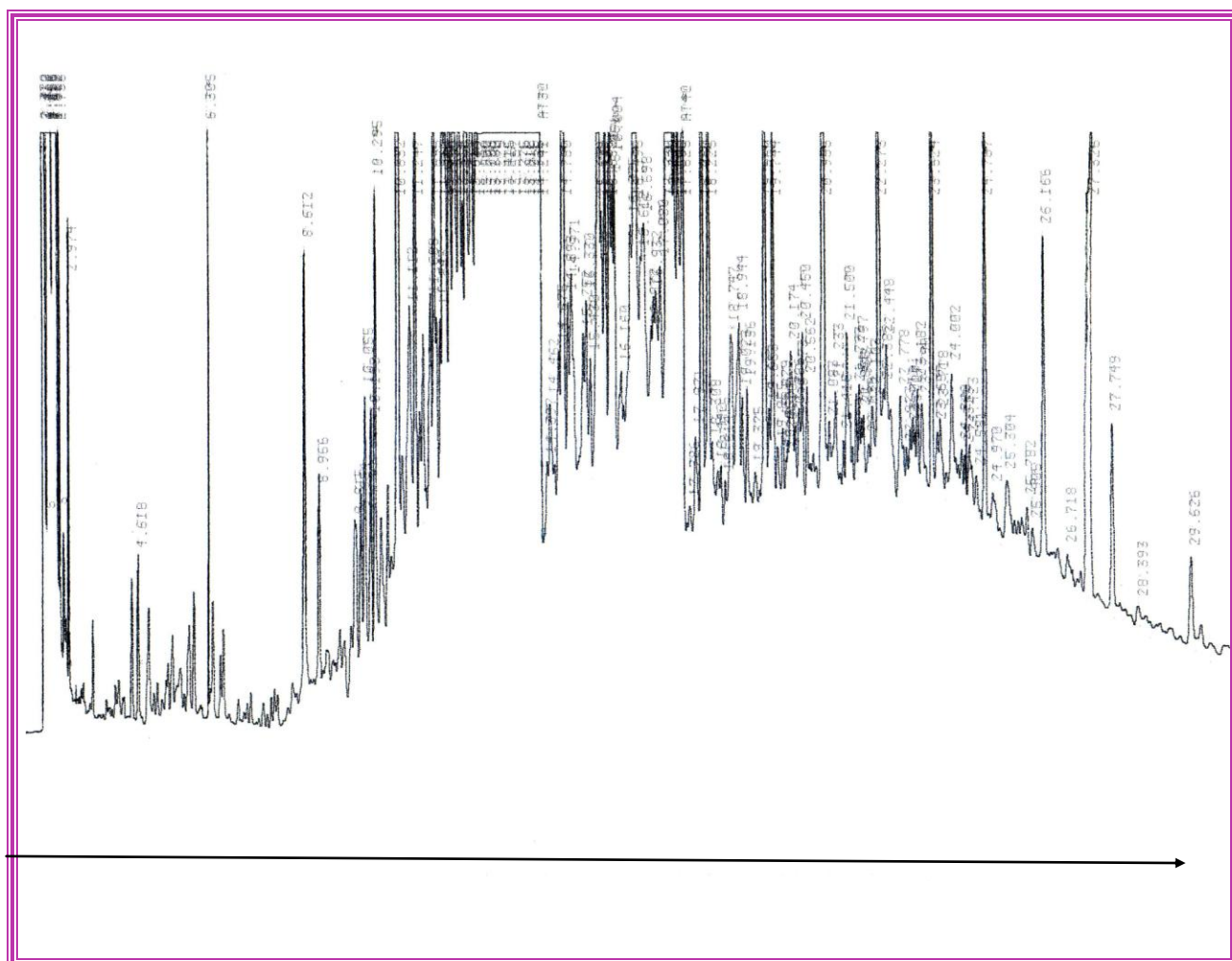


Tableau 6: Identification des temps de rétention des alcanes du témoin

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	6,3	270074	0,42	C11
2	8,6	37774	0,05	C12
3	10,8	235308	0,37	C13
4	12,9	611220	0,96	C14
5	14,8	946456	1,498	C15
6	16,5	968581	1,53	C16
7	18,1	965388	1,52	C17
8	19,5	876778	1,38	C18
9	20,9	812603	1,28	C19
10	27,4	563911	0,89	3methyl-tricosane

Figure 20 : Chromatogramme de l'extrait 1 (sol contaminé par 10ml d'hydrocarbures + le blé)

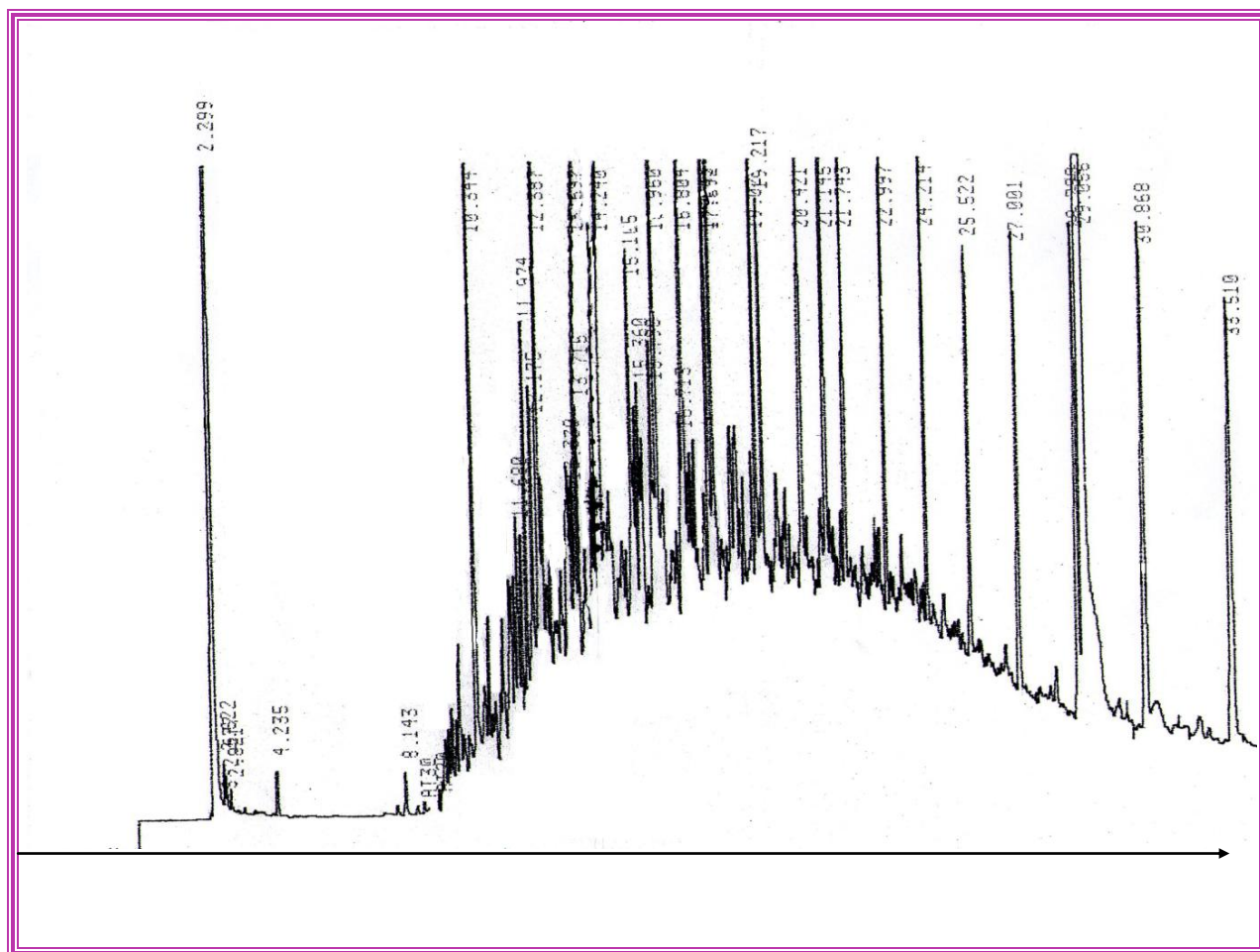


Tableau 7 : Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 1.

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	--	--	--	Pas de C11
2	8,2	64518	0,18	C12
3	10,4	133115	0,37	C13
4	12,4	309274	0,87	C14
5	14,3	266751	0,75	C15
6	15,9	221270	0,62	C16
7	17,5	166797	0,47	C17
8	19,3	49860	0,14	C18
9	20,4	116611	0,33	C19
10	--	--	--	3methyl-tricosane

Figure 21 : Chromatogramme de l'extrait 2 (Sol contaminé par 10ml des hydrocarbures + l'orge).

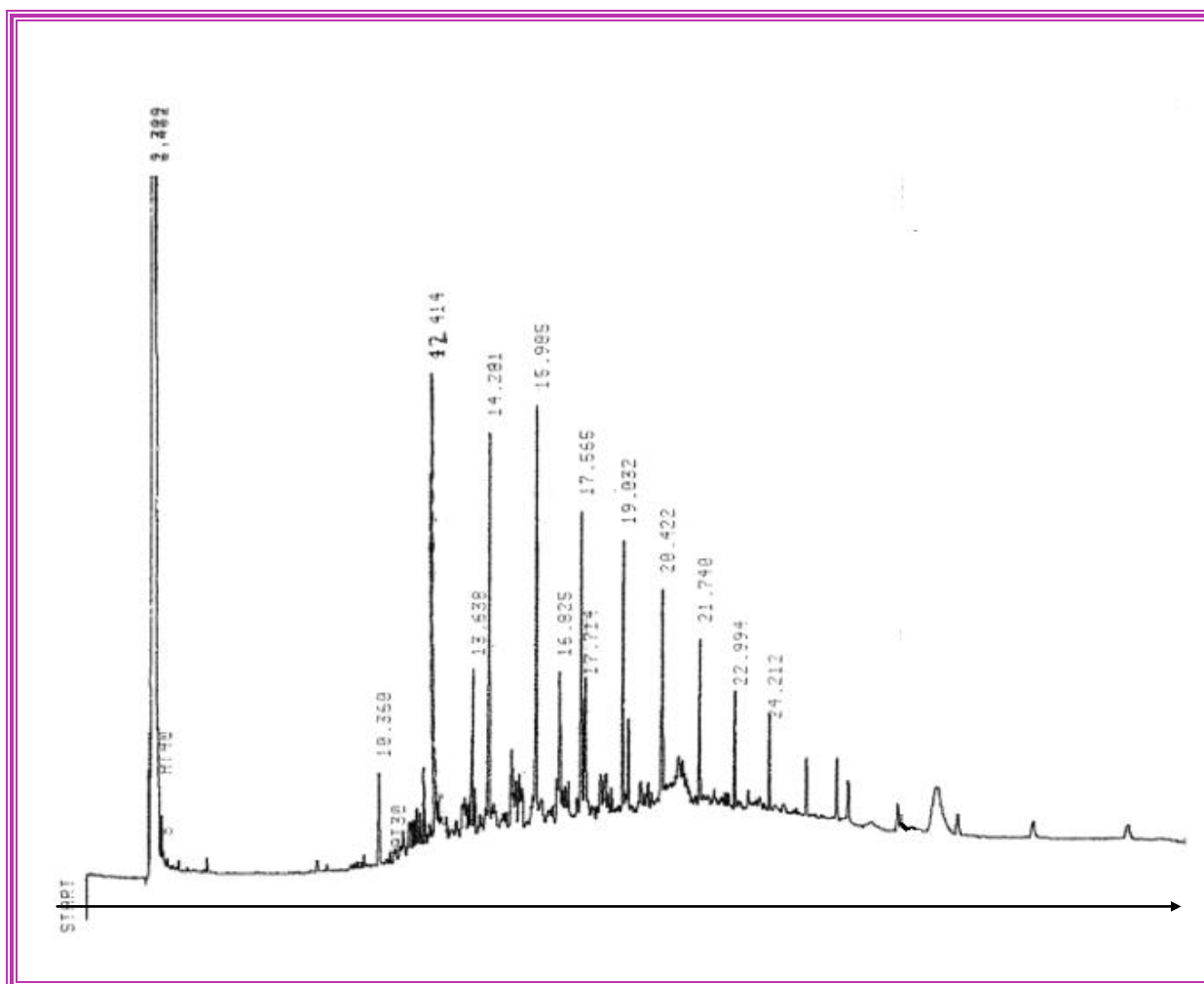


Tableau 8 : Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 2 :

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	---	---	---	Pas de C11
2	---	---	---	Pas de C12
3	10,4	51047	0,194	C13
4	12,4	123952	0,472	C14
5	14,3	106462	0,404	C15
6	15,9	113100	0,430	C16
7	17,5	73897	0,281	C17
8	19,0	59116	0,225	C18
9	20,5	56047	0,213	C19
10	---	---	---	3methyl-tricosane

Figure 22 : Chromatogramme de l'extrait 3 (sol contaminé par 10ml d'hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin).

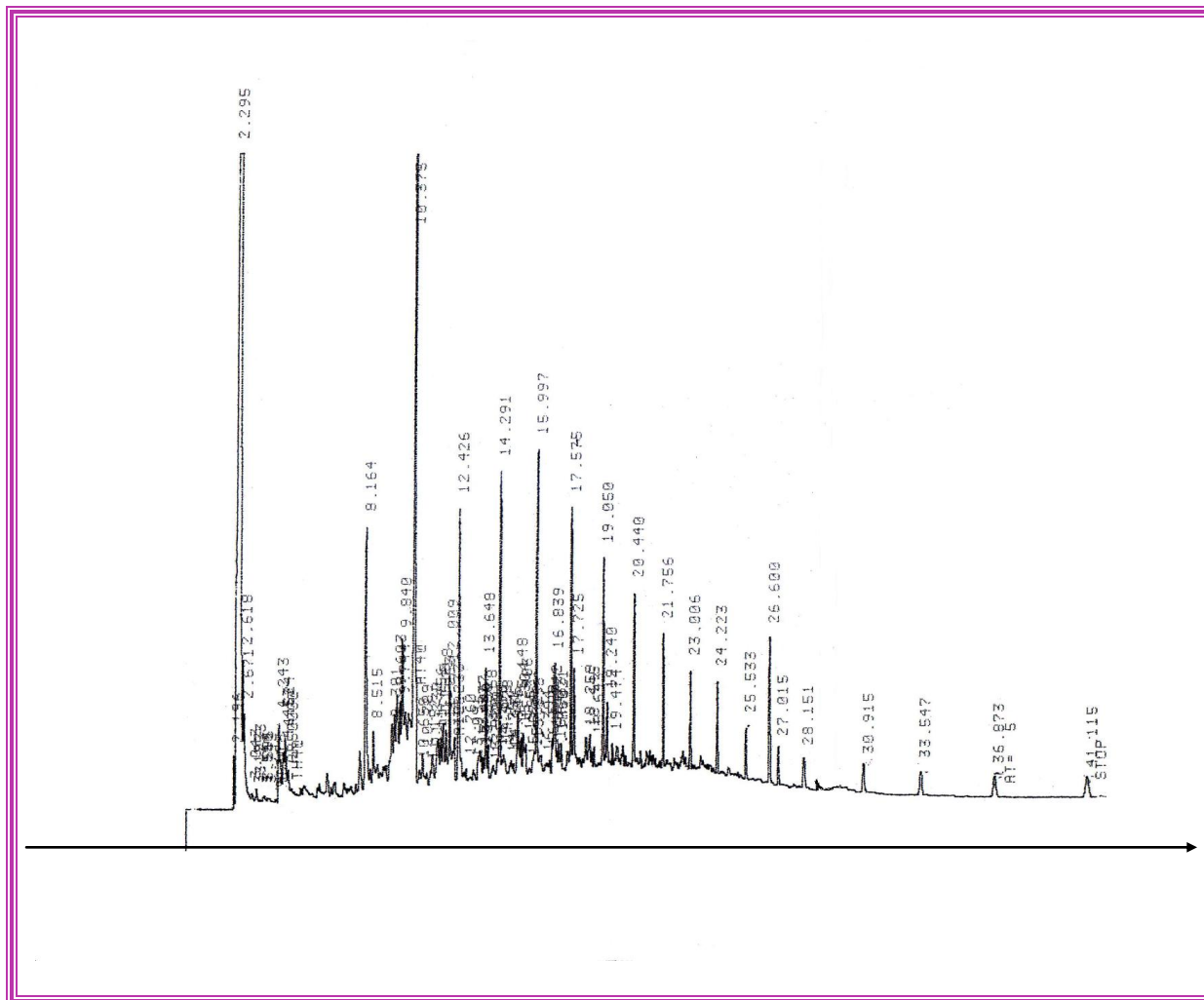


Tableau 9 : Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 3.

N° du pic	Temps de éntention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	--	--	--	Pas de C11
2	8,2	62482	0,09	C12
3	10,4	168854	0,24	C13
4	12,4	426043	0,61	C14
5	14,3	415056	0,60	C15
6	15,9	359777	0,52	C16
7	17,575	271642	0,39	C17
8	19,1	230073	0,33	C18
9	20,5	197989	0,28	C19
10	--	--	--	3methyl-tricosane

Observations dans le cas de la dépollution par 10cc d'hydrocarbures :

- la première remarque qu'on a observé c'est la disparition des quelques hydrocarbures dans les échantillons par rapport à l'échantillon témoin.
- Nous avons constaté que l'hydrocarbure C11 avait disparu des extraits 1 dépollution par le blé, ainsi que l'extrait 3 dépollution par les tiges écrasées de romarin.
- Dans le cas de l'extrait 2 dépollution par l'orge c'est les hydrocarbures C11 et C12 qui ont disparu du chromatogramme.
- La comparaison entre les trois chromatogrammes des extraits nous avons remarqué que le chromatogramme de l'extrait 2 (dépollution par l'orge) contient moins de pics que les autre deux extraits. L'orge semble être une plante dépolluante plus intense que le blé ou les tiges de romarin.

Figure 23 : Chromatogramme de l'extrait 4 (sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures + le blé)

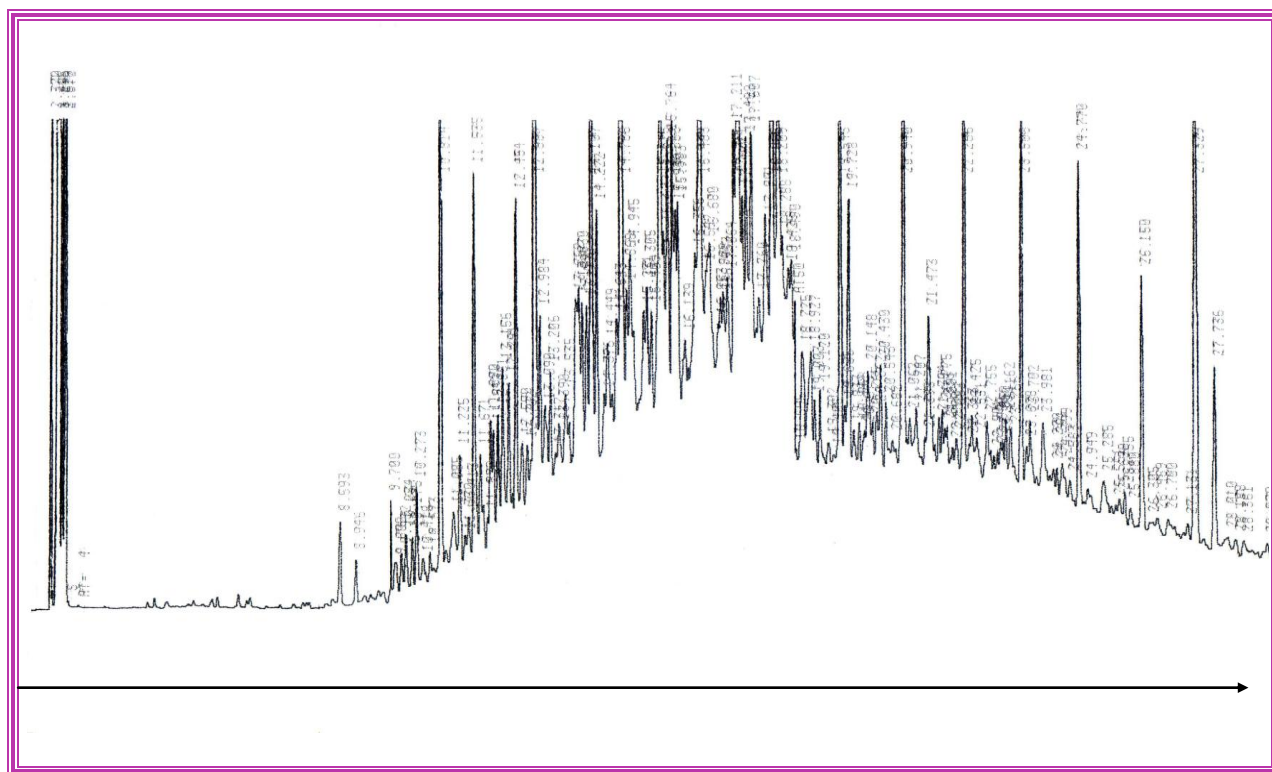


Tableau 10: Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 4.

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	—	—	—	Pas de C11
2	8,5	71679	0,11	C12
3	10,8	516150	0,829	C13
4	12,8	1341567	2,15	C14
5	14,7	1648134	2,64	C15
6	16,5	1549384	2,49	C16
7	18,1	1465806	2,35	C17
8	19,5	1352220	2,17	C18
9	20,9	1357494	2,18	C19
10	27,3	1484172	2,38	3methyl-tricosane

Figure 24 : Chromatogramme de l'extrait 5 (sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures + l'orge).

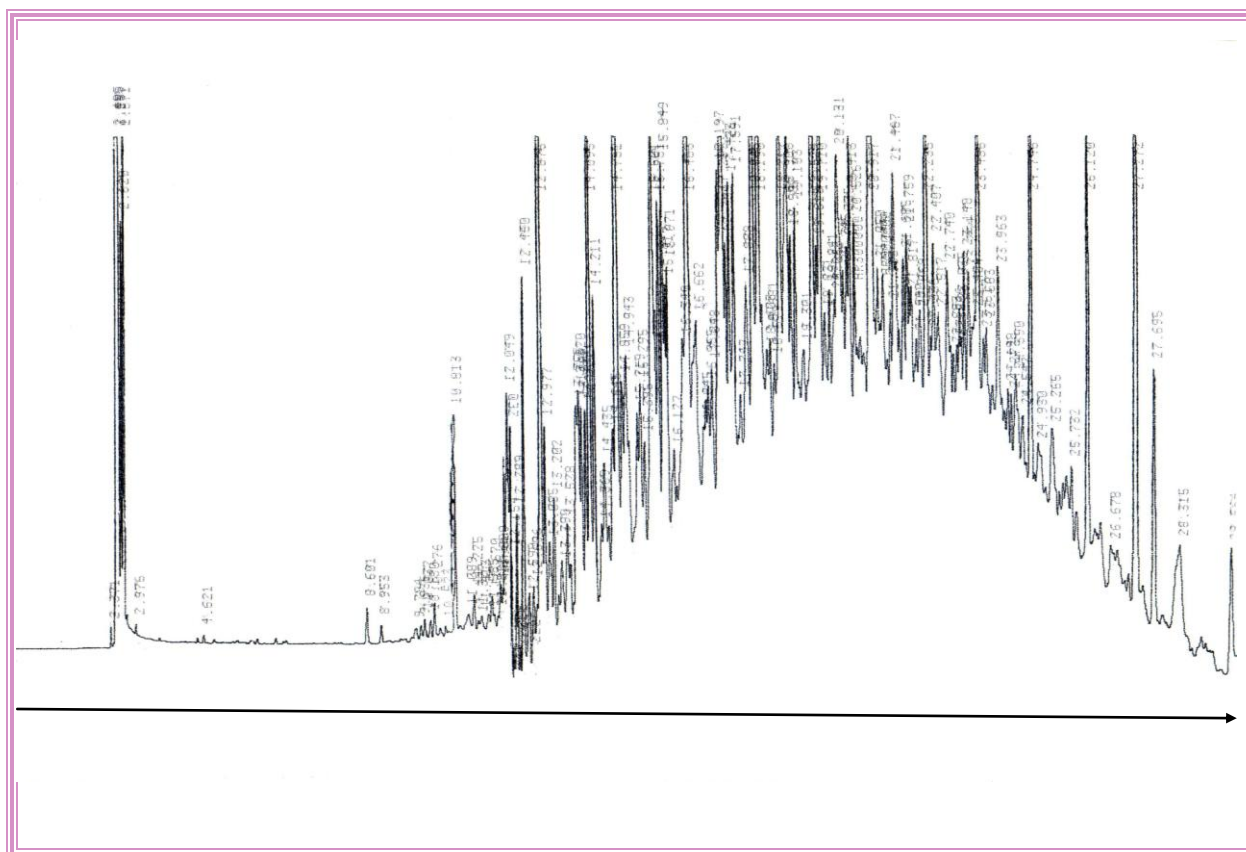


Tableau 11: Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 5.

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	—	—	—	C11
2	8,6 1	52343	0,11	C12
3	10,8	332116	0,74	C13
4	12,8	787969	1,75	C14
5	14,7	1031258	2,29	C15
6	16,5	1002678	2,23	C16
7	18,1	973993	2,17	C17
8	19,5	874281	1,94	C18
9	20,9	807944	1,80	C19
10	27,3	563727	1,25	3methyl-tricosane

Figure 25 : Chromatogramme de l'extrait 6 (sol contaminé par 20ml d'hydrocarbures + les tiges écrasées de romarin).

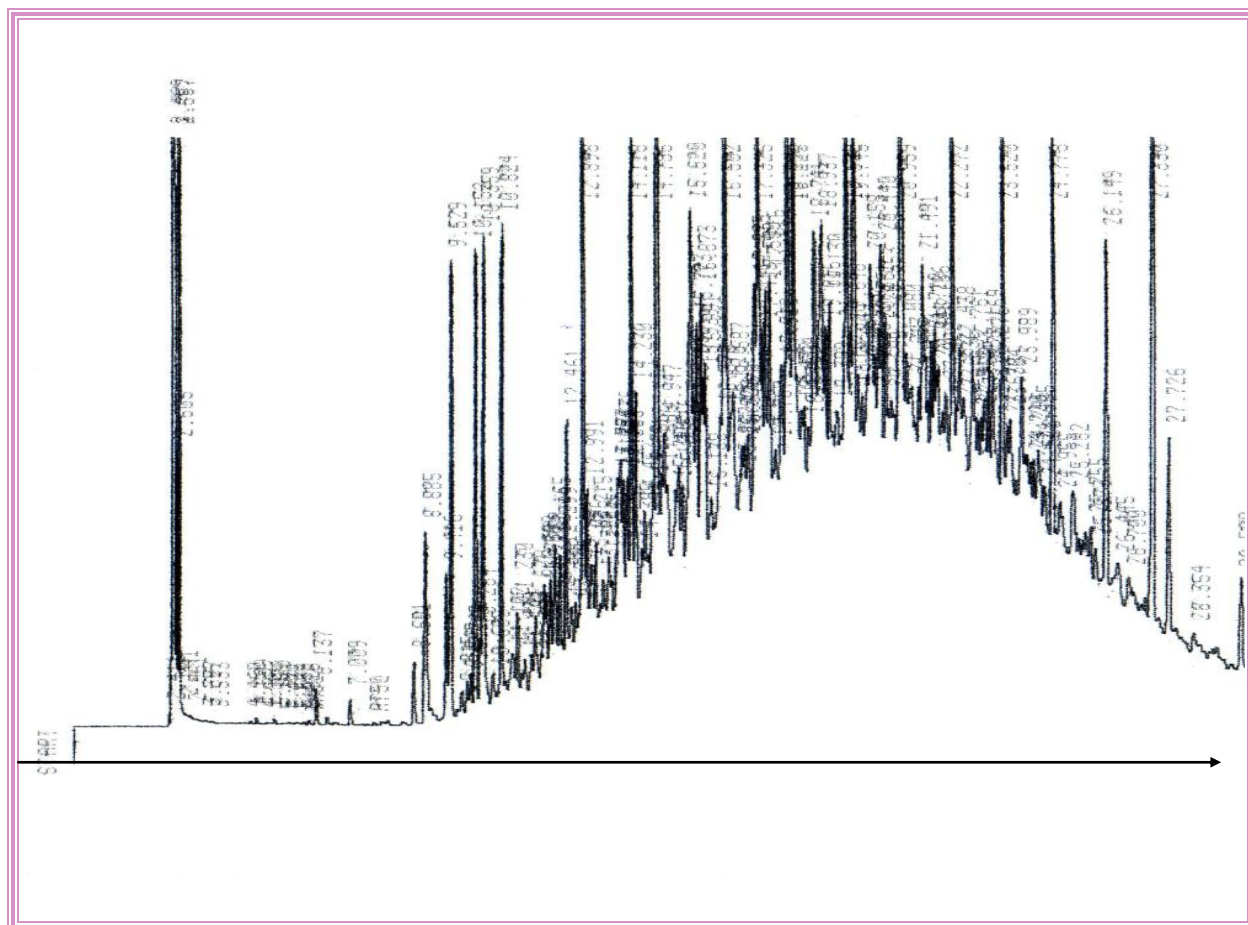


Tableau 12: Identification des hydrocarbures aliphatiques de l'extrait 6.

N° du pic	Temps de rétention	L'aire de pic	% Aire de pic	Alcane
1	6,1	102161	0,11	C11
2	8,6	117858		C12
3	10,8	655061	0,74	C13
4	12,8	1801764	2,03	C14
5	14,7	2426114	2,74	C15
6	16,4	2719469	3,07	C16
7	18,1	2336709	2,63	C17
8	19,5	2318342	2,61	C18
9	20,9	2359666	2,66	C19
10	27,3	1590218	1,79	3methyl-tricosane

Observations dans le cas de la dépollution par 20 cc d'hydrocarbures :

Nous avons fait les mêmes comparaisons que celles dans le cas de la contamination par 10cc d'hydrocarbures.

- Nous avons constaté la disparition de l'hydrocarbure C11 dans les deux chromatogrammes : extrait 4 (dépollution par le blé), l'extrait 5 (dépollution par l'orge).

- Par contre ; dans le cas de la dépollution par les tiges écrasée de romarin (l'extrait 6) nous n'avons remarqué aucune disparition d'hydrocarbures.

- Les chromatogrammes de ces trois extraits nous avons constaté une surcharge de pics. Nous pouvons avancer que nous n'avons pas obtenue une bonne dépollution par les plantes. Dans ces échantillons la pollution a été fait avec une grande quantité des hydrocarbures (pollution de 20 ml d'hydrocarbures pour 400g de sol) .Cette constatations a été confirmée par la mauvaise croissance des plantes (surtout pour l'orge) en comparaison avec la floraison dans le cas de la pollution par 10 cc d'hydrocarbures.

Nous verrons ces observations dans la deuxième partie de ce chapitre. Les figures 36 à 41 monteront la floraison de ces plantes dans les deux cas de pollution. Cette dernière observation est l'un des inconvénients de phytoremediation que nous avons cité dans le premier chapitre. Il faut que le niveau de pollution permette la croissance de la plante pour une meilleure dépollution.

B- L'analyse quantitative des alcanes aliphatiques :

Nous avons faire une analyse quantitative pour les extraits de pollution de 20ml d'hydrocarbures,. Pour cela nous avons mis une quantité connue de l'étalon interne avant de faire l'extraction de soxhlet (50µl de 3Me C23 dans 200 l de solvant).

Nous avons calculé la concentration de l'étalon interne.

Pour préparer l'étalon interne, on a dissous 50 mg de 3methyl-tricosane dans un 3 ml d'hexane donc :

50 mg (3MeC23) \longrightarrow 3 ml d'hexane

X mg (3MeC23) \longrightarrow 0,05 ml d'hexane

$$X = 0,05 \text{ ml} \cdot 50 \text{ mg} / 3 \text{ ml} = 0,83 \text{ mg}$$

Alors dans un 50µl de l'étalon interne, on a 0,83 mg de 3methyl-tricosane, ajouté à 200 ml de solvant.

0,83 mg (3MeC23) \longrightarrow 200 ml de solvant

X mg (3MeC23) \longrightarrow 1000 ml de solvant

$$X = 1000 \text{ ml} \cdot 0,83 \text{ mg} / 200 \text{ ml} = 4,15 \text{ mg / l}$$

Donc la concentration de l'étalon interne est de 4 ,15mg/l.

Pour effectuer l'analyse quantitative, On a utilisé la règle de trois :

C EI \longrightarrow S EI

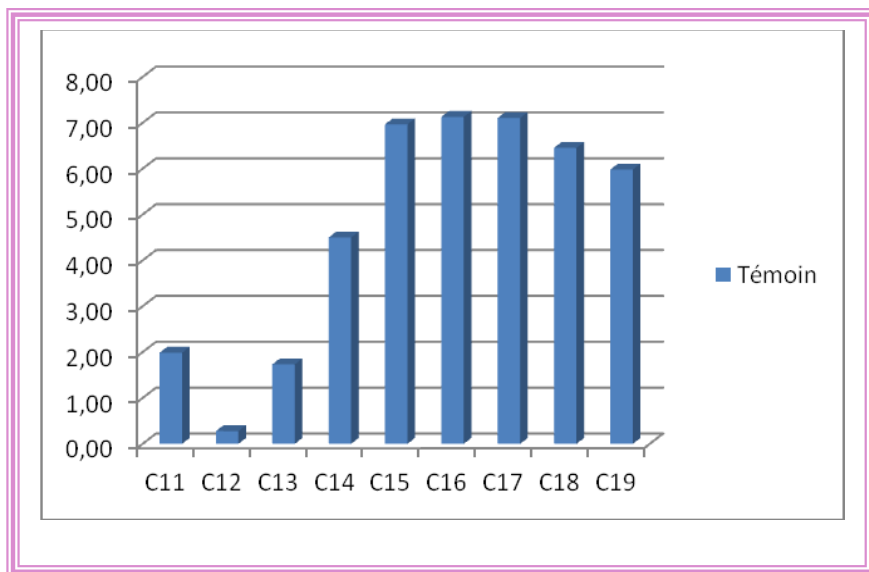
Cx \longrightarrow S x

$$C_x = C \text{ EI} \cdot S_x / S \text{ EI}$$

En appliquant cette démarche nous avons trouvé les résultats suivants pour le témoin et les extraits 4, 5,6 (pollution de 20 ml d'hydrocarbures)

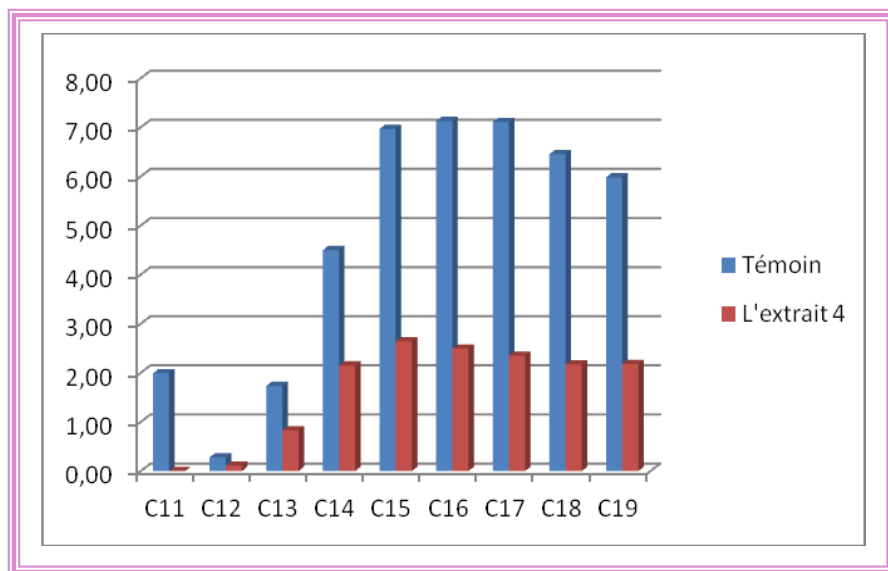
1. Quantification des hydrocarbures dans le témoin :

Alcane	C (mg/l)
C11	1,99
C12	0,28
C13	1,73
C14	4,50
C15	6,97
C16	7,13
C17	7,10
C18	6,45
C19	5,98



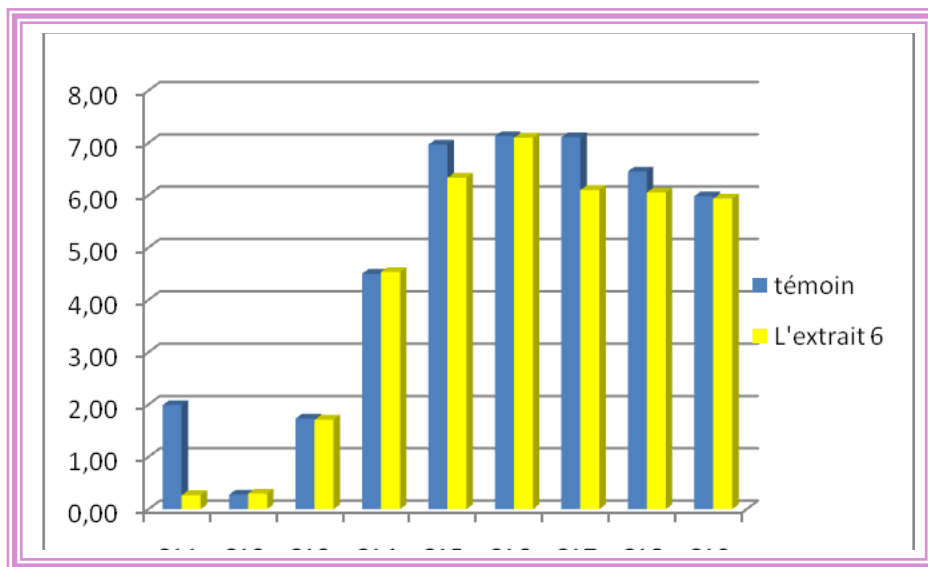
2. Quantification des hydrocarbures dans l'extrait 4 (sol contaminé par 20ml HC + blé) :

Alcane	C (mg/l)
Pas de C11	0
C12	0,20
C13	1,44
C14	3,75
C15	4,61
C16	4,33
C17	4,10
C18	3,78
C19	3,80



3. Quantification des hydrocarbures dans l'extrait 6 (sol contaminé par 20ml + tiges de romarin) :

Alcane	C (mg/l)
C11	0,27
C12	0,31
C13	1,71
C14	4,70
C15	6,33
C16	7,10
C17	6,10
C18	6,05
C19	6,16



La quantification des hydrocarbures dans l'extrait 6 (sol contaminé par 20ml + tiges de romarin) n'a pas donné des résultats concordants, ceci est dû en partie au peu d'effet des tiges de romarin dans la concentration de 20ml d'hydrocarbures.

De ces graphes nous avons tirées les remarques suivantes :

- Nous avons observé que le blé avait une bonne dépollution par rapport aux tiges écrasées de romarin.
- Nous avons remarqué aussi qu'on a une disparition de l'alcane C11 ainsi que la disparition de plus de la moitié des quantités des autres hydrocarbures. Nous pouvons considérer le blé comme une plante dépolluante pour ce type de pollution.
- Les tiges écrasées de romarin, n'ont eu aucun effet sur les hydrocarbures (C12-C19) par contre une diminution légère du C11.

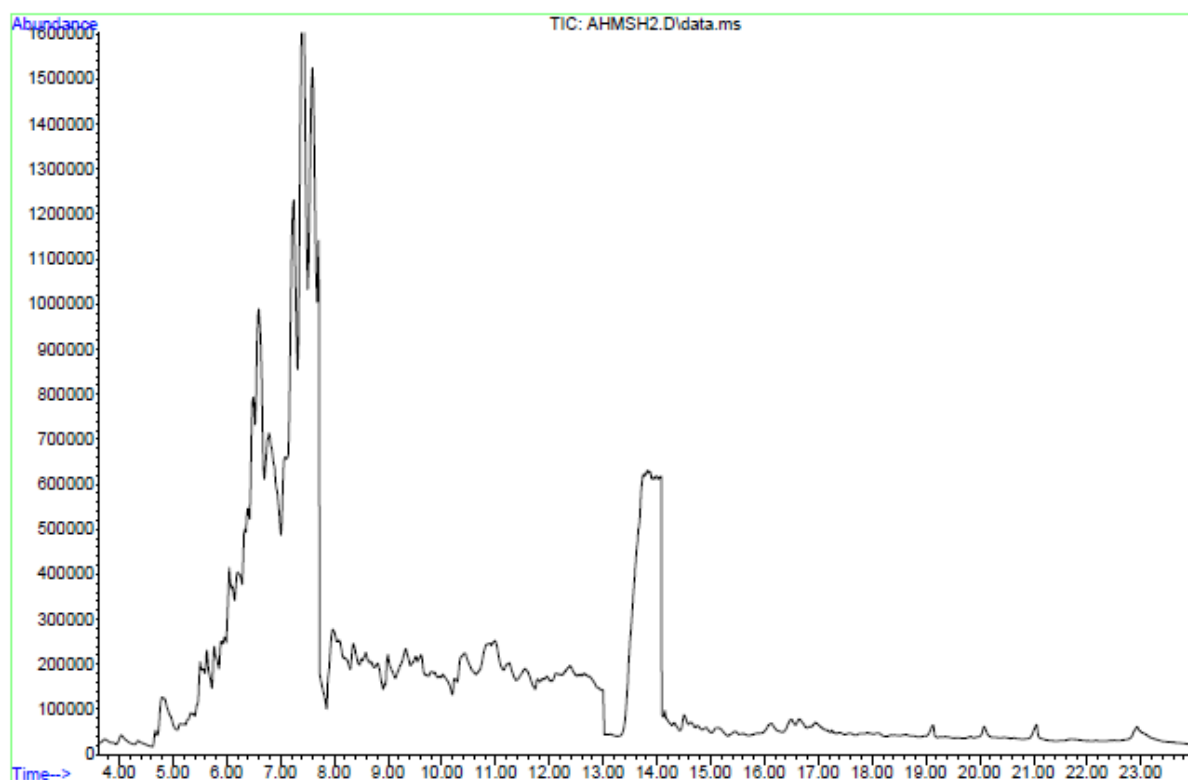
C- Identification des hydrocarbures polyaromatique :

À l'origine la spectrométrie de masse servait à détecter et séparer les différents isotopes d'un élément. Elle est maintenant utilisée pour élucider la structure d'une substance en l'introduisant directement dans l'appareil ou en analysant les produits de séparation provenant de la chromatographie gazeuse, chromatographie liquide ou électrophorèse capillaire. Nous avons utilisé la technique pour notre étude et les données du **Tableau 13**.

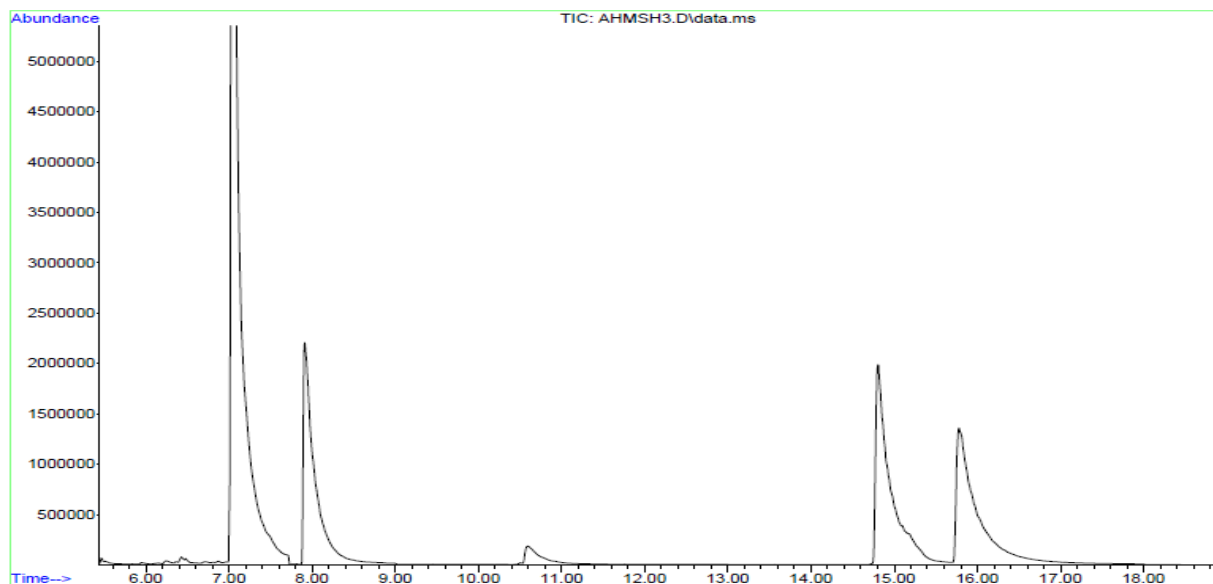
Nom de composé	Ions de caractérisation (m/z)
Naphtalène	128, 182
Acénaphthylène	152, 76, 151
Acénaphthylène	154, 152, 76
Fluorène	166, 164, 165
Phénanthrène	178, 188, 89
Anthracène	178, 188, 89
Fluoranthène	202, 101, 200
Pyrène	202, 101, 200
Benzo(b) fluoranthene	228, 114, 226
Chrysène	228, 114, 226
Benzo(b) fluoranthene	252, 126, 250
Benzo(k) fluoranthene	252, 126, 250
Benzo(a) pyrène	252, 126, 250
Indeno (1, 2,3) pyrène	276, 277, 250
Dibenzo(ah)anthracène	278, 279, 139
Benzo(g,h,i)pérylène	176, 277 250

Tableau 13 : Les ions d'acquisition caractéristiques des 16 HAPs susceptibles de se trouver dans nos échantillons

A partir des chromatogrammes que nous a donnés par l'appareil, nous avons obtenus les résultats de spectrométrie de masse. Les ions d'acquisition du tableau 13, nous ont permis d'identifier quelques HAPs dans les extraits ,1 ,2 et 3 ainsi que les bases de données du GC-MS NIST et WILEY 7.0. Il est a noté que nous n'avons pu identifier l'ensemble des éléments contenus dans les sols pas manque d'étalons de référence. L'ensemble de nos résultats sont consignés dans les figures 26- 28.

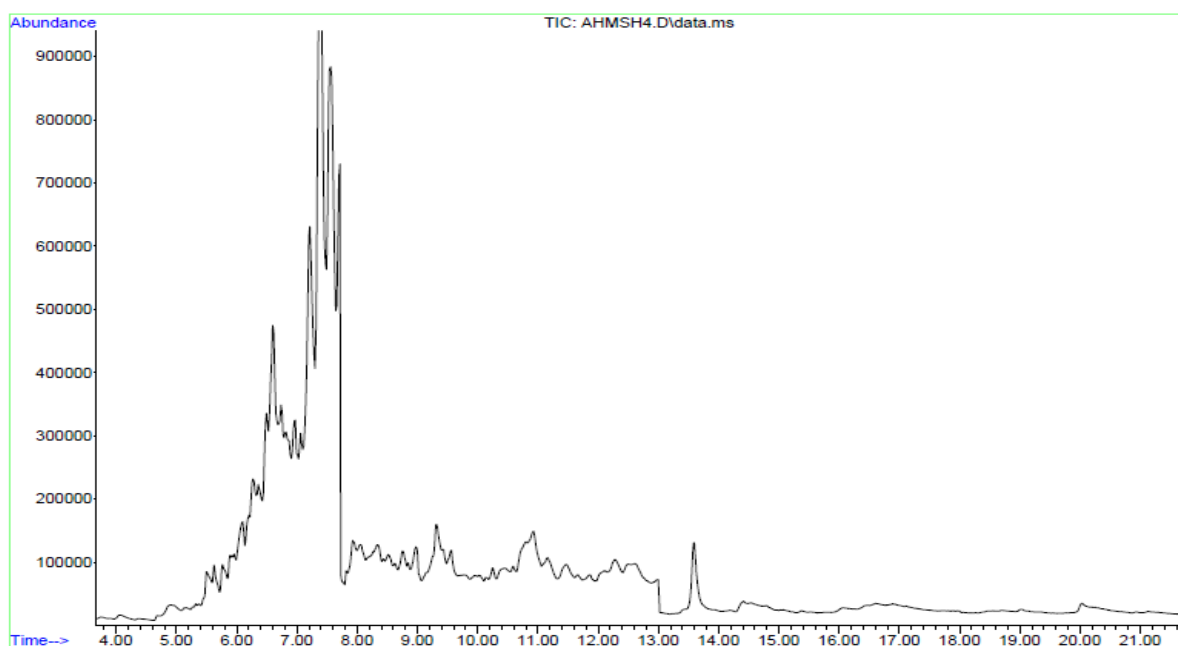
Figure 26 : extrait de sol dépollué par le blé:

Fluoranthène (pic à tr : 13.875)

Figure 27 : Chromatogramme de l'extrait de sol cultivé par l'orge:

Acénaphthène (pic à tr : 7.129) Uoranthène (pic à tr : 14.875)

Fluorène (pic à tr : 7.954) Pyrène (pic à tr : 15.826)

3- Figure 28 : extrait de sol cultivé par les tiges écrasées de romarin:

Acenaphthène (pic à tr : 6,648) Phenanthrène (pic à tr : 9,33)

Conclusion :

Notre étude nous a permis d'évaluer les effets de la pollution des hydrocarbures sur le sol agricole et les plantes cultivées. Dans ce travail, nous avons utilisé trois plantes qui ont montré des pouvoirs dépolluant. Nous avons appliqué ces plantes dans les sols contaminés par 10ml et 20 ml d'hydrocarbures. Nous avons constaté que les plantes choisies ont des effets dépolluant pour les hydrocarbures, cependant cet effet est différent pour chaque plante et à chaque dose de pollution,

,

Partie II : CROISSANCE DES PLANTES APRES LA PHYTOMERIDATION

Nous présentons dans cette partie l'évolution d'une plante : la lentille. Nous avons suivi son évolution sur les différents sols pollués. Nous avons poursuivi l'étude en utilisant trois plantes accumulatrices sur ces sols pollués et nous avons noté l'aspect général de la plante : l'état, la couleur des feuilles, la longueur des tiges. Il est à noter que la lentille a été choisie en raison de sa sensibilité aux facteurs externes et de son cycle végétatif court, ce qui nous permet d'obtenir les résultats en un temps relativement court.



Figure 29 : Exemple de phytoremediation

Dans l'agriculture, l'une des priorités de la génétique végétale moderne est le remplacement des engrais azotés dans la plante même, par exemple développé des plantes capables de fixer les polluants minéraux ou organiques. C'est l'objectif même recherché avec certaines plantes hyperaccumulatrices. La phytoextraction a été utilisée pour les sols moyennement pollués par des métaux lourds. Ces résultats démontrent que bien qu'étant un processus lent, la dépollution des sols par les plantes coûte moins cher que les autres techniques d'assainissement et qu'elle élimine effectivement les éléments toxiques du milieu naturel au lieu de couper ces plantes, les sécher et les incinérer pour récupérer les cendres où sont concentrés les métaux lourds. La dépollution par cette méthode peut se faire : in situ ; ce qui présente l'avantage de ne pas perturber les lieux ou sur terres excavées, le contrôle des opérations étant alors beaucoup plus facile.

Des campagnes d'études ont été réalisées par l'équipe du centre de CADARACHE , avec du blé et du colza dans un premier temps, puis avec du tabac et de la moutarde dans un deuxième temps. Les résultats obtenus révèlent que les plants de moutarde et de tabac obtiennent le meilleur rendement d'extraction. Environ 20% du zinc, 60% du cadmium et 40%

du plomb extractibles dans les échantillons de sédiments utilisés pour ces expériences ont été extraits du sol. Ces plantes ont des vertus dépolluantes.

Quelque soit la technique utilisée ; après le traitement d'un sol, le problème qui préoccupe les chercheurs c'est la régénérescence du sol. Le sol a-t-il retrouvé ses qualités biologiques et nutritionnelles ? Dans cette partie de notre travail nous allons exploiter les résultats obtenus par un traitement par la phyto-remédiation pour voir si les sols dépollués par des produits naturels donneront une floraison en implantant des graines de lentille.

A- Dépollution par des produits naturels des sols contaminés :

METHODOLOGIE

Trois produits naturels : épluchures de concombre, feuilles de tabac et des rameaux de cyprès ont sélectionnés pour servir de dépolluants. Dans un premier temps, nous avons mélangé séparément ces produits naturels dans des sols contaminés aux hydrocarbures. Nous avons effectué par la suite un test de phytotoxicité en plantant, des pants de lentilles.

Dans un deuxième volet sur les mêmes types de sols contaminés nous verrons l'effet des hydrocarbures sur la culture de trois différentes graines : l'orge, le blé et le romarin.

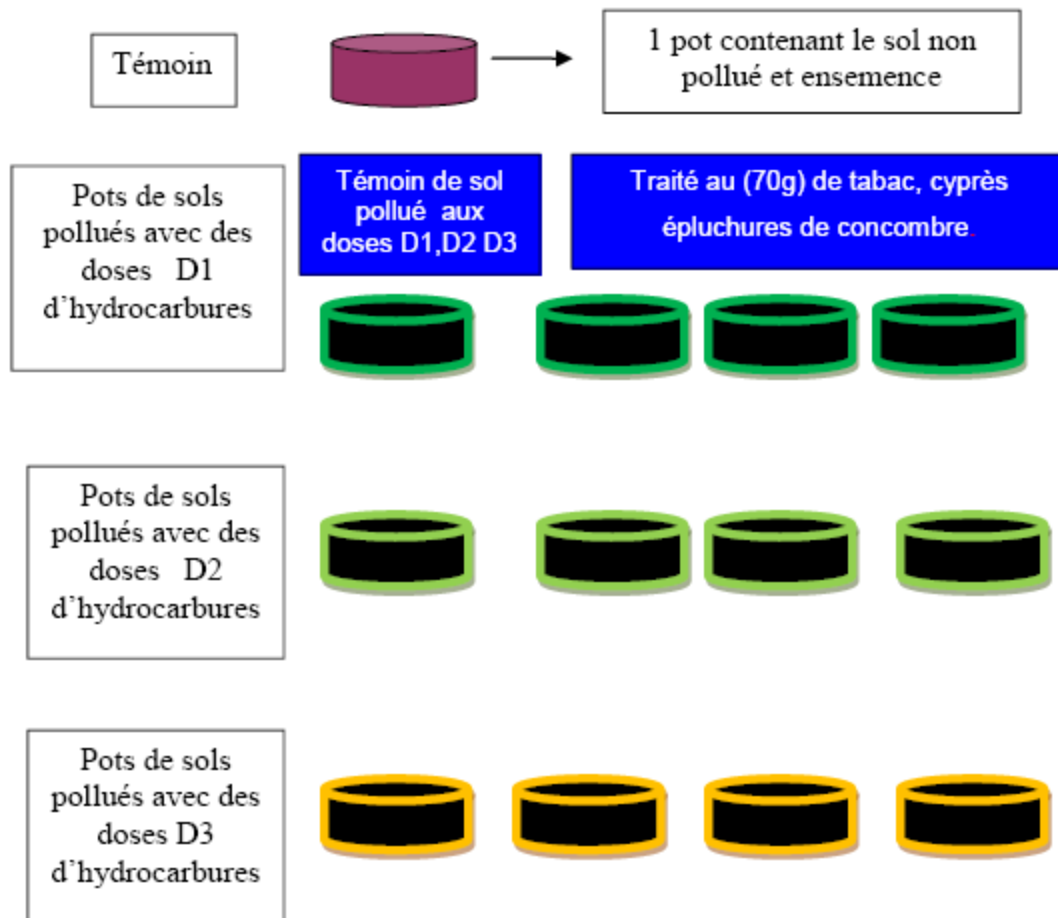
Préparation des sols et traitement avec les produits naturels :

Nous avons mélangé au sol du terreau aux proportions respectives de 450g et 50g dans chacun des 12 pots. Ce mélange nous permet d'obtenir un sol adéquat à la plantation des grains de lentille. Nous avons broyé séparément, à l'aide d'un mixeur, des feuilles sèches de tabac, des épluchures de concombre et des rameaux de cyprès. Neuf pots sont imprégnés d'hydrocarbures (HC) pendant 24 heures aux doses suivantes.

Lot de sols	Doses de H.C	Nomination
1) Lot 1 comporte : 3 pots dont le sol a été pollué avec	20ml	D1
2) Lot 2 comporte : 3 pots dont le sol a été pollué avec	30ml	D2
3) Lot 3 comporte : 3 pots dont le sol a été pollué avec	50ml	D3.

Chacun des lots a un pot de sol témoin contenant dans chacun une dose de D1, D2 ou D3.

Dans les 9 pots restant, nous avons mélangé dans chacun des 3 lots 70 gr des produits naturels. Le premier pot contiendra une dose de cyprès moulu, le second des épluchures de concombre moulues et le troisième du tabac moulu. Les trois autres serviront de témoin. Le protocole est représenté dans la figure suivante :



La semence

3 jours après avoir traité les sols pollués avec les produits naturels.

- Nous avons germé les graines de lentille pendant 6 jours (sur du coton) dans chaque boîte trois grains de lentille ont été déposés. Après la germination les plants de lentille sont implantés dans les pots.

- Les cultures sont arrosées à l'eau de la ville et nous avons pris tous les 3 jours les mensurations des plantes), pendant 30 jours.

Croissance de la lentille :

L'ensemble des résultats sont rassemblés dans **les tableaux 14, 15,16 et 17**. Ils résument le développement de la lentille dans les dans les différentes boites sur une durée de 30 jours avec prise des mensurations tous les cinq (5) jours : (les résultats sont exprimés en cm). Nous avons 2 essais pour chaque cas., pour les estimations nous avons pris une moyenne.

Comparaison des différentes doses hydrocarbures sur des sols non traité

Le tableau 14 montre la comparaison de la progression des plants de lentille sur les trois sols pollués en hydrocarbure et celui du sol non pollué. De l'ensemble des résultats, nous pouvons remarquer ; que le sol témoin non pollué donne la meilleure croissance de la lentille. En effet, la longueur de la tige de ce plant a atteint 20.5cm au bout des 30 jours. La forme et la couleur des feuilles de la lentille indiquent son très bon état physiologique.

La longueur minimale des tiges de lentille a été constatée surtout au niveau du sol pollué avec la dose D3. Pour les autres sols pollués, la longueur des tiges a atteint des niveaux relativement différents. L'état physiologique des plants, de lentille, dans les cas des sols non traités par les produits naturels ; on remarque la marcescence et le délabrement des feuilles, puis la mort rapide des plantes.. Ils ont dans notre cas - un effet débilant sur le développement de la lentille. Concernant l'état physiologique de ses plants, on remarque la marcescence et délabrement des feuilles, puis la mort rapide des plants qui sont pollués par une dose D3 au bout de quelques jours, puis la mort des plantes polluées avec des doses D2 et D1.Ce qui nous confirme l'effet polluant des hydrocarbures sur les plantes. Les résultats obtenus affirment que les hydrocarbures sont des polluants pour les sols, ils influent sur la croissance et l'état des plantes.

Nous constatons une différence dans le développement des plants de lentille dans ces sols. Nous avons remarqué que la croissance est accélérée dans le cas du sol dépollué par le cyprès contrairement aux deux autres dépolluants. On a pu observer le maximum de longueur des tiges dans le cas du cyprès ainsi que le bon état physiologique des plants. Par contre, Nous avons remarqué la faible croissance de la lentille dans les deux autres dépolluants : tabac et concombre. Les longueurs minimales des tiges ainsi que l'état de marcescence et délabrement des feuilles de lentille, puis la mort de la plante en quelques jours. Cela montre la faible efficacité du tabac et du concombre dans la dépollution des sols pollués par les hydrocarbures.

Tableau 14: Croissance des plants de lentille sur les différents sols non traités.

		Sols témoin		Sols pollués (D1)		Sols pollués (D2)		Sols pollués (D3)	
		1	2	1	2	1	2	1	2
3j	L'état	bien	bien	bien	bien	bien	T.mal	Bien	bien
	Couleur	vert	vert	vert	vert	vert	vert	Vert	vert
	Taille (cm)	5	5.5	4	4	3.5	3	3	3
6j	L'état	bien	bien	bien	bien	bien	moyen	T.mal	T.mal
	Couleur	vert	vert	vert	vert	vert	vert	Vert	vert
	Taille (cm)	8	9	6	5	5	3	0	0
9j	L'état	bien	Bien	bien	bien	bien	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	Vert	vert	vert	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	9.5	10.5	7	6.5	6	5.5	0	0
12j	L'état	bien	bien	bien	bien	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	vert	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	12	12	7.5	7	5	7	0	0
15j	L'état	bien	bien	bien	bien	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	vert	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	15	15	8	5	4	8	0	0
18j	L'état	bien	bien	bien	mort	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	gris	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	16	16	8.5	0	0	9	0	0
21j	L'état	bien	bien	bien	mort	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	gris	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	16	17	8.5	0	0	9	0	0
24j	L'état	bien	bien	bien	mort	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	gris	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	17	18	9	0	0	9	0	0
27j	L'état	bien	bien	bien	mort	T.mal	moyen	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	gris	vert	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	18	19	9	0	0	9	0	0
30j	L'état	bien	bien	bien	mort	mort	mal	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	vert	gris	gris	vert	Gris	gris
	Taille (cm)	19.5	21	9	0	0	9	0	0

Tableau 15: Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 20ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.

		Sans dépolluants		Dépolluant 1 : cyprés		Dépolluant 2 : tabac		Dépolluant 3 : concombre	
		1	2	1	2	1	2	1	2
3j	L'état	bien	bien	Bien	bien	bien	AB	A.B	T.mal
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	Vert	vert
	Taille (cm)	4	4	2.5	4	4.5	2.5	2.5	2
6j	L'état	bien	bien	bien	bien	bien	Moyen	moyen	T.mal
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	Vert	vert
	Taille (cm)	6	5	3	5.5	5.5	2	3	0
9j	L'état	bien	bien	Bien	bien	bien	T. mal	T.mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	Vert	gris
	Taille (cm)	7	6.5	6	8.5	7	3	3	0
12j	L'état	bien	bien	Bien	bien	moyen	mort	T. mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	Vert	gris
	Taille (cm)	7.5	7	7	10	6	0	3	0
15j	L'état	bien	bien	Bien	bien	mort	mort	Mort	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	8	5	9	11	0	0	0	0
18j	L'état	bien	mort	Bien	bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	vert	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	8.5	0	9.5	12	0	0	0	0
21j	L'état	bien	mort	Bien	bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	vert	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille(cm)	8.5	0	10	12.5	0	0	0	0
24j	L'état	moyen	mort	Bien	bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	vert	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille	9	0	10.5	13.5	0	0	0	0
27j	L'état (cm)	moyen	mort	Bien	bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	vert	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	9	0	11	14	0	0	0	0
30j	L'état	moyen	mort	Bien	bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	Vert	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	9	0	12	15	0	0	0	0

Tableau 16: Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 30ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.

		Sans dépolluants		Dépolluant1 : cyprès		Dépolluant 2 : tabac		Dépolluant 3 : concombre	
		1	2	1	2	1	2	1	2
3j	L'état	Bien	T. mal	Bien	bien	Moyen	bien	moyen	Moyen
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	vert	Vert
	Taille (cm)	3.5	3	3.5	3	3	2	3	1.5
6j	L'état	Bien	moyen	Bien	bien	bien	A.B	moyen	T.mal
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	vert	Vert
	Taille (cm)	5	3	5	4.5	3	2	3.5	0
9j	L'état	Bien	moyen	Bien	bien	moyen	mort	moyen	Mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	vert	Gris
	Taille (cm)	6	5.5	7	5	5	0	3	0
12j	L'état	T.mal	moyen	Bien	bien	moyen	mort	T. mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	vert	gris
	Taille (cm)	5	7	8	6.5	5	0	4	0
15j	L'état	T. mal	moyen	Bien	bien	moyen	mort	T. mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	vert	gris
	Taille(cm)	4	8	9	7	5	0	3.5	0
18j	L'état	Très mal	moyen	Bien	bien	moyen	mort	T.mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	vert	gris
	Taille (cm)	0	9	11	9	5	0	3.5	0
21j	L'état	T. mal	moyen	Bien	bien	moyen	mort	T.mal	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	gris	vert	gris
	Taille (cm)	0	9	11	10.5	5	0	3.5	0
24j	L'état	T. mal	moyen	Bien	bien	T.mal	mort	mort	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	Vert	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	9	12	11	5	0	0	0
27j	L'état	T. mal	moyen	Bien	bien	T.mal	mort	mort	mort
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	Vert	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	9	13	12	6	0	0	0
30j	L'état	mort	T.mal	Bien	bien	T. mal	mort	mort	mort
	Couleur	gris	vert	Vert	vert	Vert	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	9	14	12.5	6	0	0	0

Tableau 17: Croissance des plants de lentille dans des sols pollués avec 50 ml d'hydrocarbures et traités par les produits naturels.

		Sans dépolluants		Dépolluant1 : cyprès		Dépolluant 2 : tabac		Dépolluant 3 : concombre	
		1	2	1	2	1	2	1	2
3j	L'état	bien	bien	Bien	A.B	T.mal	A bien	T. mal	T.mal
	Couleur	vert	vert	Vert	Vert	vert	vert	vert	Vert
	Taille (cm)	3	3	3	3	2	3	2	2
6j	L'état	T.mal	T.mal	Moyen	Bien	T.mal	moyen	T.mal	T.mal
	Couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert	vert	Vert
	Taille (cm)	0	0	4	5	2	4.5	2	1
9j	L'état	mort	mort	T.mal	T.mal	mort	moyen	mort	Mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	vert	gris	Gris
	Taille (cm)	0	0	6	3	0	4.8	0	0
12j	L'état	mort	mort	T.mal	à bien	mort	mort	mort	Mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	Gris
	Taille (cm)	0	0	3	6	0	0	0	0
15j	L'état	mort	mort	T.mal	moyen	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	3	7	0	0	0	0
18j	L'état	mort	mort	T.mal	à bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	2	7.5	0	0	0	0
21j	L'état	mort	mort	T.mal	à bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	1	8.5	0	0	0	0
24j	L'état	mort	mort	T.mal	A.B	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	2	8.5	0	0	0	0
27j	L'état	mort	mort	T.mal	à bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	2	9	0	0	0	0
30j	L'état	mort	mort	T. mal	à bien	mort	mort	mort	mort
	Couleur	gris	gris	Vert	vert	gris	gris	gris	gris
	Taille (cm)	0	0	2.5	9.5	0	0	0	0

Comparaison des différents traitements naturels sur les sols pollués

Nous constatons une différence dans le développement des plants de lentille dans ces différents sols. Nous avons remarqué que la croissance est accélérée dans le cas des sols dépollués par le cyprès contrairement aux deux autres dépolluants. Nous avons aussi observé en utilisant le cyprès ; les longueurs maximales des tiges de lentille ainsi que le très bon état physiologique de ces plants par rapport ceux contenant des feuilles de tabac ou les épiluchures de concombre.

A partir des résultats des **tableaux 14, 15,16 et 17** nous avons tracé les graphes (**figures 30, 31,32 et 33**) représentent la croissance (cm) de la lentille en fonction du temps (jours) ; sur un sol témoin, des sols pollués avec des doses d'hydrocarbures respectivement (D1, D2 et D3), traité au cyprès, au tabac et aux épiluchures de concombre et des sols pollués non traités.

Nous observons dans tous les cas ; une différence dans le développement de lentille dans ces sols. Le traitement avec le cyprès donne de meilleurs résultats..

Dans le cas du tabac et du concombre on remarque la faible croissance de lentille, les longueurs minimales des tiges des plants ainsi que l'état de marcescence et délabrement des feuilles de lentille, puis la mort de la plante en quelque jour. Cela peut s'expliquer par la faible efficacité de tabac et des épiluchures de concombre à la dépollution des sols pollués par les hydrocarbures.

Ces constatations peuvent être vues, en exemple, sur **la figure 30** Nous avons représenté la croissance de la lentille sur les sols pollués respectivement aux doses D1, D2, et D3 traités par le cyprès. Nous remarquons que la croissance en D3 est la plus faible.

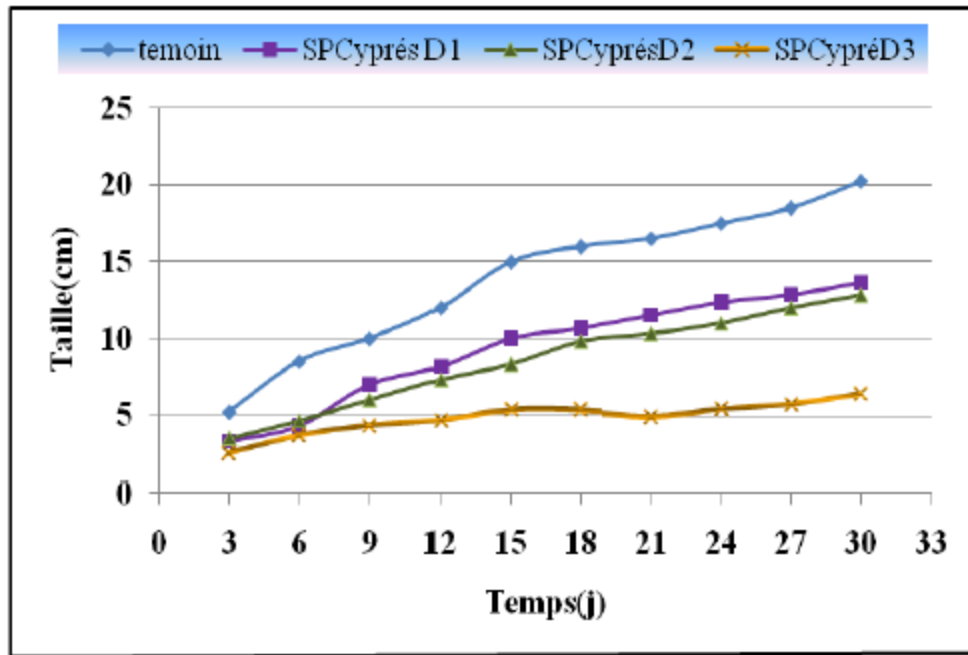


Figure 30 : Croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués aux doses D1, D2, et D3 cyprès

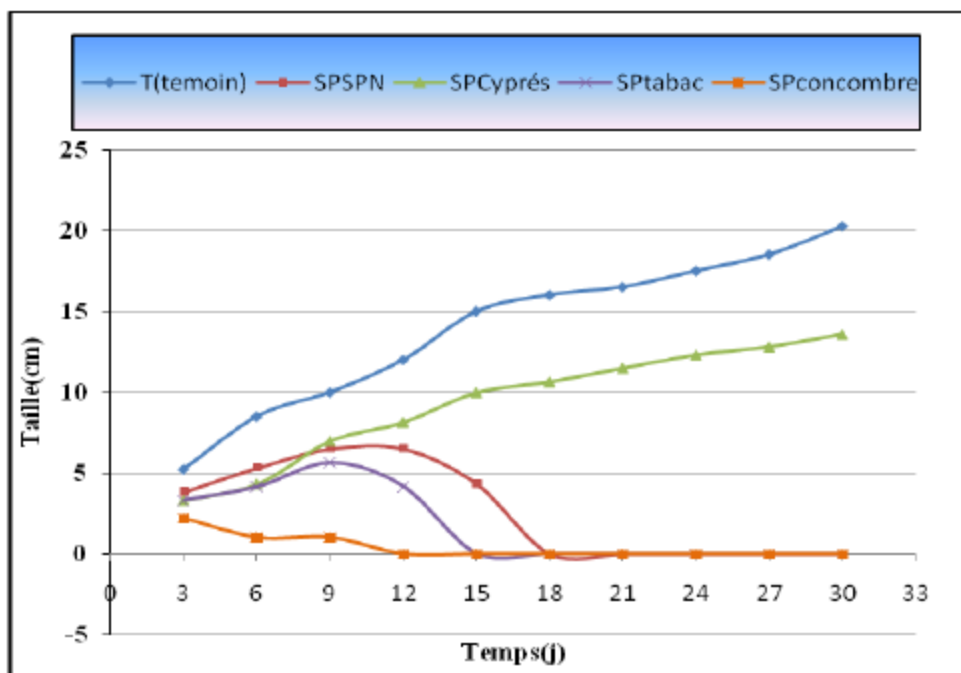


Figure 31 : Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les sols pollués en D1 traité par les produits naturels et le sol non traité (SPSPN).

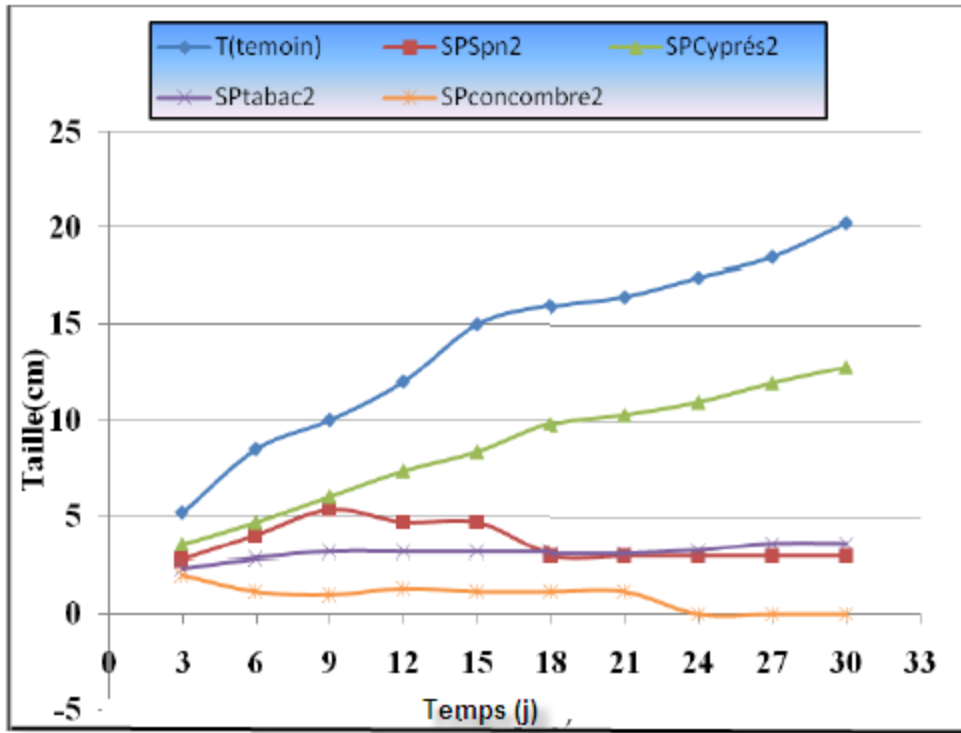


Figure 32 : Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les dols pollués en D2 traité par les produits naturels et le sol non traité (SPSPN2).

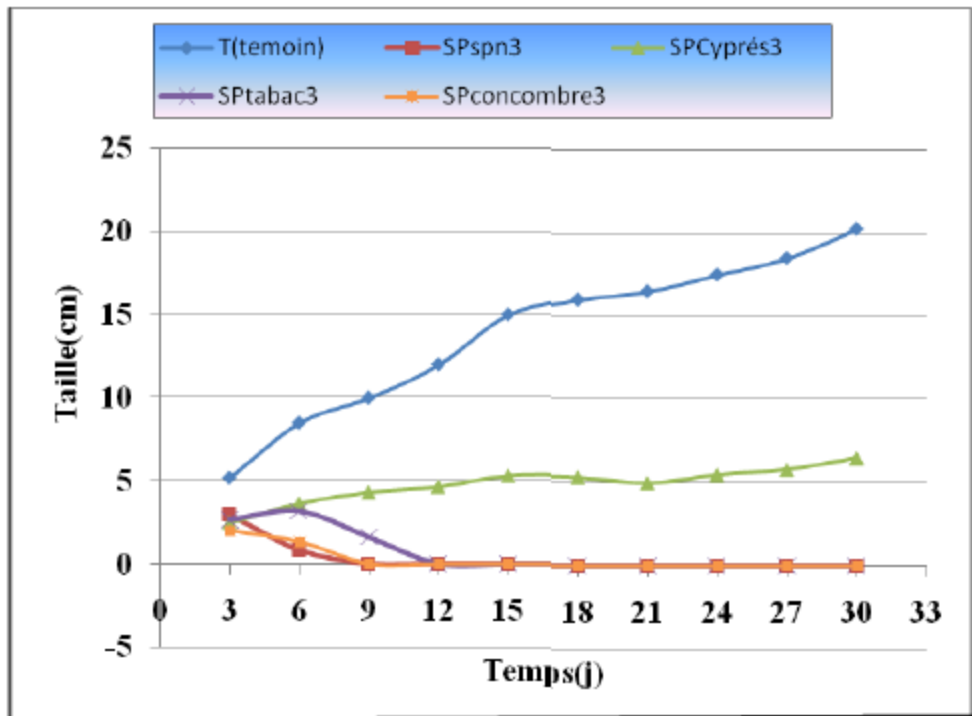
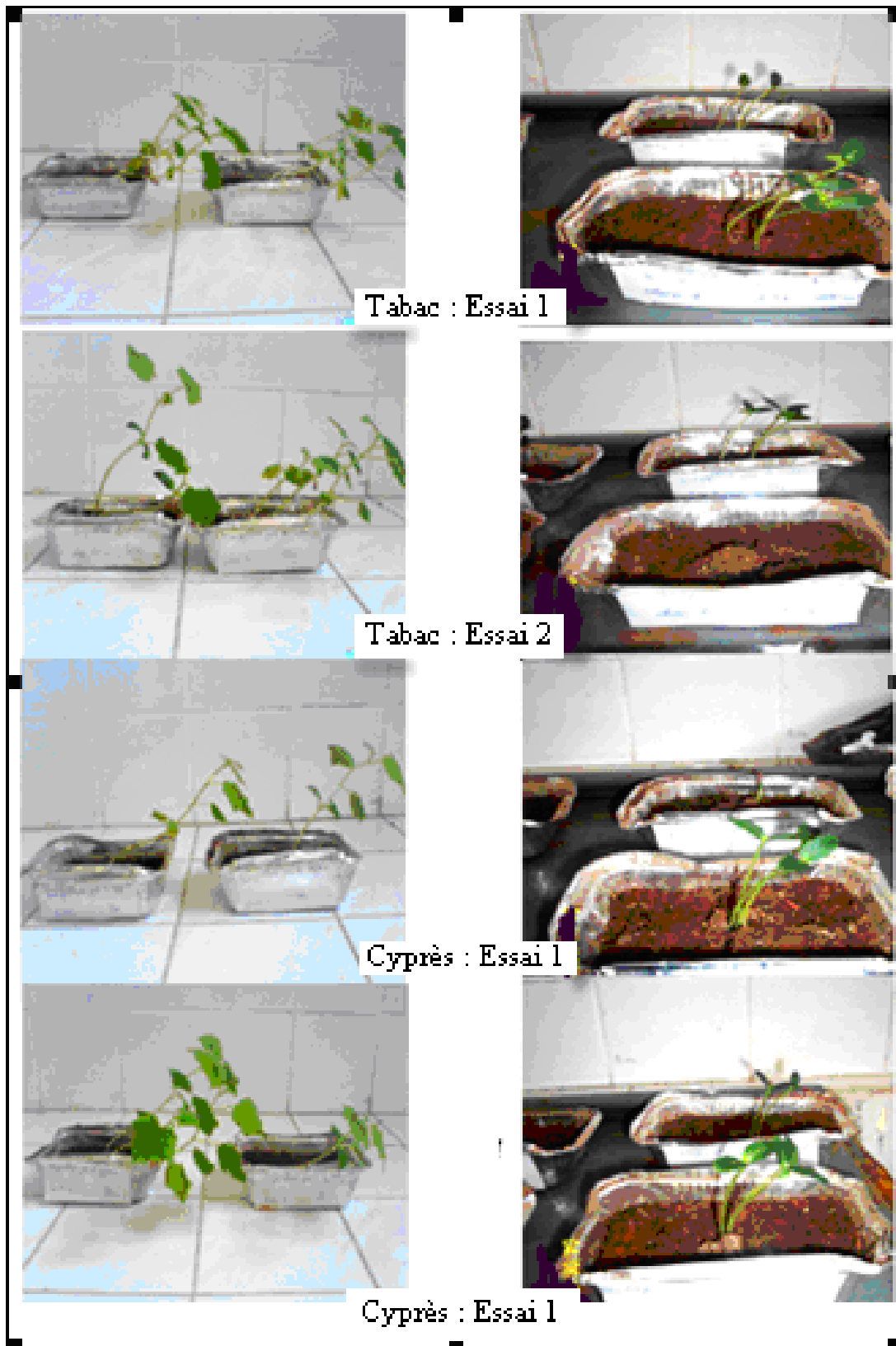


Figure 33 : Comparaison de la croissance de la lentille sur le sol témoin et les dols pollués en D3 traité par les produits naturels et le sol non traité (SPSPN3).

Nous pouvons constater que les sols pollués par 50ml de d'hydrocarbure puis traité par le tabac et les épluchures de concombre n'ont pas donné des résultats remarquables comme effet de dépolluant. La quantité D3 d'hydrocarbure semble être une dose létale pour les plants pollués et non traités et les plants pollués et traités soit par le concombre soit par le tabac. Par contre cette dose n'est pas létale pour les plants pollués et traités par le cyprés.



Après 30 jours

Après 10 Jours

Figure 34 : Croissance de la lentille dans des sols pollués avec 20 ml d'hydrocarbures

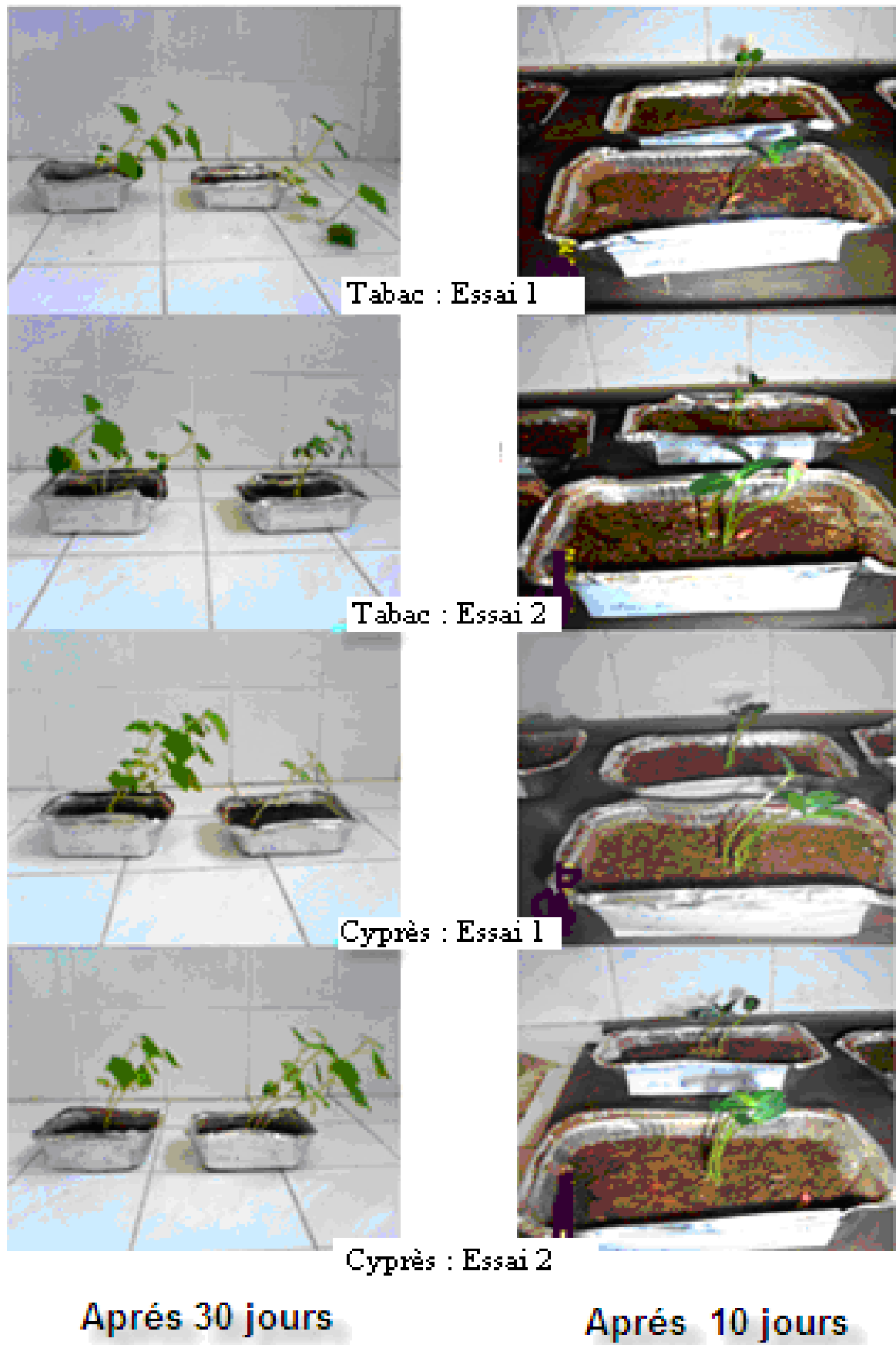


Figure 35 : Croissance de la lentille dans des sols pollués avec 30 ml d'hydrocarbures

B- Culture de l'orge, du blé ,du romarin sur des sols contaminés :

Nous avons précédemment dans la première partie de ce chapitre, l'utilisation de graines d'orge, de blé et rameaux de romarin comme plantes accumulatrices. Dans ce deuxième volet sur les mêmes types de sols contaminés nous avons étudié l'effet des hydrocarbures sur la culture de ces trois graines en suivant leur évolution végétatif.

Préparation des sols et traitement avec plantation directe

Nous avons procédé à la préparation de 3 pots, contenant chacun 450 g de sol agricole, dans lesquels ont été introduit 20ml d'hydrocarbures le tout est laissé au repos pendant 24 h (Temps nécessaire pour une bonne imprégnation du sol par les hydrocarbures). Nous avons effectués alors la semence de 2 g de graines d'orge, 2g de graines de blé ainsi que l'implantation de tiges de romarin directement dans le sol. Pour éviter les sels de l'eau de ville nous avons arrosé nos cultures avec de l'eau distillée.

Nous avons poursuivi notre étude en suivant l'évolution végétative des plantes de blé, d'orge et de romarin après avoir accumulé les hydrocarbures . Les observations que nous avons faites durant la floraison de nos graines sont :

- Les plantes ont donné une bonne floraison comme la montre **les figures 37 ,38**.
- La floraison a été meilleure lorsque nous avons réduit la quantité d'hydrocarbures dans les sols de 20 à 10 ml. comme le montre **les figures 38 ,40**.
- Malgré la présence des hydrocarbures dans le sol, les plantes ont continuées à croître.
- Ces exemples d'utilisation des plantes dans la dépollution des sols contaminés donnent un aperçu sur le rôle de ces plantes comme moyen écologiste de dépollution



Figure 36 : Les tiges écrasées de romarin + sol contaminé par 20ml HC



Figure 37 : Le romarin + sol contaminé par 10ml HC



Figure 38 : Blé + sol contaminé par 10 ml HC



Figure 39 : Blé + sol contaminé par 20 ml HC



Figure 40 : Orge + sol contaminé par 10 ml HC



Figure 41 : Orge + sol contaminé par 20 ml HC

Conclusion

Notre étude a montré que l'emploi de produits naturels (Tabac, concombre ou cyprès) comme moyens de décontamination de sols pollués, est une voie intéressante. Nous avons pu constater dans différents résultats que ces produits naturels ont un effet dépolluant. Les plants de lentille sont dans certains cas bien développés et présentent une taille et une couleur semblable à celle des sols témoins.

La floraison a été meilleure lorsque nous avons réduit la quantité d'hydrocarbures dans les sols de 30 à 20 ml comme le montre les **figures 34 ,35**. Malgré la présence des hydrocarbures dans le sol, les plantes ont continuées à croître. Ces exemples d'utilisation de produits naturels dans la dépollution des sols contaminés donnent un aperçu sur le rôle de des plantes comme moyen écologiste de dépollution.

Les courbes **des figures 30,31, 32 et 33** montrent qu'il existe un rapport inversif entre la dose du polluant administrée et la croissance de la plante. Plus la dose est élevée, moins est importante la croissance de la lentille. Par ailleurs, les sols traités au tabac ont donné des résultats remarquables par rapport aux ceux qui n'ont pas subi de traitement. Par contre le concombre n'exerce pas d'effet dépolluant important sur les hydrocarbures.

La quantité D3 d'hydrocarbure semble être une dose létale pour les plants pollués et non traités et les plants pollués et traités soit par le concombre soit par le tabac. Par contre cette dose n'est pas létale pour les plants pollués et traités par le cyprès.

La phytoremédiation semble intéressante pour le traitement des sols pollués, en particulier les sols agricoles, les semences qui seraient plantés dans ces sols doivent pouvoir germer et croître normalement et donner des récoltes assimilables par organismes.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes fixés pour objectif d'utiliser des plantes pour dépolluer des sols contaminés par des hydrocarbures. L'approche adoptée consiste à mettre en évidence le rôle polluant des hydrocarbures et celui de dépolluant des plantes que nous avons retenues.

La méthodologie que nous avons développée dans ce travail consiste à polluer artificiellement des sols par des quantités différentes d'hydrocarbures et ensuite nous avons employé les plantes : l'orge, le blé et des tiges de romarin comme agents dépolluant.

Au cours de la première partie de cette étude, nous avons valorisés les plantes cultivées pour dépolluer des échantillons de sols contaminés par des hydrocarbures. Les échantillons de sol contaminé, dont un témoin, contiennent des quantités 10 et 20 ml d'hydrocarbures. L'extraction avec la méthode soxhlet, des polluants a donné un bon rendement. La chromatographie en phase gazeuse nous a permis de mettre en évidence les solutés qui ont été éliminés par les plantes. Nous avons réalisé une quantification en utilisant un étalon interne.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse des extraits des sols nous a permis de constater l'effet des plantes sur les hydrocarbures. Les expériences que nous avons effectuées sur le sol, révèlent que les hydrocarbures ont un effet ralentisseur sur la croissance des plantes. Pour les résultats nous avons trouvé que l'effet dépolluant des plantes diminué avec la concentration, l'analyse quantitative montre que le blé avait un effet dépolluant pour les hydrocarbures, au contraire des tiges écrasées de romarin.

Afin de prouver le caractère accumulatrice des plantes employées pour la dépollution des sols contaminés, dans la deuxième partie nous suivit la croissance de plants de lentille sur ces sols contaminés. Les traitements apportés aux sols pollués, en utilisant des épluchures de concombre, feuilles de tabac et des rameaux de cyprès ont permis une meilleure croissance de la lentille, ce qui nous amène à déduire que les produits naturels utilisés dans notre cas ont un effet dépolluant sur les sols contaminés par des hydrocarbures. .

Enfin, les résultats auxquels nous avons abouti, nous laisse optimistes quant à la poursuite de notre étude. Nous avons pu le constater dans la culture des plants d'orge, de blé et du romarin sur des sols contaminés par trois concentrations différentes hydrocarbures ;

Bibliographie

- [1]. Hartmann R. (1996) .polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils :critical evaluation of a new analytical procedure. J. Environ. Anal. Chem. 62, 161-173.
- [2]. Damien Francenne, Anne thibaut (2008).Inégalités environnementales et pollution des sols : Comment améliorer la communication destinés aux populations précarisées.
- [3]. Arnaud P. (1983) .Cours de chimie organique. Enseignement de chimie Tome 1, P 505.
- [4]. Brandt P. (1992). "La Nomenclature en Chimie Organique". Beauchevin (Belgique).
- [5].Bjorseth A.et Becher G (1986). PHA in work atmospheres : occurrence and determination.
- [6] Wang Z.Finagas M.et page D.s (1999).oil spill identification « journal of chromatographie ».
- [7]. Zeng E .Y.& vista C.L (1997).Organic pollutants in the coastal environment of san Diego. California, Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons.Environmental Toxicology and Chemistry.
- [8]. Rodier C. (1999).Biomarqueurs lipidiques de 16 sédiments lacustres européens." Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 172 p.
- [9]. Neff J.M. (1979) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fate and Biological Effects. Applied Science Publishers LTD, London, Royaume-Uni.
- [10]. Douben P.E.T. (2003) PAHs: An Ecotoxicological Perspective. John Wiley and Sons, Chichester, Royaume-Uni
- [11]. Gourlay C. (2004) Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris, France.
- [12]. Rand G.M., Wells P.G. and McCarthy L.S. (1995) Introduction to Aquatic Toxicology. In:Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment, (Ed. by G. M. Rand). Taylor & Francis, Etats-Unis
- [13]. Vandecasteele J.P. (2005) Microbiologie pétrolière. Concepts, Implications environnementales, Applications industrielles. IFP Publications, Paris, France
- [14]. Bomboi M. T. and Hernandez . (1991). "Hydrocarbon in urban runoff : their contribution to the wastewaters. Water Research.25(5) :557-565
- [15]. Bouloubassi, I., & Saliot, A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanologia Acta 16(2).

- [16]. Macias-Zamora J. V., Mendoza-Vega E. et Villaescusa-Celaya J. A. (2002). "PAHs composition of surface marine sediments : a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico." *Chemosphere* 46:459-468.
- [17]. Wang Z., Fingas M., Landriault M., Sigouin L., Feng Y. et Mullin J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds." *Journal of Chromatography* 775 :251-265
- [18]. COLOMBO J. C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. and Catoggio J.A (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina." *Environmental Science and Technology* 23 :888-894
- [19]. Hahn H.H. et Rudiger P. (1994). "The contribution of parked vehicle emissions to the pollution of urban runoff." *The Science of the Total Environment* 146: 525-533.
- [20] Fraser M., Cass G. et Simoneit B. (1997). "Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere." *Atmospheric Environment* 33: 2715-2724.
- [21]. Fraser M., Cass G. et Simoneit B. (1998). "Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel." *Environmental Science and Technology* 32: 2051-2060.
- [22]. Aboul-Kassim T.A.T. and Simoneit B.R.T. (1996) Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Marine chemistry*
- [23]. Aboul-Kassim T. et Simoneit B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and implications." *Environmental Science and Technology* 29(10): 2473-2483
- [24]. Benlahcen K.T ,chaoui A,budzinski H, Bellocq J.et Garrigues P.(1997),Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments.
- [25]. Bouloubassi I, et Saliot A (1993).Investigation of thropogenic and naturel organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH,LAB,PAH).
- [26]. Notar M, Leskovsek H ,et Faganeli J.(2001) Composition ,distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of trieste ,Northern adriatic sea .
- [27]. socloh H. Gharrigues P.et ewald M (2000) ,Origion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)in coastel marine sediments :case studies in Cotonou (Bnin) and Aquitaine (France) areas.

- [28]. takada H, Onda T ,et Ogura N .(1990).determination of PAHs in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography . « Environmental science and tecknology »24(8) :1179-1186
- [29]. Jauzein M,Feix I et Wiart J.(1995) , « les micropolluants organiques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines » . « ADAME Agence de l'environnement et de la maitrise de l'energie. Angers, P 115.
- [30]. Colin F, 2000.Pollution localisée des sols et sous sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, à l'initiative du comité de l'environnement de l'académie des sciences.rapport N°44, édition TEC et DOC ; P417
- [31]. Come J.M. et J .Ducreux ,2001.Dépollution par injection de tensioactif d'un forage d'alimentation en eau potable contaminé par du fioul domestique. L'Eau,L'industrie ,les Nuisances ,240 :41-47.
- [32]. Lecompte P ,1995.les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines, Edition Lavoisier,TEC &DOC,P,198.
- [33]. West C .C.et J.H. Harwell, 1992.Surfactants and subsurface remediation, Environ.Sci. Technol. 36(12) ,2324-2330
- [34]. Ballerini D, et JP Vandecasteele.1999. La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques .In:Biotechnologie,coordinateur R.Scriban,5ème édition ,Edition Tech et Doc.pp .835-865
- [35]. Dubourguier H,C,2000.From the laboratory to industrial scale :Composting of polluted soils from former coal industry and gas plants :future research needs,NATO Advanced research workshop the utilization of bioremediation to reduce soil contamination : problems and solutions ,Liblice castle,Czech republic,June.14- 19
- [36]. Liste H.et M.Alexander,2000.Plants-promoted pyrene degradation in soil.Chemosphere 40 ,7-10.
- [37]. Ballerini D ,1999.Traitements biologiques des sols. Technique de l'ingénieur, traité environnement.
- [38]. Binet P,Portal J.M et C.Leyval,2000 ,Dissipation of 3-6 ring polycyclic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. soil Biology & Biochemitry.
- [39]. Pilon-Smits E (2005) Phytoremediation. Annual Review of Plant Biology
- [40]. Jeffers PM, Wolfe NL and Nzungu V (1998) Green plants: A terrestrial sink for atmospheric CH₃Br. Geophysical

- [41] Komoßa D, Langebartels C and Sandermann H (1995) Metabolic processes for organic chemicals in plants. In: Plant contamination - Modeling and stimulation of organic chemical processes, J. C. Mc Farlane, eds (Boca Raton, Florida: Lewis Publishers)
- [42]. McCutcheon SC and Schnoor JL (2003) Overview of phytotransformation and control of wastes. In: Phytoremediation - Transformation and control of contaminants, McCutcheon SC and Schnoor JL, eds (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons) .
- [43]. Schoenmuth BW and Pestemer W (2004) Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT) - Part 1: Literature overview and research concept. Environmental Science and Pollution Research
- [44]. Just, C.L., Schnoor, J.L., 2004. Phytophotolysis of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in leaves of Reed Canary Grass. Environmental Science & Technology .
- [45]. Arthur EL, Rice PJ, Anderson TA, Baladi SM, Henderson KLD and Coats JR (2005) Phytoremediation – An overview. Critical Reviews in Plant Sciences 24, 109-122
- [46]. Russelle MP, Lamb JFS, Montgomery BR, Elsenheimer DW, Miller BS and Vance CP (2001) Alfalfa rapidly remediates excess inorganic nitrogen at a fertilizer spill site. Journal of Environmental Quality
- [47]. Blaauboer BM (1996) Biotransformation: detoxication and bioactivation. In: Toxicology: Principles and Applications, M. A. Hollinger, eds (Boca Raton, Florida: CRC Press).
- [48]. Timbrell JA (1982) Principles of biochemical toxicology. Taylor and Francis Ltd, eds U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- [49]. Yu XZ and Gu JD (2006) Uptake, metabolism, and toxicity of methyl tert-butyl ether (MTBE) in weeping willows. Journal of Hazardous Materials In Press
- [50]. Anderson TA, Kruger EL and Coasts JR (1994) Enhanced degradation of a mixture of three herbicides in the rhizosphere of a herbicide-tolerant plant. Chemosphere .
- [51]. Newman LA and Reynolds CM (2005) Bacteria and phytoremediation: new uses for endophytic bacteria in plants. Trends in Biotechnology .
- [52]. Rao AS (1990) Root flavonoids. Botanical Review .
- [53]. Corgie SC, Beguiristain T and Leyval C (2004) Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of *Lolium perenne* L. Applied and Environmental Microbiology .
- [54]. Oliveira RS, Dodd JC and Castro PML (2001) The mycorrhizal status of *Phragmites australis* in several polluted soils and sediments of an industrialised region of Northern Portugal. Mycorrhiza.

- [55]. Suresh B and Ravishankar GA (2004) Phytoremediation - A novel and promising approach for environmental clean-up. *Critical Reviews in Biotechnology* .
- [56]. Negri MC, Gatliff EG, Quinn JJ and Hinchman RR (2003) Root development and rooting at depths. In: *Phytoremediation - Transformation and control of contaminants*, McCutcheon SC and Schnoor JL, eds (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons)
- [57]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2002). MA.416-C10-C50 1.0. Dosage des hydrocarbures pétroliers C10 à C50 dans les sols et sédiments
- [58]. Méthode de référence pour le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol – méthode du 1er volet. (2001) Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME)
- [59]. Helaleh, M., Al-Omar, A., Ahmed, N., and Gevao, B. (2005). Quantitative determination of organochlorine pesticides in sewage sludges using Soxhlet, Soxtec, and pressurized liquid extractions and ion trap mass-mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*
- [60]. Petko Ivanov PENCHEV. (2010) Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions .thèse de doctorat .Université de Toulouse.
- [61]. L. Wang and C. L. Waller, (2006) Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*
- [62]. L. Danielski, L. M.A.S. Campos, L. F.V. Bresciani, H. Hense, R. A. Yunes and S. R.S. Ferreira, Marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin: Solubility in SC-CO₂ and composition Profile, *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2) (2006).
- [63]. Jean-Baptiste Baugros(2008) Recherche et développement dans le domaine des substances chimiques : préparation aux réponses du système REACH .these de doctorat .université de lyon .
- [64]. Tranchant J, (1995) Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^{ème} édition,
- [65]. Tranchant J, (1996) Chromatographie en phase gazeuse. *Techniques de l'Ingénieur*. PE 1 485.
- [66]. Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique – Méthodes et techniques instrumentales modernes* 5^{ème} Ed., 2000, Dunod.
- [67]. Hoffmann, Charrette, Strooban, *Spectroscopie de masse*, éditions Masson, 1994
- [68]. De Hoffman E., Charette J., Stroobant V., *Spectrométrie de masse - Cours et exercices corrigés*, 1999, Dunod

- [69]. Bouchonnet S., Comparaison des performances des analyseurs quadripolaires en spectrométrie de masse : trappes ioniques versus quadripôles. *Spectra Analyse*, **2001**
- [70]. Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, Takada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine and marine sediments in Thailand. *Mar Pollut Bull* 2006 ; 52 :942-56
- [71]. Andreu, V., and Pico, Y. (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil : critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*,
- [72]. Richter, B., Jones, B., Azzell, J., and Porter, N. (1996). Accelerated Solvent Extraction : a technique for sample preparation. *Analytical chemistry*
- [73]. Jarnnot R, Lemiére B, Chiron (2001). Guide Méthodologique pour l'analyse des sols pollués : Documents du BREGM 298 .P 41.
- [74] Adeline Charriau.(2009). Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments de district hydrographique international de l'Escaut. Université de Lille 1. Sciences et Technologies.
- [75] Afifa Louati, Boubaker Elleuch, Monem Kallel, Alain Saliot, Jacques Dagaut, Jean Oudot. (2001). Hydrocarbon contamination of coastal sediments from the Sfax area (Tunisia), Mediterranean sea. *Marine pollution bulletin*, vol 42
- [76]. Jean Oudot, Biodégradabilité de fuel de l'Erika, Académie des sciences/Edition scientifique et médicale Elsevier SAS, 2000
- [77]. Chaudet G, Boixière A « Les plantes dépolluantes : Purifier l'air de la maison ou du bureau avec des plantes ». Editions Rustica 2007, Paris.
- [78] Mireille VILA, Utilisation de plantes agronomiques et lacustres dans la dépollution des sols contaminés par le RDX et le TNT, thèse de doctorat, (2006) Université de Toulouse
- [79] David BECART, Marcel BERTRAND (1999).. Etude de filières de productions agricoles non alimentaires sur sédiment E990510V9SLB – FANA
- [80] National Risk Management Research Laboratory ,Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. Introduction to Phytoremediation. EPA/600/R99/107 (2000)

Abstract

The work presented here is a part of the study of soil contamination by organic pollutants. Our study focuses on the analysis of soil samples contaminated with hydrocarbons. The extraction of hydrocarbons were carried out with different solvents by following the remediation of soil contaminated with hydrocarbons with the technique of Phytoremediation

For this we made an artificial soil pollution by hydrocarbons with different concentrations, and then we did the clean-up by some plants barley, wheat stalks and crushed rosemary. After the growth of our cultures, we took a sample from each pot to make the extraction of soil, was chosen technique of Soxhlet because its efficiency of extraction of hydrocarbons.

And finally, we made analysis with chromatographic extracts by GC / FID for hydrocarbons aliphatic (C11-C19) and GC/MS for some polycyclic aromatic hydrocarbons; In our study, we found that wheat and barley have yielded good results for soil remediation

In the last part, the view was phytoremediation following the flowering of lentil seeds in polluted soils at three concentrations of hydrocarbons and decontaminated by tobacco, cypress and rosemary. The results of this study showed that the decontaminating plants effect varies from one plant to another. We obtained good flowering of the lens in particular with the use of cypress plant as biofilm

ملخص

يدخل هذا العمل في إطار تلوث التربة بالمركبات العضوية حيث يتضمن تحليل عينات التربة الملوثة بالهيدروكربونات حيث تم إستخلاص الهيدروكربونات الموجودة في التربة الملوثة بعد استعمال بعض النباتات لإزالة التلوث (تقنية phytodépollution) .

من أجل هذا قمنا بالتلويث الإصطناعي للتربة بواسطة الهيدروكربونات بعدة تركيزات، بعد هذا قمنا باستعمال النباتات (الشعير، القمح، سيقان إكليل الجبل المهشمة) ، بعد نمو هذه النباتات اخذنا عينات من التربة، و قمنا باستخلاصها بواسطة طريقة soxhlet و ذلك بفعاليتها في استخلاص الهيدروكربونات.

و أخيرا قمنا بتحليل المستخلصات بالكروماتوغرافي GC/FID لتحليل الهيدروكربونات الأليفاتية (C 11-C19) و GC/MS لتحليل الهيدروكربونات متعددة العطرية، بينت النتائج أن القمح و الشعير أكثر فعالية في إزالة تلوث التربة من الهيدروكربونات.

من جهة أخرى قمنا بدراسة تقنية phytodépollution عن طريق مراقبة نمو بذور العدس في تربة ملوثة بثلاث تراكيز من الهيدروكربونات ، و معالجة بواسطة التبغ ، السرو، و إكليل الجبل . أظهرت نتائج هذه الدراسة بأن قدرة إزالة التلوث من طرف النباتات تختلف من نبات لآخر حيث تحصلنا على نمو جيد للعدس المزروع في التربة المنقاة بنبات السرو.

Présenté par :ARAB NADIRA

Directeur de recherche :TOUABET A

Décontamination par phytoremédiation et analyse de sols contaminés par des hydrocarbures

Résumé

Le travail que nous présentons entre dans le cadre d'une étude de la dépollution des sols contaminés par des polluants organiques. Notre étude porte sur l'analyse d'échantillons de sols pollués par des hydrocarbures. Pour cela nous avons réalisé une pollution artificielle des sols par les hydrocarbures avec différentes concentrations. Après cette étape, nous avons effectué une dépollution des ces sols par la technique phytodépollution avec : l'orge, le blé et les tiges écrasés de romarin, Pour évaluer, l'effet de ces plantes sur le taux de contamination, les extractions des hydrocarbures des sols ont été effectuées avec différents solvants et en utilisant la méthode de soxhlet. Les extraits ont été analysés par la chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures aliphatiques et par GC/MS pour quelques hydrocarbures polyaromatiques. Dans notre étude, nous avons trouvé que le blé et l'orge ont donné des bons résultats pour la dépollution des sols.

Dans une dernière partie, la phytomédiation a été vue en suivant la floraison des graines de lentille sur des sols pollués à trois concentrations d'hydrocarbures et dépollués par du tabac, du cyprès et du romarin. Les résultats de cette étude ont montré que l'effet dépolluant des plantes varie d'une plante à l'autre. Nous avons obtenu une bonne floraison de la lentille en particulier avec l'utilisation du cyprès comme plante dépolluante.