

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES



Faculté des sciences

Cours : Polluants Structures et Activités

Master I Chimie de l'environnement

Cours Fondamentale

Présenté par :

M^{me} .Belouanas Née Benbelkacem Ouardia

Enseignante à l'université de Boumerdes

Année universitaire 2020/2021

Sommaire

Introduction

Chapitre I Biogéochimie

1. Pollution et polluants	1
1.1. Types de pollution	1
1.2. Pollution de l'air	1
1.2.1. Principales sources des polluants atmosphériques.....	2
1.2.2. Danger de la pollution atmosphérique.....	2
1.3. Pollution de l'eau	3
I.3.1. Source de la pollution de l'eau.....	4
I.3.2. Types de pollution de l'eau.....	4
1.4. La pollution des mers et des océans	4
1.4.1. Différents types de pollutions marines.....	5
1.4.2. Origine des différents polluants.....	6
1.5. Pollution du sol	6
1.5.1. Origine de la pollution.....	7
1.5.2. Différents types de polluants.....	7
2. Cycles globaux des substances	9
2.1. Cycle de l'eau.....	9
2.2. Cycle du carbone.....	10
2.2.3. Cycle de l'oxygène.....	12
2.2.4. Cycle du soufre.....	13
2.2.5. Cycle du phosphore.....	14
3. Effets des polluants sur les cycles biogéochimiques	15
3.1. Le dioxyde de soufre SO₂	
3.2. Dérivés de l'azote	17
3.2.1. Le dioxyde d'azote (NO ₂).....	19
3.3. L'ozone	20
3.3.1. Ozone troposphérique.....	22
3.3.2. Ozone stratosphérique.....	
Chapitre II Chimie des polluants	
1. L'industrie chimique	22

2. Les carburants	26
3. Les matériaux synthétiques	27
4. Les savons et les détergents	30
5. Les engrais et pesticides	31
Chapitre III Risque chimique	32
1. Bases de la chimie pour une approche de toxicologie	
1.1. Impact de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes forestiers et agroécosystèmes.....	34
1.1.1. dioxyde de soufre (SO ₂).....	34
1.1.2. Action de l’ozone (O ₃).....	34
1.1.3. Action des PAN.....	34
1.1.4. Effet des NO _x	34
1.1.5. Les pluies acides.....	35
2. Approche moléculaire de l’écologie et de l’écotoxicologie	35
2.1 Toxicité des polluants chimiques sur les organismes marins	37
2.1.1. Le transfert trophique des composés chimiques.....	38
2.1.2. L'influence des propriétés physico-chimiques des composés toxiques sur la vitesse et l'importance de l'absorption.....	38
2.1.3. La métabolisation des composés chimiques.....	38
2.2. Ecotoxicologie	39
Conclusion	
Références bibliographiques	

Introduction

« La biodiversité c'est la vie, la biodiversité c'est notre vie ». C'est sous ce thème, qu'à l'initiative de l'Assemblée Générale de l'Organisation des Nations Unies, la communauté internationale, a célébré en 2010, l'Année Internationale de la Biodiversité. En effet, sans la biodiversité il ne saurait y avoir de vie sur terre. La diversité biologique est le résultat de millions d'année d'évolution de la vie sur terre. Elle représente l'ensemble des formes de vie sur terre, les écosystèmes fournissent les besoins essentiels de la vie, protègent des catastrophes naturelles et des maladies et représentent l'assise même de l'économie mondiale ainsi que de la culture humaine. Et pourtant, jamais, depuis son apparition sur terre, l'homme n'a détruit sa base de la vie comme durant les cinquante dernières années.

Les pressions exercées du fait des activités humaines sur les fonctions naturelles de la planète ont atteint un tel degré que les capacités des écosystèmes à répondre aux besoins des générations futures sont désormais sérieusement, et peut être irréversiblement, compromises. En l'absence d'un sursaut salutaire, le point de basculement sera atteint dans les toutes prochaines années à venir. Le dommage sera irréversible et le point de non- retour sera atteint. En effet, les changements anthropiques sur les fonctions naturelles de notre planète n'ont jamais été aussi destructeurs, entraînant ainsi une extinction inégalée de la biodiversité sur terre.

Il existe un taux naturel d'extinction des espèces, cette vérité première s'applique non seulement pour les êtres humains mais aussi pour les espèces végétales et animales. Cependant, aujourd'hui, du fait de l'homme, le taux d'extinction des espèces serait de 1000 fois supérieures à son taux naturel. L'augmentation de la population mondiale tout comme l'urbanisation de la planète qu'un mode production et de consommation insoutenable sont à l'origine de cette situation.

Les empreintes écologiques de l'humanité dépasseraient aujourd'hui de 20% les capacités biologiques de la planète. Nous consommons plus de ressources naturelles que les capacités régénératrices de notre planète peuvent offrir. L'humanité vit au-dessus des moyens et des capacités de notre planète.

La prise de conscience des conséquences catastrophiques induites par ce comportement irréfléchi et irresponsable de l'ensemble de l'humanité conduit dès la fin des années 1970 les Nations Unies a demander à l'Union Internationale pour la Conservation de

la Nature et ses ressources (UICN) de préparer un document, à l'usage des états concernés, dans lequel serait précisées les bases sur lesquelles doit se fonder l'utilisation rationnelles des ressources naturelles. Publiée en Mars 1980, cette stratégie mondiale de la conservation, qui avait déjà pour sous-titre « la conservation pour un développement durable », montrait alors que seul le recours aux grandes lois de l'écologie dans l'organisation de l'économie humaine pouvait permettre à notre civilisation d'accéder à une forme de développement garantissant le bien être des générations futures.

Parmi les millions de produits chimiques répertoriés par les Chemical Abstracts environ 106 000 sont actuellement soumis à étiquetage et commercialisés dans l'Union européenne, valeur en soi très considérable. La perception de la nature et des dimensions effectives du problème des risques liés à l'usage de certains d'entre eux pour l'hygiène publique et/ou la santé environnementale s'est considérablement accrue au cours des toutes dernières décennies. Elle a conduit tant dans les pays membres qu'au niveau de l'Union européenne à un renforcement des réglementations afférentes et parmi d'autres décisions majeures à l'adoption en décembre 2006 de la directive REACH.

Cette prise en compte de l'impact potentiel des substances chimiques sur l'environnement de l'Homme a stimulé et conféré une importance accrue à des disciplines parfois déjà reconnues dans certains pays, mais demeurées encore peu diffusées car très médiocrement soutenues dans le nôtre. C'est en particulier le cas de l'écotoxicochimie, qui se trouve au carrefour de l'écotoxicologie et de la chimie environnementale.

Ce polycopié est destiné aux étudiants de première année master chimie de l'environnement et chimie de l'eau, et a pour but d'introduire les principaux concepts de la pollution environnementale ainsi que les concepts de l'écologie et l'écotoxicologie.

Il est constitué de trois chapitres ;

Le premier se focalise sur les polluants et pollution et il est constitué de trois sous-chapitres : les différents types de pollution dont : la pollution de l'air, la pollution de l'eau, la pollution du sol, la pollution lumineuse et la pollution sonore, les cycles globaux des substances dont le cycle de l'eau, le cycle du carbone, le cycle de l'oxygène, le cycle de soufre, et le cycle du phosphore.

Et les effets des polluants sur les cycles biogéochimiques, il présente les effets du dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et les effets de l'ozone.

Le second chapitre illustre les différents polluants émis par l'industrie chimique, les carburants, les matériaux synthétiques, les engrais et pesticides, et les savons et détergents.

Le dernier est sur le risque chimique, il illustre les bases de la chimie pour une approche de la toxicologie, et l'approche moléculaire de l'écologie et de la toxicologie, enfin différentes notions de l'écotoxicologie ont été définies et clarifiées.

Chapitre I Biogéochimie

Pollution et polluants

1. Pollution et polluants

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

La pollution de l'environnement peut être d'origine naturelle ou anthropique :

- **Naturelles** : volcans, aérosols et embruns marins, érosions éoliennes, combustion naturelle de biomasse et feux de forêts
- **Anthropiques** : relatives à l'action humaine (production d'énergie, industrie, agriculture, transports routiers.....).

1.1. Types de pollution

On distingue plusieurs types de pollutions :

1.2. Pollution de l'air

La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique) est une altération de la qualité de l'air pouvant être caractérisée par des mesures de polluants chimiques, biologiques ou physiques (appelés *aérocontaminants*). Elle peut avoir des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels.

« Constitue la pollution atmosphérique l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, des substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels ».

La pollution atmosphérique peut revêtir de multiples formes et être : brève ou chronique, visible (fumée) ou invisible (pesticides dans l'air, benzène de l'essence), émise massivement ou en faible dose, émise en quantité dispersée (exemple : pollution émise par les centaines de millions de pots d'échappement), locale et émise par une source fixe (exemple : cheminée, usine), ou émise par des sources mobiles (épandeurs de pesticides, transport routier, maritime ou aérien, naturelle (exemple : gaz volcaniques) ou d'origine anthropique.

Plusieurs polluants atmosphériques sont émis, parmi eux : Dioxyde d'azote (NO₂), Monoxyde d'azote (NO), Benzène (C₆H₆), Monoxyde de carbone (CO), Dioxyde de

soufre (SO₂), Fumées noires, Particules PM₁₀ et PM_{2,5}, Cadmium (Cd), Plomb (Pb), Arsenic (As), et l'ozone (O₃).

Les gaz à effet de serre ne sont pas à proprement parler des polluants atmosphériques.

Si l'on prend l'exemple de la pollution routière :

« Les véhicules sont à l'origine de deux types bien distincts d'émissions dans l'atmosphère : les polluants de l'air dits locaux composés de gaz toxiques (ex. : monoxyde de carbone, oxydes d'azote) ou de particules nocives qui ont un effet direct sur la santé (voies respiratoires et maladies cardio-vasculaires) et le dioxyde de carbone ou CO₂. Principal gaz à effet de serre responsable du changement climatique, il a peu d'effet direct sur la santé ».

1.2.1. Principales sources des polluants atmosphériques

On distingue deux types de sources :

- *anthropiques*, par exemple : émissions des poêles et chaudières (chauffage domestique, notamment le chauffage au bois, et le chauffage industriel), moteurs (trafic routier, maritime et aérien), usines (industries des produits chimiques et pharmaceutiques, des peintures et des enduits, usines d'incinération...), agriculture, etc. ;
- *naturelles*, par exemple : volcanisme, érosion éolienne, émissions naturelles de méthane (marécages).

1.2.2. Danger de la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique peut être à l'origine de plusieurs effets nocifs, elle peut :

- causer des maladies respiratoires et cardio-vasculaires,
- réduire la valeur économique des récoltes et obliger à des nettoyages coûteux des bâtiments historiques,
- réduire la biodiversité végétale,
- diminuer les services rendus par les écosystèmes, tels que la production de l'eau propre, le stockage de carbone, l'attrait pour les sites d'activités de loisirs,
- contribuer au changement climatique.

On distingue trois types de pollution : *planétaire, régionale et locale*. La pollution locale est principalement incriminée car elle a un impact sur l'homme et sur sa santé à plus ou moins long terme, en raison notamment de sa propension à favoriser de nombreuses maladies.

Les polluants atmosphériques se divisent en deux types importants, les polluants primaires et les polluants secondaires.

- **Polluants primaires :** Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile. On y trouve des gaz tels que : oxydes de carbone (CO) et (CO₂), oxyde de soufre (SO₂), oxydes d'azote (NO_x), hydrocarbures légers, composés organiques volatiles (COV), Des particules contenant ou non des composés métalliques (plomb, mercure, cadmium...) ou organiques.

- **Polluants secondaires :** Les polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action des rayons solaires et de la chaleur, en polluants dits secondaires tels que l'ozone et autres polluants photochimiques (les PAN ou nitrates de peroxyacétyle, aldéhydes, cétones, ...). Ces composés constituent le smog photochimique. La formation de polluants secondaires nécessite un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent. Ce qui explique pourquoi les pointes de polluants secondaires concernent des territoires souvent plus étendus que les pointes de polluants primaires.

1.3. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est bien souvent directement à la pollution des sols. La pluie transporte rapidement les pesticides et les autres substances toxiques, de la terre ferme aux mers et océans. L'eutrophisation des lacs et rivières est l'un des effets de cette pollution. Elle engendre entre autres une augmentation de la présence d'algues ainsi qu'une diminution de la biodiversité animale et végétale

L'eau est un corps chimique, qui est composé d'éléments minéraux : oxygène et hydrogène, de formule chimique H₂O très stable, sur la terre et dans l'air humide qui peut l'entourer. Elle est essentielle pour tous les organismes vivants connus dont elle est un constituant biologique important. Sa présence jugée abondante a été aussi reconnue à l'état condensé sur des objets célestes. L'eau quasiment pure se trouve naturellement dans les trois états physiques : gazeux (vapeur présente dans l'atmosphère), liquide se trouvant dans les mers et océans, lacs et rivières, ou solide sous forme de glace.

On appelle la terre la planète bleue parce que 70,80 % de sa surface est recouverte par de l'eau. Les océans représentent plus de 97,3% de la totalité de l'eau sur terre. Il n'y a que 2,7 % d'eau douce dont 80% se trouve dans les glaciers. L'eau se trouve sous forme liquide

dans les océans, l'eau est présente dans les lagunes, lacs, étangs, mares, fleuves, rivières, ruisseaux, canaux, réseaux de fossés, ou comme eau interstitielle du sol.

1.3.1. Source de la pollution de l'eau

On peut classer la source de la pollution de l'eau en quatre catégories :

Les activités humaines, domestiques, agricoles et industrielles produisent toutes sortes de déchets et de souillures qui sont transportés par voie liquide. Ils sont susceptibles d'engendrer différentes sortes de pollutions et de nuisances dans le milieu récepteur. Cet ensemble d'eau rejetée et de déchet constitue ce qu'on appelle les eaux usées

Les eaux usées sont classées en quatre types :

- a) **Source naturelle de la pollution de l'eau « eaux pluviales »** : ce sont les eaux polluées qui proviennent des précipitations atmosphériques, elles sont chargées de matières minérales en suspension et d'hydrocarbures.
- b) **Source des eaux usées domestiques** : ce sont les eaux usées qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères.
- c) **Source des eaux usées industrielles** : ce sont les eaux usées qui proviennent de locaux utilisés à des fins industriels, commerciales, artisanales ou de services, les eaux de refroidissement de pompes à chaleur et climatisation.

1.3.2. Types de pollution de l'eau

Les activités humaines génèrent différents types de pollution des eaux comme :

- La pollution organique (essentiellement d'origine animale),
- La pollution chimique (fertilisants, pesticides, métaux lourds, détergents...),
- Et enfin pollution biologique (bactéries, virus et autres champignons),

Les pollutions radioactives peuvent être chroniques (effluents d'usine) ou accidentelles (retombées après un accident de centrale nucléaire comme la catastrophe de Fukushima au Japon le 11 mars 2011, ouverture de récipients à déchets immergés.).

1.4. La pollution des mers et des océans

La pollution marine est un fait inévitable qui se produit depuis plusieurs années déjà dans tous les océans de la planète terre, elle résulte de tous les produits rejetés dans les mers et les océans en conséquence de l'activité humaine. Cette pollution arrive dans le milieu marin par le vecteur des voies fluviales, des vents, de l'air en basse altitude ou est directement rejetée à la mer.

La pollution marine se définit comme l'introduction directe ou indirecte de déchets, de substances, ou d'énergie, y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaine qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins.

1.4.1. Différents types de pollutions marines

a) Les pollutions biologiques

La plus part des algues ne sont pas dangereuses, elles sont même la principale source de nourriture des animaux marins. Mais certaines espèces sont dangereuses pour les êtres vivants et pour l'environnement car elles produisent des toxines quand elles se multiplient trop vite. Les marées vertes qu'on peut observer sur le littoral, sont dues à un excès d'éléments fertilisants dans l'eau comme le phosphore et l'azote. Cet excès favorise une croissance rapide des algues qui envahissent la surface de l'eau et qui s'échouent sur la plage.

b) La pollution par les déchets

Les océans sont pollués par des millions de tonnes de déchets, qui recouvrent les fonds marins ainsi que la surface des océans.

Ces déchets sont issus de l'activité humaine. Transportés par les courants marins et par les fleuves jusqu'au littoral, certains s'échouent finalement sur les plages. Ce sont des macro-déchets. Ce sont les diverses activités menées à terre (agriculture, industrie, transport routier, stations d'épuration etc.) qui contribuent le plus à la pollution des océans.

Ces déchets sont dus à : des abandons sur le littoral des usagers, des décharges sauvages, des navires de passage et plaisanciers, des ports, des activités domestiques, agricoles et industrielles et à la pêche et la conchyliculture.

a) La pollution marine par les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des énergies fossiles, comme le pétrole et le gaz naturel, que l'homme brûle pour faire fonctionner des machines. On les trouve généralement dans le sous-sol sous-marin. Les hydrocarbures sont naturellement polluants pour la nature et les êtres vivants de la planète.

Avec environ 6 millions de tonnes par an déversés dans les océans, la pollution marine par les hydrocarbures est la première cause de pollution marine dans le monde.

C'est une pollution très rapide et spectaculaire de la mer et du littoral. Le pétrole qui est déversé dans les océans reste à la surface de l'eau. Les marées et les courants emportent ce pétrole et le rejette sur les plages et le littoral. C'est ce qu'on appelle une **marée noire**.

c) Les pollutions chimiques

Dans la vie quotidienne, l'homme utilise souvent des produits nocifs (liquide vaisselle, shampoing...).

- Il y a des polluants dans les produits pour nettoyer la maison ou faire la lessive. Ils sont ensuite rejetés dans les eaux usées, dans les égouts.

- Dans l'agriculture conventionnelle, pour faire pousser plus vite les fruits et légumes, les agriculteurs utilisent des engrais et des pesticides qu'ils mettent dans les champs.

Les usines contribuent aussi de manière importante à la pollution de l'eau.

a) **La pollution radioactive**

En fabricant de l'électricité, une centrale nucléaire produit des **déchets radioactifs** ou **déchets nucléaires**. Ils sont très dangereux pour la nature et tous les êtres vivants. Pendant long temps, la plus part des pays ont tout simplement jeté leurs déchets nucléaires au fond des océans et contaminé des espèces entières de faunes et de flores marines.

b) **Pollution sonore**

Dans le monde du silence, la pollution sonore est considérée comme une agression pour le bruit. Même si les scientifiques n'en sont pas encore certains, le bruit peut avoir des conséquences très grave sur la santé des animaux marins notamment leur ouïe.

1.4.2. **Origine des différents polluants**

Les polluants retrouvés dans la mer ont différentes origines :

- 48% sont d'origine terrestre (les rejets industriels et les égouts des villes, la production pétrolière, l'exploitation minière, les pesticides et les engrais agricoles),
- 35% sont d'origine atmosphérique,
- 17% proviennent des transports maritimes (marées noires, déballastage, dégazage sauvage).

Tout se retrouvera donc dans les océans et ces polluants vont alors être transportés via les courants marins pour revenir sur nos plages.

1.5. **Pollution du sol**

La pollution du sol est bien souvent d'origine industrielle, c'est-à-dire que certaines entreprises ne prennent pas toujours les précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques. L'agriculture est aussi l'une des causes de la pollution des sols.

Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluants ou contaminants susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques de l'écosystème constitué par le sol. C'est un site représentant un risque pérenne, réel ou potentiel pour la

santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux résultant de l'activité actuelle ou ancienne.

Autrement dit, la pollution est comprise entre altération du biotope constitué par l'humus (ou tout autre type de sols) par l'introduction de substances toxiques, éventuellement radioactives ou d'organismes pathogènes entraînant une perturbation plus ou moins importante de l'écosystème.

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

Le sol est une ressource très faiblement renouvelable au sens où sa dégradation peut être rapide.

1.5.1. Origine de la pollution

Plusieurs origines sont à prendre en compte :

- Des anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets (décharges, dépôts de résidus miniers ou industriels utilisés comme remblais),
- Des fuites ou épandages de produits chimiques, accidentels ou non,
- Des activités économiques, les activités de service (hôpitaux, centrales électriques, infrastructures de transport...) et les particuliers peuvent aussi être à l'origine de pollutions locales des sols.

1.5.2. Différents types de polluants

Les familles de produits susceptibles de se retrouver dans le sol sont : composés organiques, composés inorganiques, composés organiques pathogènes et phytosanitaires : pesticides, herbicides et éléments radioactifs causés par des déchets radioactifs ou accident nucléaire.

La pollution du sol à trois formes :

a) La pollution diffuse

Elle concerne une grande superficie. Elle peut être due aux pratiques agricoles comme l'épandage de pesticides et d'engrais sur les terres agricoles, qui concernent l'ensemble d'un bassin versant, mettent plus de temps à atteindre les milieux aquatiques et ne peuvent être traitées qu'à la source en diminuant l'usage de substances responsables ou aux retombées atmosphériques d'origine urbaine, industrielle ou routière.

b) La pollution ponctuelle

Elle est très localisée, intense et relativement immédiates, qui proviennent de sources bien identifiées (rejets domestiques ou industriels, effluents d'élevage...) et peuvent être traitées par des stations d'épuration. Elle est en rapport avec des sites industriels, des dépôts de déchets ou à d'autres sites pollués de façon chronique ou accidentelle (métaux lourds, hydrocarbures, benzène, solvants organiques industriels.

- produits polluants sont plus taxés que des produits dits écologiques et BIO ;
- Réduire l'utilisation des produits chimiques agricoles ;
- La nouvelle technique de traitement des sols est *la phytoremédiation* qui est une technique employée par certains agriculteurs pour décontaminer biologiquement les sols pollués par les métaux, et pesticides et également pour la décontamination des eaux. Les plantes absorbent les polluants puis les concentrent dans les feuilles ou les tiges.

1.6. Pollution lumineuse

Elle est due à un excès de production lumineuse durant la nuit en milieu ouvert, la pollution lumineuse peut dégrader la perception de l'environnement et affecter les rythmes biologiques, les activités nocturnes et les migrations des animaux.

La principale source de pollution lumineuse est l'éclairage public urbain.

1.7. Pollution sonore

La notion de pollution sonore regroupe généralement des nuisances sonores, et des pollutions induites par le son. Elles peuvent être provoquées par diverses sources et les conséquences peuvent aller d'une gêne passagère à des répercussions graves sur la santé et la qualité de vie chez l'homme (notion de pollution sonore qui affecte le bien-être de l'homme), mais également à une altération du fonctionnement des écosystèmes, pouvant aller jusqu'à tuer des animaux, ou empêcher leur reproduction normale.

Cycles globaux des substances

Un cycle évoque un circuit fermé, l'élément considéré devant revenir à l'état initial après avoir suivi un parcours constitué par les différentes étapes de son histoire.

En biogéochimie terrestre par exemple, sous l'influence des spécialistes des écosystèmes forestiers, on distingue habituellement dans le cycle général, trois sous-cycles qui sont en interaction :

– le sous-cycle biologique proprement dit, qui correspond à la circulation des éléments entre le sol et la plante (prélèvement), puis entre la plante et le sol (restitutions par les litières aériennes et souterraines, exsudats radiculaires, récréation) ;

– le sous-cycle biochimique, qui recouvre la redistribution des éléments au sein des plantes pérennes ; il s'agit des translocations internes des éléments des tissus âgés vers les organes en croissance, qui donnent à la plante une certaine autosuffisance, diminuent la demande au sol et contribuent à une certaine résilience par rapport aux contraintes de l'environnement ;

– le sous-cycle géochimique, qui correspond à l'ouverture des cycles précédents d'un côté vers l'atmosphère avec les rejets atmosphériques et la fixation symbiotique ou non de d'azote, et de l'autre vers les eaux de surface et les nappes phréatiques par suite des pertes par drainage au-delà de la zone racinaire.

2.1. Cycle de l'eau

Des études géologiques ont montré que la quantité d'eau totale sur Terre est restée inchangée depuis plus de 3,5 milliards d'années qu'elle est apparue sur terre. L'eau ne se perd pas, elle ne se crée pas non plus, elle se transforme passant au cours de son cycle de l'état gazeux (vapeur d'eau dans l'atmosphère) à l'état liquide (pluies, océans) ou à l'état solide (neiges, glaces polaires). Il y a autant d'eau qui s'évapore que d'eau qui tombe en précipitations, mais pas au même endroit, ni au même moment. Le moteur de ce cycle est l'énergie solaire.

• **Les précipitations** : eaux météoriques qui tombent sur la surface de la terre, sous forme liquide (bruine, pluie, averse) et / ou solide (neige, grésil, grêle) ainsi que les précipitations déposées ou occultes (rosée, gelée blanche, givre,...).

• **L'évaporation** : passage de la phase liquide à la phase vapeur, il s'agit de l'évaporation physique.

- **L'évapotranspiration** : englobe les processus d'évaporation et de transpiration de la végétation
- **L'interception** : processus selon lequel la pluie (ou dans certains cas la neige) est retenue par la végétation, puis redistribuée en une partie qui parvient au sol et une autre qui s'évapore.
- **Le ruissellement ou écoulement de surface** : mouvement de l'eau sur ou dans les premiers horizons du sol (écoulement de subsurface), consécutif à une précipitation.
- **Le stockage dans les dépressions** : processus au cours duquel l'eau est retenue dans les creux et les dépressions du sol pendant une averse.
- **L'infiltration** : mouvement de l'eau pénétrant dans les couches superficielles du sol.
- **La percolation** : mouvement de l'eau en profondeur dans les sols faisant suite à l'infiltration.

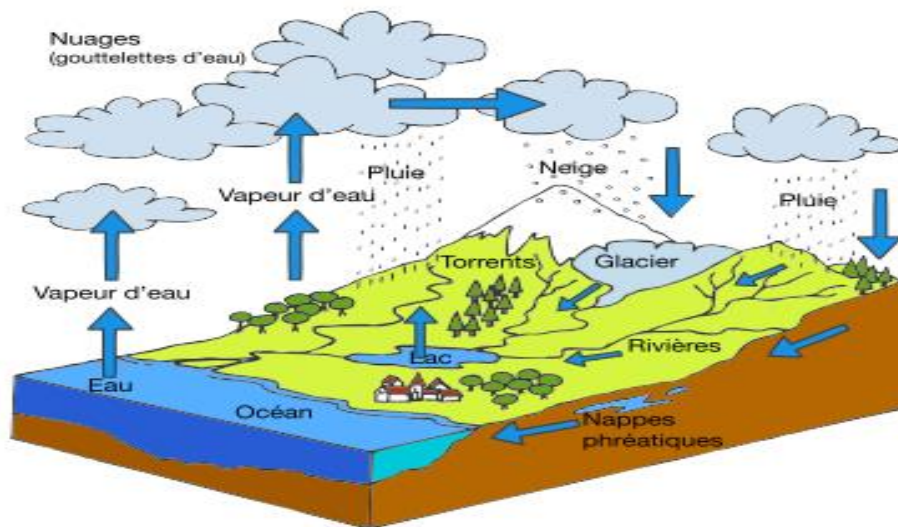


Figure I.1. Cycle de l'eau

2.2. Cycle du carbone

Le carbone sous sa forme oxydée (inorganique : dioxyde de carbone, bicarbonates et carbonates), joue un rôle important dans : la photosynthèse, l'altération chimique des minéraux et la formation des sols, la précipitation des carbonates, l'effet de serre, la biominéralisation (formation de carbonates par les organismes vivants), l'acidification des sols et des eaux.

Le carbone sous forme réduite (organique) est un élément constitutif : des organismes vivants, de la matière organique des sols, de la matière organique sédimentaire fossilisée (kérogène et charbon) et de ses dérivés tels que le pétrole et le gaz naturel.

Le carbone est stocké dans plusieurs réservoirs superficiels : l'atmosphère, les sols, les océans, la biosphère et les roches. Les échanges de carbone entre ces réservoirs sont quantifiés par des flux (tonne/an). Les quantités de carbone dans les différents réservoirs sont constantes lorsque les flux sont équilibrés. L'ensemble de ces échanges constitue le cycle du carbone sur Terre.

Le cycle du carbone est le cycle biogéochimique (ensemble des échanges d'un élément chimique) du carbone sur une planète. Celui de la Terre est rendu plus complexe par l'existence d'importantes masses d'eau océaniques, et surtout par le fait que la vie (et donc les composés carbonés qui en sont le substrat) y tient une place importante.

Il existe quatre réservoirs de carbone : l'hydrosphère, la lithosphère, la biosphère et l'atmosphère. La plus grande partie du carbone terrestre est piégée dans des composés qui participent peu au cycle : roches sous forme de carbonates et océan profond. L'essentiel du cycle se fait entre l'atmosphère, les couches superficielles du sol et des océans, et la biosphère (biomasse et nécrosasse).

En mer, le carbone se trouve surtout sous forme de carbonate et de biomasse planctonique. Sur les continents, les tourbières, prairies et forêts, mais aussi certains sols jouent un rôle plus ou moins important de stockage de carbone ou de puits de carbone. Les échanges de carbone s'expriment en milliards de tonnes (gigatonnes) par an (Gt/an).

Les réservoirs de carbone Le cycle naturel du carbone dans le système Terre peut être évalué en analysant la dimension, les flux d'échanges et le temps de résidence d'un atome de Carbone dans les différents réservoirs.

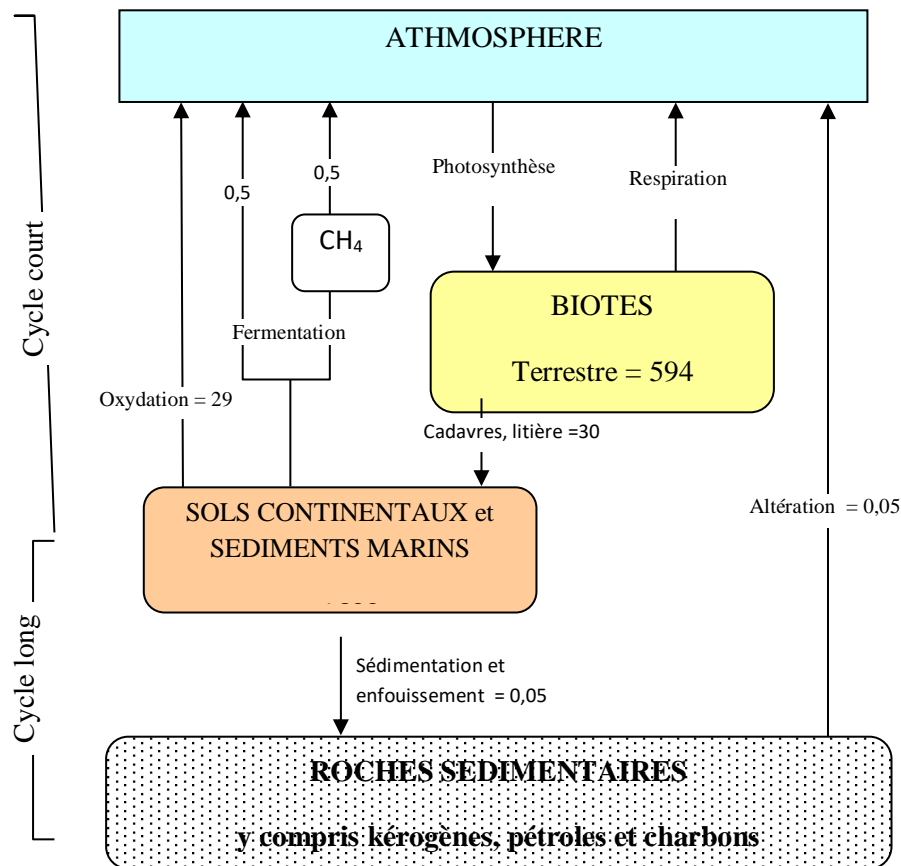


Figure I.2. Cycle de carbone

Un réservoir de taille moyenne (39 000 Gt) constitué par les masses d'eaux océaniques superficielles et profondes, • il existe plusieurs réservoirs de petite taille, c'est-à-dire inférieure à 2000Gt comprenant : l'atmosphère, la biosphère (plantes, sols, animaux).

Les êtres vivants échangent 60 Gt/an de carbone avec l'atmosphère. Cet échange se fait dans les deux sens : alors que la fermentation, la respiration des bactéries, des animaux et des végétaux dégagent du CO_2 , la photosynthèse (notamment celle des végétaux chlorophylliens) fixe le carbone dans la matière organique ou biomasse. Ces deux mécanismes font à la fois partie du cycle du carbone et du cycle de l'oxygène.

2.2.3. Cycle de l'oxygène

Le cycle de l'oxygène est un cycle biogéochimique qui permet d'expliquer les transformations de l'oxygène dans la biosphère terrestre. Il est indissociable du cycle du carbone puisque celui-ci s'effectue grâce au dioxyde de carbone utilisé lors de la

photosynthèse. Cette dernière produit du dioxygène, qui, par le biais de la respiration, brûle les composants carbonés produits par la photosynthèse pour redonner du dioxyde de carbone. En dernière analyse, photosynthèse et respiration sont à l'origine de la production et de l'équilibre des gaz atmosphériques.

Les deux mécanismes $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{sucres} + \text{dioxygène}$ et vice et versa - conditionnent la circulation du carbone et de l'oxygène. Ce cycle permet d'expliquer le phénomène de l'apparition de l'ozone. L'utilisation d'automobiles dégage du dioxyde d'azote (NO_2).

Celui-ci, par décomposition puis recombinaison avec le dioxygène ambiant (O_2) forme de l'ozone (O_3). Or, cet ozone est néfaste à la santé et est même considéré comme un polluant.

Cependant dans la haute atmosphère l'ozone forme une couche qui est indispensable, en effet elle agit comme un filtre vis-à-vis des UV émis par le soleil.

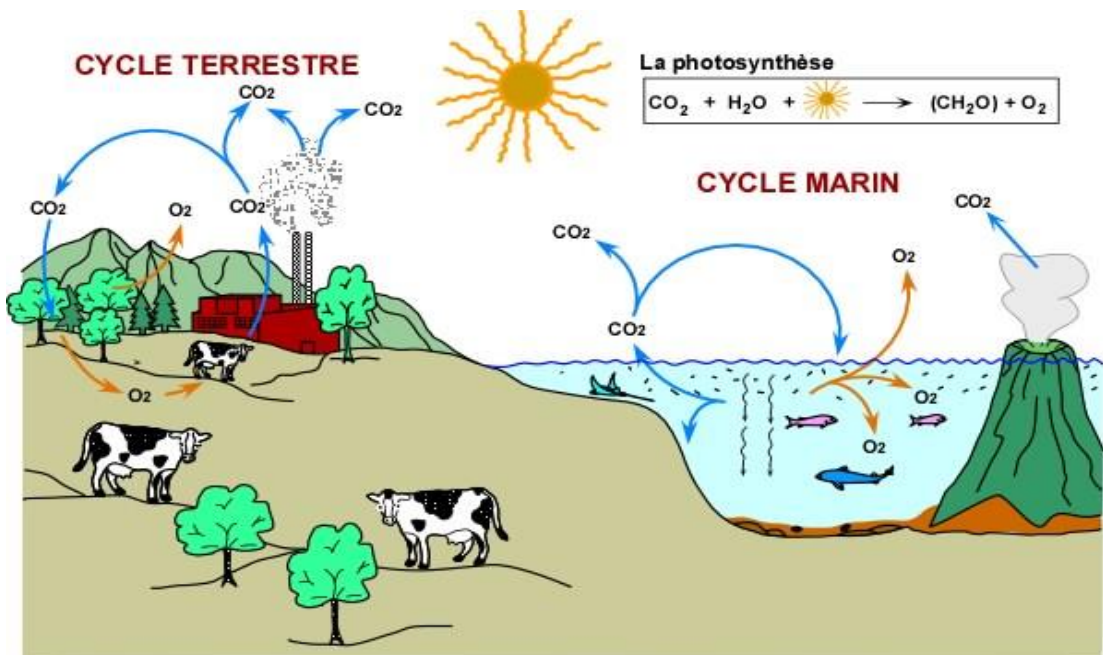


Figure I.3. Cycle de l'oxygène.

2.2.4. Cycle du soufre

Le cycle du soufre est pour de nombreux aspects comparables à celui de l'azote, excepté les entrées venant de la lithosphère par l'activité volcanique, et l'absence d'un processus biologique de fixation du soufre de l'atmosphère dans les terres et les eaux. La

principale perturbation humaine du cycle global du soufre est la libération de SO_x (SO_2 plus une petite quantité de SO_3) résultant de la combustion d'huiles et de charbon et la fonte de minerais de sulfite.

Les gaz SO_x endommagent la respiration humaine à fortes concentrations, mais ils sont faiblement toxiques pour les plantes. D'autres gaz soufrés comme H_2S et les mercaptans sont faiblement toxiques, mais ils sont fortement désagréables pour l'olfaction humaine, même à faibles concentrations. En conséquence, les gaz contenant du soufre sont émis par de très hautes cheminées, pour être largement dilués une fois arrivés au niveau du sol. Ceci a largement contribué à créer le problème des dépôts acides au cours du XX e siècle.

L'acide sulfurique est l'un des composants majeurs des dépôts acides, avec l'acide nitrique, l'acide carbonique et divers acides organiques. Ces acides étaient auparavant largement neutralisés par le dépôt simultané de cendres alcalines qui sont maintenant éliminées des fumées. Dans l'atmosphère, SO_x forme du SO_4 , un aérosol cristallin qui agit comme un noyau condensateur puissant qui aide à retarder le réchauffement atmosphérique.

Le sulfate se dissout dans la pluie, formant de l'acide sulfurique dilué qui se dépose à la surface de la terre sous des formes sèches et humides, en proportions variant suivant le climat. Les dommages aux écosystèmes ne proviennent pas tant des effets de l'acide, SO_x ou SO_4^{2-} , sur les plantes (le sulfure à faible dose est même un fertilisant), mais par l'effet indirect résultant de l'extraction de Ca^{++} , Mg^{++} et K^+ du sol qui mettent Al^{3+} et H^+ en solution Al^{3+} limite l'extraction des nutriments par les racines de toutes les plantes sauf un petit nombre d'espèces spécialisée.

2.2.5. Cycle du phosphore

La lithosphère est la source ultime de tout le phosphore de la biosphère. Bien que l'apatite soit l'un des minéraux primaires les plus facilement altérés, le phosphore est parmi les minéraux les moins biodisponibles. Ceci est dû au fait que les formes du phosphore dans la biosphère (formes ioniques différentes suivant le pH : H_2PO , HPO_4^- , PO_4^{2-} ; complexes minéraux, dits occlus : Al-P, Fe-P, Ca-P, Si-P ; et P organique) sont faiblement solubles, immobiles ou rendues inaccessibles pour d'autres raisons.

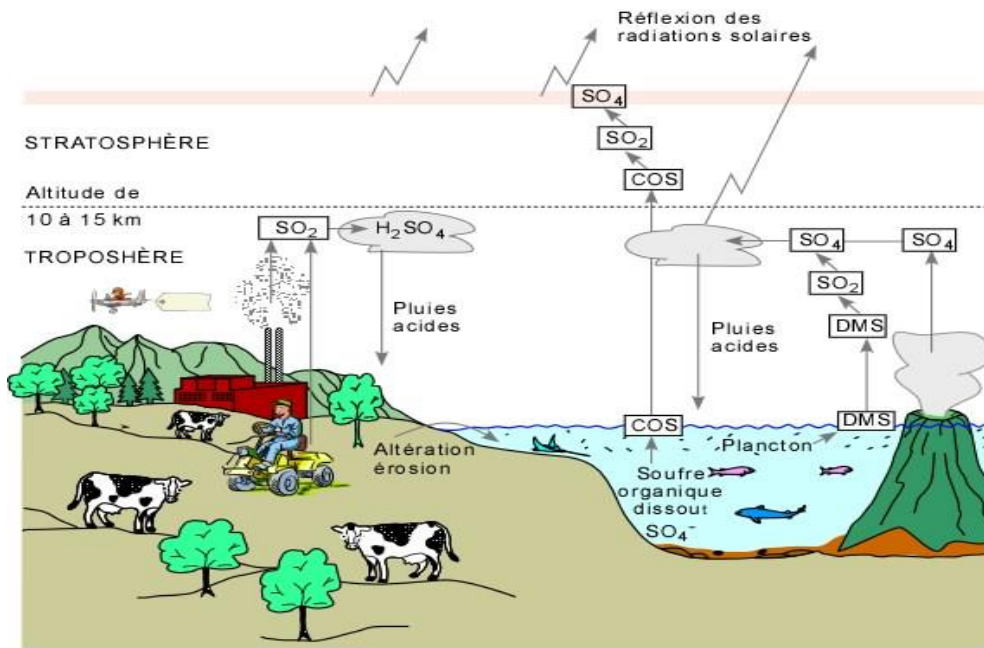


Figure I.4. Cycle de soufre

En conséquence, le phosphore est en quantité suffisante dans les sols jeunes, arides et neutres, mais est souvent colimitant (avec l'azote) pour la production des plantes et des animaux sur les surfaces anciennes et fortement altérées, comme celles qui dominent en Afrique et en Amérique tropicales et en Australie. Comme le NH_4^+ et le NO_3^- sont plus facilement lessivés que le phosphate, les écosystèmes d'eaux douces et côtiers sont typiquement plus sensibles aux augmentations de phosphore que d'azote, faisant du phosphore le principal responsable de l'eutrophisation dans les lacs et les estuaires. Il est transporté principalement sous forme de particules de sol, plutôt qu'en solution.

En raison des forts apports de phosphore depuis la lithosphère, principalement par l'extraction minière mais aussi par l'accélération de l'altération, le phosphore s'accumule dans les écosystèmes terrestres dans les mondes développés et sous-développés (avec quelques exceptions notables dans l'Afrique subsaharienne). Le principal mécanisme par lequel il passe des milieux terrestres aux milieux d'eaux douces est l'érosion du sol. Le phosphore des milieux agricoles est le principal facteur de l'eutrophisation. Celui provenant de sources ponctuelles comme les effluents des stations d'épuration et les déchets industriels, comprenant les détergents phosphatés, apporte une contribution limitée globalement, même si elle peut être importante localement.

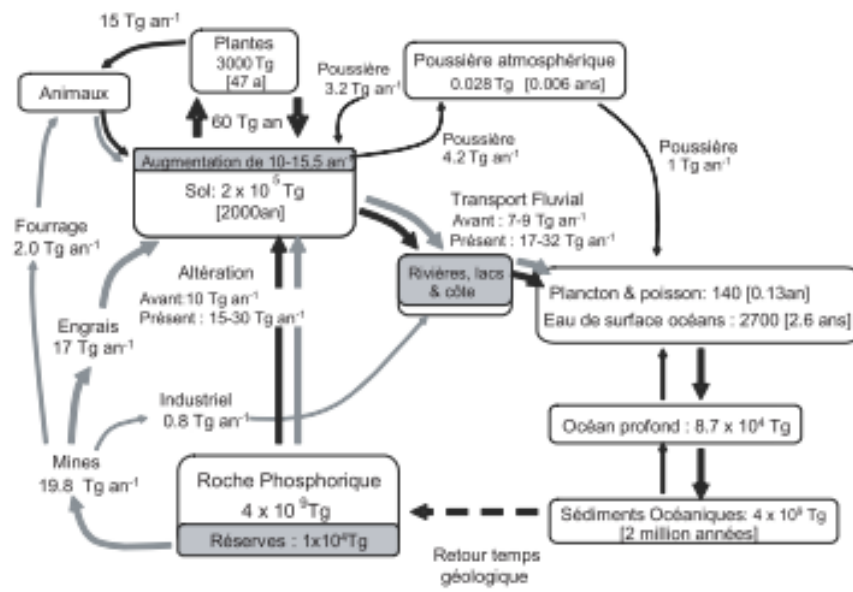


Figure I.5. Cycle du phosphore

Effets des pollutions sur les cycles biogéochimiques

3. Effets des polluants sur les cycles biogéochimiques

3.1. Le dioxyde de soufre SO₂

Il se rencontre dans l'air à l'état de traces infinitésimales en l'absence de toute source de pollution. On estime que sa concentration moyenne dans la troposphère des zones reculées est comprise entre 0,01 et 0,2 ppb. Le volcanisme en constitue la principale source naturelle ainsi que l'oxydation spontanée de l'hydrogène sulfuré et des sulfures de méthyle produits par des fermentations en divers biotopes aquatiques. Cependant, depuis de nombreuses décennies, les dégagements de SO₂ d'origine technologique en milieu continental excèdent de plus en plus largement ceux provenant de sources naturelles.

La principale cause de pollution atmosphérique par le dioxyde de soufre réside dans les combustions, plus particulièrement celles liées à l'usage des combustibles fossiles. En effet, ces derniers renferment des teneurs parfois importantes en soufre.

Il convient aussi de noter que les incendies de forêts et de façon plus générale du couvert végétal introduisant aussi du SO₂ dans l'atmosphère.

La métallurgie des métaux non ferreux représente la seconde cause de pollution de l'air par le dioxyde de soufre.

Cela provient du fait que le minerai dont sont extraits la plupart de ces métaux est constitué de pyrites dont la formule générale est M_xS_y où « x » dépend de la valence du métal M considéré (en général divalent) et « y » le nombre d'atomes de soufre S afférents.

La première étape de l'extraction du métal consiste en un « grillage » qui est une oxydation de la pyrite ; ainsi dans le cas de la pyrite cuivreuse on aura la réaction :



Ainsi une usine qui traite 1000 tonnes par jour de pyrite cuivreuse rejette quotidiennement dans l'atmosphère 600 tonnes de SO₂.

Enfin, diverses industries chimiques comme celle de la synthèse de l'acide sulfurique peuvent contaminer l'air en l'absence de mesures adéquates de protection. Les quantités totales de SO₂ d'origine technologique rejetées dans l'atmosphère sont considérables. Au tout début de la présente décennie, les rejets totaux de dérivés gazeux du soufre d'origine

anthropogène dans l'atmosphère pouvaient être estimés atteindre à l'échelle globale 100 millions de tonnes par an (en équivalent de soufre) !

Le SO₂ émis dans l'atmosphère n'y demeure pas *ad infinitum* car il y subit diverses transformations qui font partie du cycle biogéochimique naturel du soufre dans la biosphère.

En présence de lumière ultraviolette, le dioxyde de soufre est transformé en anhydride sulfurique selon la réaction :



Par ailleurs, au contact de la vapeur d'eau atmosphérique il se forme de l'acide sulfureux :



Ultérieurement, l'acide sulfureux formé, instable, se transforme spontanément en acide sulfurique :



Enfin, un autre type de réaction intervient dans les atmosphères contaminées :



Catalysée par la lumière solaire, cette réaction peut s'effectuer des concentrations en dioxyde de soufre et de peroxyde d'azote aussi basses que 0,5 ppm !

Dans un cas comme dans l'autre, l'acide sulfurique formé, très hygroscopique, forme des brouillards responsables de la toxicité des *smogs* acides qui apparaissent dans les atmosphères urbaines polluées sous climat tempéré froid et humide.

➤ Hydrogène sulfuré H₂S

Ce composé existe naturellement dans l'atmosphère. Il est produit par diverses fermentations anaérobies, œuvre de sulfobactéries, tant en milieu terrestre que marin. De plus, une production de sulfure de méthyle et de diméthyle a été mise en évidence dans la zone euphotique de l'océan au large.

Remarque : cette émissions de dérivés réduits du soufre à l'état gazeux, de nature biotique, serait particulièrement importante au niveau de la convergence antarctique ainsi que

dans les zones tropicales situées au large et celle propre aux côtes occidentales de l'Afrique et de l'Amérique du sud.

Par ailleurs, le volcanisme rejetait 28.10^6 tonnes par an de dérivés gazeux du soufre, la moitié étant le fait d'émissions en milieu continental.

La production d'hydrogène sulfuré d'origine industrielle est surtout le fait des installations pétrochimiques qui représentent la principale source notable de pollution par ce gaz. La désulfuration du gaz de Lacq, très riche en soufre et qui renferme 15% de H_2S s'accompagne du dégagement de 500 t/j de ce gaz dans l'atmosphère.

On évalue, au total à près de 4 millions de tonnes par an la quantité totale d'hydrogène sulfuré dégagé chaque année par l'activité humaine. Ces quantités sont relativement faibles par rapport aux sources naturelles de ce gaz. Dans les régions reculées exemptes de pollution, la teneur de l'air en H_2S est inférieure à 0,01 ppv.

Très toxique, sa concentration maximale admissible dans l'air est de 15 ppm. Il s'oxyde spontanément en SO_2 dans l'atmosphère selon un processus complexe.

3.2. Dérivés de l'azote

Il existe plusieurs types d'aéropolluants azotés. La plupart tels les oxydes d'azote (NO_x), l'ammoniac, ou encore des constituants particuliers (microcristaux de nitrate ou de sulfates d'ammonium propres aux dépôts secs) sont aussi des constituants naturels présents dans l'atmosphère. D'autres, tels les PAN sont entièrement d'origine anthropique et constituent des polluants tertiaires.

➤ Les oxydes d'azote (NO_x)

On compte parmi ces derniers le protoxyde d'azote encore dénommé oxyde nitreux (N_2O), le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote NO_2 (= peroxyde d'azote).

3.2.1. Le protoxyde d'azote (N_2O)

Il représente le plus abondant d'entre eux dans l'atmosphère non pollué avec une concentration moyenne de 0,25 ppm. Il s'agit d'un puissant gaz de serre, car son potentiel de réchauffement climatique est 290 fois supérieur à celui du CO_2 de sorte que ses dégagements interviennent dans les changements climatiques globaux dus à la pollution atmosphérique par ses rejets. En revanche, en dépit de ses effets neurotropes, on l'avait dénommé gaz hilarant, et

anesthésiant à fortes doses, de dernier ne joue pas un rôle dans la pollution atmosphérique urbaine. En effet, sa concentration dans l'air des villes n'est pas significativement modifiée par des sources technologiques. En réalité, la principale source technologique de N₂O à l'atmosphère est due à la dénitrification des nitrates utilisés à vaste échelle comme engrais chimiques et concerne donc l'espace rural.

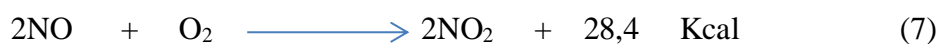
3.2.2. Le dioxyde d'azote (NO₂)

Ce gaz, encore dénommé peroxyde d'azote, constitue avec le NO, à l'opposé du précédent, l'un des polluants majeurs de l'air et présente *ipso facto* une importance fondamentale dans tous les problèmes de pollution atmosphérique.

C'est un gaz stable, fortement coloré en jaune, qui réduit beaucoup la visibilité atmosphérique et confère dans la plupart des cas une coloration brunâtre caractéristique aux masses d'air qui recouvre les zones urbanisées. Par ailleurs, les propriétés physiques particulières de ce gaz, se traduisant par une forte absorption des ultra-violets dans la bande de 300 à 400 μm, provoquent sa dissociation par l'énergie lumineuse absorbée selon la réaction :
$$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + 72 \text{ Kcal} \quad (6)$$

Il engendrera alors une pollution de l'air dite photochimique car générée par l'exposition aux rayonnements du NO₂ et de ces produits de décomposition avec d'autres contenus dans l'air pollué : dioxyde de soufre, oxygène, hydrocarbures. Parmi les diverses substances formées, certaines comme les PAN, sont phyto-toxiques et très irritantes pour la conjonctive.

La présence de dioxyde d'azote dans l'atmosphère résulte en partie significative d'une réaction secondaire qui s'effectue de façon spontanée avec le monoxyde d'azote. On constate, en effet, que les gaz d'échappements des automobiles et en général tous ceux produits par combustion à haute température renferment beaucoup plus de monoxyde que de peroxyde d'azote. Ce dernier se forme pendant la réaction qui a lieu au cours de la phase de dilution dans l'air des gaz brûlés. Celle-ci a pour équation :



Cette réaction a tendance à s'effectuer en sens inverse au-dessus de 600 °C ce qui explique la prépondérance du monoxyde d'azote dans les gaz émis par les échappements.

Comme ces derniers, lorsqu'ils ne sont pas catalysés, renferment en moyenne 1000 ppm de monoxyde d'azote pour un moteur d'automobile standard en vitesse de croisière.

On peut montrer à partir de l'équation (7) que la conversion du monoxyde d'azote en peroxyde, compte tenu de la concentration du premier dans les gaz d'échappements s'effectue à une vitesse un millions de fois supérieure à celle à laquelle se produit cette réaction dans les conditions normales en atmosphère non polluée, dans lesquelles la concentration de NO est de l'ordre de quelques ppb.

On considère qu'il faut une semaine, à la température ambiante pour que les 9/10 d'une concentration initiale de 10 ppm de NO se transforme en dioxyde d'azote dans l'atmosphère. La concentration normale de ce dernier dans l'air de territoires à l'écart de toute contamination industrielle est estimée, selon leur localisation entre 1 ppt et 100 ppt. Dans les mêmes conditions, le taux de ce gaz dans les masses d'air continental est en moyenne quatre fois supérieur à celui observé au-dessus des océans.

Dans les zones urbaines fortement polluées, la concentration du peroxyde d'azote peut dépasser 0,1 ppm.

On évalue à 23,5 millions de tonnes d'équivalent d'azote par an, à la fin des années 1990, la quantité de NO + NO₂ d'origine technologie rejetée dans l'atmosphère. A quoi i faut ajouter celle produite par la combustion de la biomasse (de $2,5 \cdot 10^6$ t.an⁻¹ à $8,5 \cdot 10^6$ t.an⁻¹ selon les estimations), et les $7,8 \cdot 10^6$ t.an⁻¹ produites principalement par la dénitrification.

Les sources anthropogéniques de NO_x excèdent de nos jours celles provenant des agents naturels du cycle de l'azote. Ces derniers sont représentés par des phénomènes abiotiques, géochimiques (éclaircs lors des orages et volcanisme) et par l'activité des microorganismes des sols et des eaux continentales ou marines. De grandes incertitudes subsistent néanmoins sur ces estimations puisque les sources biologiques produiraient de 17 à 29 millions de tonnes d'azote par an (en équivalent d'azote) et les sources abiotiques naturelles de 2 à 8 millions de tonnes par an.

Le dioxyde d'azote formé par ces divers processus ne séjourne pas longtemps dans l'atmosphère, trois jours en moyenne. Il s'y transforme ensuite en acide nitrique, par oxydation spontanée et contact avec la vapeur d'eau contenue dans l'air, lequel acide nitrique lui-même ensuite rapidement converti en NH₄NO₃, surtout par réaction avec l'ammoniac introduit par l'ammonification naturelle dans l'atmosphère, mais aussi en nitrate de calcium,

par réaction avec les particules carbonées qu'y amène l'érosion des sols. L'ensemble des nitrates ainsi formés par réaction de l'acide nitrique avec les nombreux cations présents dans l'air se rencontre dans les aérosols atmosphériques et ensuite ramené au sol par les précipitations.

En définitive, la quasi-totalité de l'acide nitrique formé dans l'atmosphère se transforme en aérosols minéraux (nitrates). Il convient néanmoins de souligner que, par suite de l'ampleur des rejets de NO_x dans de nombreuses régions industrialisées du monde, la totalité de l'acidité forte excédentaire résulte de leur conversion spontanée en acide nitrique n'est pas neutralisé par les processus naturels du cycle de l'azote contribuant ainsi au phénomène des précipitations acides.

3.3. L'ozone

Constituant normal de l'atmosphère, ce gaz se rencontre à de faibles concentrations dans l'air, au voisinage du sol variant selon l'intensité de l'irradiation UV. Dans des conditions ambiantes exemptes de pollution, la teneur en ozone troposphérique est faible au niveau de la mer n'excédant pas quelques ppb. Même sur des côtes tropicales, plages des atolls du Pacifique ou dans des zones désertiques, recevant un flux UV intense, on relève des concentrations supérieures à la ppm dans l'air de villes exposées à d'intense *smogs* photochimiques.

Malgré son rôle majeur dans l'écosphère car seule, sa présence permet la vie à la surface des continents émergés, l'ozone se rencontre à de très faibles concentrations dans l'atmosphère. La colonne d'ozone réduite, c'est-à-dire la hauteur d'ozone dans une atmosphère théorique dont la pression serait constante et de 960 millibars, serait à peine de 3 mm en moyenne.

La concentration de l'ozone dans l'air s'élève avec l'altitude pour atteindre son maximum d'abondance dans la stratosphère entre 20 et 40 Km d'altitude où il constitue un écran protégeant les écosystèmes terrestres contre les rayonnement ultraviolets et absorbant la totalité de ceux dont la longueur d'onde est inférieure à 340 μm .

3.3.1. ozone troposphérique

On désigne sous ce terme l'ozone présent dans les basses couches de la troposphère, jusqu'au voisinage immédiat du sol.

Dans la basse troposphère l'accroissement de la teneur en ozone provoqué par la pollution atmosphérique résulte en particulier de la présence simultanée d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote dans l'air urbain.

En sus les réactions (9) et (10) on note dans les atmosphères polluées d'autres réactions de formations d'O₃ à partir de NO₂, CO et CH₄ :



L'oxygène libre ainsi formé réagira avec la molécule de dioxygène en présence d'aérosols métalliques, d'hydrocarbures imbrulés et de NO₂ eux-mêmes liés à la pollution atmosphérique, qui catalysent la réaction (10) qui conduit à la formation d'ozone selon :



L'effet net des réactions (11) et (12) se traduira par l'existence d'un équilibre dynamique entre la formation de NO₂ et d'ozone (figure 3.8 page 111 élément d'écologie)



D'autres aéropolluants tels le CO et des hydrocarbures contribuent à la formation d'ozone troposphérique :

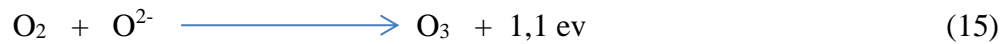


Le formaldéhyde formé peut entrer dans un nouveau cycle d'oxydation produisant à nouveau de l'ozone. L'ozone réagit ensuite avec les aéropolluants et donne des polluants tertiaire dont les PAN, par réaction de radicaux peroxyacyles avec le NO₂ selon les réactions décrites ci-dessus.

3.3.2. Ozone stratosphérique

En sus des redoutables problèmes évoqués ci-dessus dus à la contamination de l'air urbain par l'ozone, d'autres types de pollution provoquent au contraire une destruction de la « couche » d'ozone stratosphérique. Paradoxalement en effet, l'espèce humaine s'acharne selon toute apparence à introduire l'ozone là où il est inutile et même dangereux au plan écotoxicologique et au contraire à le détruire là où il est indispensable à l'existence même de la biosphère !

L'ozone se forme spontanément dans la haute stratosphère par réaction de l'oxygène moléculaire avec les rayons ultraviolets selon les réactions suivantes :

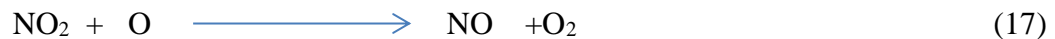
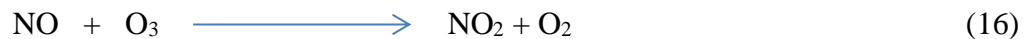


Les divers aéropolluants rejetés par l'homme dans l'atmosphère tels des oxydes d'azote, les chlorofluorocarbones (CFC) et autres halons dégradent l'ozone stratosphérique.

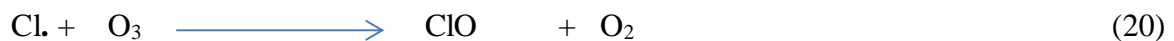
Les oxydes d'azote interviennent certes de façon naturelle dans le cycle de l'ozone stratosphérique. Il en est de même pour d'autres substances comme les chlorures de méthyle et de diméthyle, qui se forment naturellement dans l'océan à raison d'environ 5 millions de tonnes par an, ainsi que l'iodure et du bromure de méthyle. Cependant, ce dernier est aussi libéré en grande quantité par l'activité humaine. En effet cette substance est utilisée à vaste échelle pour de nombreuses applications industrielles et agricoles.

A l'opposé, le rejet dans l'atmosphère d'autres substances, comme les CFC ou les halons, très nocives pour l'ozone stratosphérique, est strictement d'origine technologique.

Les réactions de base qui conduisent à la destruction de l'ozone stratosphérique sont les suivantes :



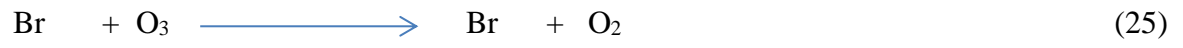
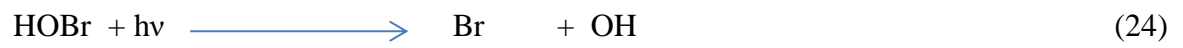
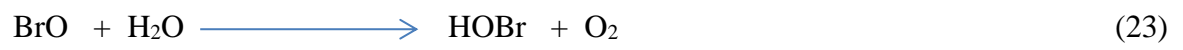
Les réactions de destruction par les CFC, par exemple avec le fréon 11 sont les suivantes :



Avec le bromure de méthyle, les réactions sont du même type:



Par ailleurs, d'autres réactions stratosphériques font intervenir des radicaux HOx:



Chapitre II Chimie des polluants

1. L'industrie chimique

L'activité industrielle est source de nombreux rejets dans les différents milieux de l'environnement (eau, air, sols), elle produit des déchets et peut être à l'origine d'accidents technologiques.

L'impact sanitaire de l'activité industrielle sur la santé des populations va dépendre essentiellement des milieux contaminés (eau, air, sols), de la nature des risques (liés aux déchets, technologiques, etc.), des types de polluants, de leurs concentrations et des voies d'exposition (respiratoire, digestive, cutanée). Les effets sont divers, allant de la simple gêne olfactive à la survenue de cancers.

Les déchets industriels spéciaux (DIS) qui contiennent des éléments toxiques ou dangereux (toxicité chimique, risque d'explosion, etc.). En raison de leurs caractéristiques, de leur grande variété et de leur dangerosité, ils nécessitent des traitements spécifiques dans des installations dédiées, différentes de celles qui reçoivent les déchets ménagers.

Les industries chimiques et pharmaceutiques représentent 20 % des installations Seveso présentes sur le territoire français. 15 % des Seveso sont des entrepôts de logistique destinés au stockage de produits dangereux, souvent associé à un stockage de produits non dangereux. L'augmentation récente du nombre de ces entrepôts reflète la tertiarisation de l'industrie française et le recours de plus en plus fréquent à l'e-commerce. Les dépôts pétroliers, avec 14 % des établissements, sont la troisième activité industrielle la plus représentée parmi les Seveso. Ces établissements, constitués de gros stockages situés en zones portuaires et en périphérie des grandes agglomérations, permettent d'alimenter le réseau de distribution final (station-service). Ces installations sont classées Seveso principalement en raison du risque d'incendie et d'explosion.

Les industries lourdes, les industries chimiques et certaines industries de transformation des métaux peuvent être la source d'une pollution toxique et persistante.

Certains déversements de produits polluants ou d'eaux polluées sont dus à des accidents (camion-citerne, bacs endommagés, fuites sur canalisations, fuites au cours du chargement ou du déchargement des produits...). D'autres surviennent dans les usines, lorsque des quantités importantes de gaz ou de liquides toxiques s'en échappent et sont disséminés en peu de temps dans la nature. C'est le cas notamment lors d'incendies où les eaux d'extinction en contact avec les produits polluants sont alors souillées.

2. Les carburants

La combustion de carburants produit une grande quantité de substances chimiques qui sont émises dans l'atmosphère. En effet, la consommation de carburant contribue grandement à la pollution atmosphérique ainsi qu'aux émissions de gaz à effet de serre: en 2007, les émissions du secteur des transports représentaient environ 27 % de l'inventaire total des émissions au Canada. Matières particulaires, oxydes d'azote, composés organiques volatils, benzène, métaux et dioxyde de soufre sont autant de polluants causés par la combustion de carburants. Plusieurs de ces polluants contribuent à la formation du smog.

- **Carburants conventionnels**
- **Essence**

En tant que carburant, l'essence peut avoir des effets négatifs sur notre santé, tant avant qu'après la combustion. Nous sommes habituellement exposés à des vapeurs d'essence et à des gaz d'échappement des moteurs à essence lorsque nous respirons, mais il est aussi possible de les absorber par la peau ou de les ingérer.

Avant la combustion, l'essence est un mélange très volatile d'hydrocarbures naturels et d'autres substances chimiques organiques dérivées du pétrole brut. Les producteurs ajoutent d'autres substances chimiques à l'essence pour améliorer l'indice d'octane, accroître le rendement de la combustion et protéger les composants du moteur et de l'échappement.

Après la combustion, le contenu exact des gaz d'échappement dépend, entre autres, de la formulation de l'essence qui est brûlée, des caractéristiques mécaniques du moteur, du poids et de la vitesse du véhicule ainsi que des caractéristiques de conduite du conducteur.

Nous sommes exposés à des gaz d'échappement de moteurs à essence lorsque nous conduisons dans la circulation ou lorsque nous marchons ou nous tenons le long de rues achalandées.

Bon nombre des effets nocifs observés après une exposition à de l'essence sont causés par certaines substances chimiques spécifiques, comme le benzène.

- **Diesel**

La combustion de diesel dans les véhicules contribue grandement à la pollution atmosphérique. Les émissions des moteurs diesel varient beaucoup en fonction du type, de

l'âge et de la condition du moteur, de la manière dont il est utilisé ainsi que de la formulation du carburant. Il y a aussi une différence importante entre les émissions des moteurs diesel des véhicules routiers et non routiers (locomotives, navires, équipements lourds, etc.) qui peut généralement être attribuée à la technologie plus ancienne utilisée dans les véhicules non routiers.

Les gaz d'échappement des moteurs diesel sont un mélange complexe de centaines de substances chimiques, sous forme gazeuse ou particulaire. Les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le benzène, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés comptent parmi les émissions des moteurs diesel. Les particules dans le gaz d'échappement de diesel possèdent un noyau de carbone qui absorbe les composés organiques, les nitrates, les sulfates, les métaux et d'autres éléments traces.

Les moteurs diesel sont une importante source de pollution par les particules: ils génèrent jusqu'à 100 fois plus de particules que les moteurs à essence, particules dont la taille varie de 0,01 à 1,0 micromètre (μm) et qui sont donc suffisamment petites pour se déposer dans les tissus pulmonaires.

Les particules de moins de 0,1 μm sont appelées particules ultrafines: elles composent de 1 à 20 % de la masse des particules dans les gaz d'échappement des moteurs diesel et de 50 à 90 % du nombre total de particules présentes dans les gaz d'échappement de diesel. Les particules ultrafines peuvent pénétrer dans les poumons et la paroi des vaisseaux sanguins pour aboutir dans le sang et toucher d'autres systèmes de l'organisme, comme le système cardiovasculaire.

Une exposition aiguë ou à court terme aux gaz d'échappement de diesel peut avoir des effets immédiats sur la santé. Ces gaz peuvent irriter gravement les yeux, le nez et la gorge et causer des symptômes bronchiques et respiratoires. Ils peuvent également entraîner de la toux, des maux de tête, des étourdissements et de la nausée.

Une exposition chronique ou à long terme à ces gaz d'échappement peut accroître ou aggraver les réactions allergiques et causer de l'inflammation dans les poumons, ce qui peut aggraver des symptômes respiratoires chroniques et accroître la fréquence ou l'intensité des crises d'asthme.

Les aînés et les personnes atteintes, par exemple, d'emphysème, d'asthme et de maladies cardiaques ou pulmonaires chroniques sont particulièrement sensibles aux particules fines présentes dans les gaz d'échappement de diesel. De nombreuses études ont établi un lien entre des niveaux élevés de particules dans l'air et une hausse du nombre d'admissions à l'hôpital, de visites en salle d'urgence, de crises d'asthme et de décès prématurés chez les personnes souffrant de problèmes respiratoires.

Les enfants sont aussi plus vulnérables que les adultes en santé puisque leurs poumons et leur système respiratoire sont encore en développement: l'exposition aux particules fines pendant l'enfance peut accroître la fréquence des maladies infantiles et réduire la fonction pulmonaire des enfants.

La combustion partiellement incomplète du carburant Diesel dans la chambre de combustion entraîne la formation de différents polluants : le monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO et NO₂) regroupés sous l'appellation NO_x, des hydrocarbures imbrulés (HC) dont les composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des particules et des composés métalliques. Il est possible de trouver également des composés soufrés dans le cas d'une utilisation de gazole non désulfuré

Le moteur Diesel fonctionne en mélange pauvre, c'est à dire avec un excès d'air. Le milieu est globalement oxydant. Mais il ne faut pas oublier que la combustion, dans un moteur Diesel, peut s'effectuer dans un milieu hétérogène. En effet, il est possible de trouver, dans la chambre de combustion, des zones riches en carburant (au cœur du jet de carburant) et des zones plus pauvres lorsque l'on s'éloigne de celui-ci.

Ce phénomène tend à diminuer avec l'optimisation des moteurs et des systèmes d'injections, mais il reste existant. Cette hétérogénéité influe beaucoup sur la formation des polluants, notamment sur la formation des particules. Dans les zones où la quantité de carburant est plus importante que la quantité d'air par rapport à la stœchiométrie de la réaction carburant/air, des émissions de CO, HC et H₂ sont détectées. Une partie des HC s'oxyde partiellement en CO au lieu de CO₂. Quand la température est plus basse, les réactions d'oxydation des HC ne sont pas complètes, la formation de CO est alors contrôlée par la cinétique, quelle que soit la richesse du mélange.

Dans ces cas de faibles températures, certains HC ne sont pas oxydés et du CO et des HC se retrouvent à l'échappement. Le monoxyde de carbone est dangereux pour la santé car il se fixe sur l'hémoglobine et peut entraîner des troubles respiratoires, des effets asphyxiants,

des maux de tête et des troubles cardiaques. Les hydrocarbures peuvent causer le même type d'effet sur l'organisme et sont malodorants.

Les émissions polluantes dues au transport routier sont de plusieurs natures et leurs effets diffèrent. Ainsi le CO₂ (gaz carbonique) est-il un gaz à effet de serre, contribuant à ce titre au réchauffement climatique, mais sans effet sur la santé. D'autres polluants ont, eux, des conséquences sanitaires avérées, en particulier trois d'entre eux, très encadrés par la réglementation : l'ozone (O₃), les particules fines (PM₁₀ et PM_{2,5}) et le dioxyde d'azote (NO₂).

En région Centre, l'ozone est une préoccupation majeure, prise en compte dans les différents plans et schémas de protection de l'atmosphère, avec des actions portant sur la limitation des émissions de ses précurseurs (composés organiques volatils, oxydes d'azote...).

Les particules en suspension, notamment les plus fines d'entre elles, sont une priorité nationale et régionale, avec notamment un "Plan particules" visant à en limiter les émissions (dans tous les secteurs, et pas seulement l'automobile).

Le NO₂, en revanche, pose un problème récent, illustré par les dépassements de la valeur limite moyenne annuelle dans les agglomérations de Tours et Orléans. D'autres polluants sont également présents, en plus faibles quantités, dans les gaz d'échappement : benzène, hydrocarbures aromatiques polycycliques, monoxyde de carbone...

3. Les matériaux synthétiques.

Il a été démontré que les macroplastiques nuisent sur le plan physique aux récepteurs environnementaux à l'échelle individuelle et qu'ils ont le potentiel d'altérer l'intégrité de l'habitat. On a constaté que des organismes ingéraient des macroplastiques et qu'ils s'emmêlaient dans des macroplastiques, ce qui peut leur nuire directement et, dans de nombreux cas, entraîner leur mort.

Actuellement, il existe peu de publications scientifiques sur les effets des microplastiques sur la santé humaine. Puisque la pollution par les plastiques est de plus en plus importante dans l'environnement et que l'on a démontré la capacité de nuisance des macroplastiques sur les récepteurs environnementaux.

La pollution par les plastiques a été mise en évidence dans des milieux littoraux partout dans le monde. Par exemple, une étude a permis de trouver des macroplastiques sur chaque plage examinée d'une île en Polynésie française, et les plastiques y comptaient pour 20 % à 100 % de l'ensemble des détritiques (Connors 2017).

Habituellement, les granules pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire de déversements accidentels en milieu terrestre ou marin. Corcoran et coll. ont observé que les conditions météorologiques jouent un rôle dans l'accumulation de granules industriels, tout comme la présence de matière organique échouée dans laquelle les granules peuvent être coincées.

4. Les savons et les détergents

Même si elle est réalisée artisanalement, la fabrication du savon n'est pas sans impact sur l'être humain et la nature : bien qu'elle soit pratiquée depuis des millénaires, c'est déjà de la chimie ! L'emploi d'alcali n'est pas anodin. La lessive de soude est à éviter dans la mesure où elle émane d'un processus industriel polluant.

La fabrication du savon est gourmande en énergie. Pour accélérer la réaction, le mélange est chauffé et porté à ébullition parfois pendant plusieurs heures. Il est donc indispensable de mettre au point des méthodes avec un chauffage minimal ou même sans chauffage quitte à obtenir une réaction lente.

Pour les humains Il faut toujours veiller à ce que le savon obtenu ne soit pas trop corrosif, il faut donc l'utiliser avec précaution. Si le savon est gras, il n'y a pas de risque mais il lavera moins bien. - Pour la nature Le savon n'est pas un produit naturel, il est le résultat d'un processus chimique que l'on provoque.

Il existe une variété infinie de produits d'entretien. Pour évaluer leur impact réel sur l'environnement, il faudrait effectuer une analyse complète de leur cycle de vie : production, emballage, transport, utilisation, éliminations et recyclage.

Etablir l'impact environnement global d'un produit donné n'est pas aisé. On connaît davantage l'effet polluant des détergents après leur utilisation lorsque, rejetés dans les égouts, ils aboutissent, via les cours d'eau et l'infiltration, dans l'environnement.

Par ce qu'ils sont utilisés à grande échelle, les détergents sont en partie responsables de l'eutrophisation des rivières. Les composés phosphorés et azotés contenus dans les détergents se concentrent dans les rivières. Ces deux nutriments activent une croissance accrue des végétaux aquatiques (algues) qui envahissent tout l'espace aquatique. Lorsque les végétaux meurent, leur décomposition consomme l'oxygène du milieu aquatique. S'ajoute à cela la consommation d'oxygène due à la décomposition des tensio-actifs contenus dans les détergents. Les poissons et invertébrés ne trouvent plus suffisamment d'oxygène et meurent par asphyxie. Tout cet apport de matière organique continue néanmoins sa décomposition mais cette fois sans oxygène. C'est la fermentation en anaérobiose qui dégage de l'hydrogène sulfuré et cette odeur « d'œuf pourri ».

Lorsqu'ils ne sont pas traités entièrement en station d'épuration, les tensio-actifs contenus dans les détergents **affectent les défenses naturelles** de ces organismes (leur peau, leurs écailles, leur coquille, les parois des plantes ou des bactéries) contre les substances chimiques et les pathogènes.

5. Les pesticides et les engrais

Les engrais azotés constituent, avec les engrais phosphatés et potassiques, l'une des trois grandes familles d'engrais. Leur objectif est d'apporter à la plante des éléments nutritifs nécessaires à leur croissance et d'accroître ainsi le rendement des cultures. Les engrais peuvent être de nature organique (issue des effluents d'élevage) ou minérale (engrais de synthèse).

La consommation de produits phytosanitaires et d'engrais, notamment azotés, ne se limite toutefois pas aux usages agricoles. Les produits phytosanitaires sont également utilisés dans les jardins et potagers ainsi que sur les infrastructures linéaires. Les engrais sont consommés eux aussi dans les jardins et potagers. Ces types d'usages restent cependant minoritaires.

Dans le cas des engrais azotés, les externalités associées proviennent des différentes formes sous lesquelles l'azote contenu dans les engrais est libéré dans l'environnement : une description pertinente des flux en présence consiste donc à effectuer un bilan d'entrées et de sorties d'azote dans l'agriculture. Dans le cas des produits phytosanitaires, les externalités proviennent de la libération des substances actives contenues dans ces produits. Celles-ci sont constituées de molécules multiples et complexes, pour lesquelles il est difficile de décrire le bilan des éléments les constituant. Il faut donc s'en tenir aux tonnages de produits phytosanitaires utilisés en agriculture.

L'impact de l'utilisation d'engrais azotés sur le changement climatique tient à l'émission de protoxyde d'azote (N_2O), gaz à effet de serre. Les émissions agricoles de N_2O représentent près de 88 % des émissions nationales.

Dans son rapport d'expertise collective, l'Inserm (2013) note que « les études épidémiologiques ont permis d'identifier des relations entre la survenue de certaines maladies et l'exposition aux pesticides. Cependant, la synthèse des différentes études présente certaines difficultés car celles-ci ont été menées dans des contextes d'usages de pesticides très différents avec une qualité de mesure des effets de santé et de l'exposition très variable.

Des augmentations de risque significatives pour plusieurs pathologies ont été mises en évidence en lien avec l'exposition aux pesticides et/ou selon les catégories d'usages (insecticides, herbicides, fongicides) ou encore avec l'exposition à certaines familles

chimiques (organochlorés, organophosphorés, phénoxyherbicides...) et/ou à des substances actives spécifiques. Pour plusieurs de ces pathologies, les données épidémiologiques sont renforcées par des arguments ou hypothèses mécanistiques. »

Par ailleurs, un agriculteur sur six souffrirait d'effets indésirables liés à l'utilisation de substances chimiques²⁷. Une apparition plus fréquente de certains cancers²⁸ a notamment été constatée et l'exposition aux pesticides doublerait quasiment le risque de survenue de la maladie de Parkinson chez les agriculteurs.

Dans un premier temps, les pesticides sont retenus dans le sol, ce qui limite la contamination des eaux. Progressivement, les substances contenues dans ces produits vont se dégrader dans le sol. Cependant la rétention va évoluer dans le temps et peut créer des résidus liés, dont on ne connaît ni la nature chimique exacte, ni la capacité de libération ultérieure.

Chapitre III Risque chimique

Les bases de la chimie pour une approche de la
toxicologie

1. Bases de la chimie pour une approche de toxicologie

La contamination des écosystèmes par les aéropolluants provoque souvent de véritables bouleversements biocoenotiques aux conséquences parfois désastreuses pour l'agriculture et l'élevage, au plan sylvicole de façon générale par son impact catastrophique sur les écosystèmes forestiers, et aussi dans l'environnement de l'homme, surtout urbain pour l'hygiène publique.

1.1. Impact de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes forestiers et agroécosystèmes

1.1.1. Dioxyde de soufre (SO₂) :

Les dommages causés par les SO₂ aux arbres et de façons plus générales à l'ensemble des espèces de phanérogames se caractérisent en premier lieu par des lésions foliaires qui s'étendent entre les nervures, il s'agit d'altérations nécrotiques, souvent plus importantes au tour du pétiole, provoquées par l'accumulation de sulfites puis de sulfates dans le parenchyme foliaire.

Le SO₂ provoque des dommages souvent importants aux plantes cultivées dans les zones exposées en permanence à la pollution de l'air par ce composé. L'action physio toxicologique sur les plantes et autres organismes chlorophylliens résulte de la grande sensibilité du système photosynthétique des autotrophes à l'exposition de ce gaz selon la réaction : $\text{H}^+ + \text{chlorophylle a} \longrightarrow \text{Phaeophytine} + \text{Mg}^{2+}$

Le SO₂ provoque la destruction de la chlorophylle par attachement du Mg du noyau tétrapyrolique.

1.1.2. Action de l'ozone (O₃)

L'ozone est très toxique de façon générale pour les végétaux, ses effets se manifeste à de 20 ppb (v) dans l'air et il provoque à partir 100 ppb(v) le dépérissement de nouveaux végétaux ligneux arbustifs ou arborés. Chez les arbres à feuilles caduques, les dégâts de l'ozone se manifestent par l'apparition de petites taches nécrotiques grisâtres situées sur les cellules du parenchyme palissadique, à la face supérieure du limbe foliaire.

1.1.3. Action des PAN

Les peroxyacétylnitrates causent des lésions foliaires caractérisées par l'apparition d'une teinte argentée vitreuse ou métallique à la face intérieure du limbe foliaire d'arbres à feuilles

caduques qui apparaissent à partir de l'exposition à court terme à des concentrations aussi faibles que 10 ppb. Ces lésions affectent les cellules parenchymateuses et se traduisent surtout par des nécroses des cellules des parois stomatiques qu'induisent les PAN. Cet aspect luisant provient de la formation de vastes poches gazeuses. Chez beaucoup de familles d'angiospermes, l'exposition continue à des doses inférieures à 10 ppb inhibe la photosynthèse et on peut estimer qu'aucun arbre ne peut se développer normalement dans une atmosphère refermant en permanence plus d'une ppb de PAN.

1.1.4. Effet des NO_x

Parmi les oxydes d'azote, le seul qui présente une phytotoxicité est le NO₂, l'exposition de Solanacées à 0,5 ppm de ce dernier gaz inhibe la croissance des espèces exposées mais les lésions foliaires n'apparaissent qu'à des concentrations élevées, supérieures à 5 ppm donc peu représentatives des niveaux que l'on rencontre dans des atmosphères polluées.

L'exposition permanente de forêts naturelles à des mélanges de (ozone+ PAN+ NO_x) provoque une baisse significative de leur production primaire. Des dommages forestiers considérables ont pu être observés dans certaines régions du monde par suite de la pollution atmosphérique par des photo-oxydants.

1.1.5. Les pluies acides

Ce phénomène se caractérise par la présence dans les eaux de pluies d'acides forts. Les concentrations sont parfois très élevées avec conséquence des pH anormalement bas pouvant être inférieurs à 3 dans des cas extrêmes alors que dans les conditions naturelles de pH des pluies est voisin de la neutralité.

Les principales réactions qui conduisent à la formation d'acidité forte à partir des différents oxydants sont les suivantes.



Les pluies acides exercent un effet drastique sur la productivité primaire des écosystèmes terrestres, elles conduisent au dépérissement des forêts.

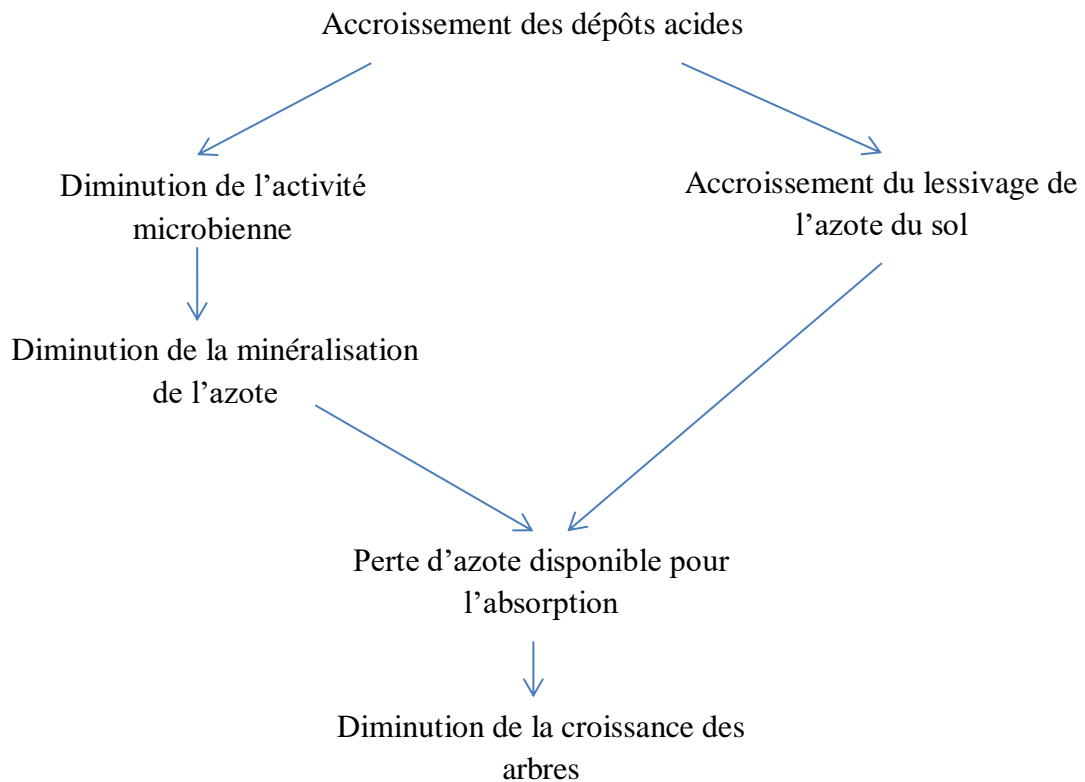


Figure III.1. Perturbation par les pluies acides du cycle de l'azote dans les sols forestiers

On constate que l'acidification produit de façon directe et indirecte une diminution de l'activité des bactéries édaphiques assurant la nitrification alors qu'elle accroît en même temps le lessivage de l'azote nitrique, voie ammoniacale, d'où un déficit en azote des sols forestiers acidifiés par les pluies acides.

Approche moléculaire de la toxicologie et de
l'écotoxicologie

1. Approche moléculaire de la toxicologie et de l'écotoxicologie

La pollution de la biosphère constitue une menace dont l'impact sur l'état de l'environnement s'accroît à une échelle de plus en plus étendue, voire globale. La connaissance scientifique des modalités de pollution de la biosphère, celle de ses effets, non seulement sur les êtres vivants isolés, mais sur les systèmes écologiques en tant que tels, est un préalable catégorique si l'on veut assurer la qualité et la pérennité des écosystèmes terrestres et aquatiques. Cela a conduit les scientifiques, dès la fin des années soixante, à développer une nouvelle discipline, l'écotoxicologie.

Prise au sens strict, l'écotoxicologie peut être définie comme la science dont l'objet est l'étude des polluants toxiques dans les divers écosystèmes continentaux et marins, même ceux les plus reculés et donc apparemment les moins marqués par l'action de l'homme.

Elle a pour objet de préciser:

- les modalités et mécanismes de la contamination des divers écosystèmes par les principales catégories de polluants toxiques ;
- leur circulation et leurs transformations biogéochimiques dans ces derniers ;
- leurs effets biocénétiques ainsi que les perturbations qu'ils induisent dans les processus écologiques fondamentaux en particulier dans ceux qui assurent la productivité biologique des écosystèmes et de la biosphère.

Parallèlement à l'écotoxicologie, la toxicologie de l'environnement étudie la toxicité des composés présents dans l'environnement envers l'homme et les animaux. Elle s'intéresse essentiellement aux modalités par lesquelles des polluants exercent une action toxique sur les organismes-cibles, principalement les mammifères, et aux mécanismes de cette action aux plans cellulaires et moléculaires.

Les effets des polluants sur les populations résultent de leur toxicité aiguë ou à long terme. Ils se manifesteront par une mort immédiate ou différée si la concentration atteinte dans l'environnement est assez élevée. La mortalité par intoxication aiguë ou subaiguë, même si elle ne constitue pas le plus important risque écotoxicologique, demeure néanmoins une cause non négligeable de régression pour divers peuplements végétaux ou animaux.

2. Toxicité des polluants chimiques sur les organismes marins

La durée de vie d'un composé xénobiotique chez un animal est déterminée par l'équilibre entre différents processus physiologique: l'absorption, le stockage, le métabolisme et l'élimination. Ceci peut conduire à des phénomènes de bioaccumulation et de persistance de composés chimiques dans les organismes. Pour les composés hydrophobes lipophiles, la distribution dans les différents organes s'effectue en fonction de la teneur en lipides des différents tissus.

2.1. Le transfert trophique des composés chimiques

Les composés chimiques dissous ou en suspension dans l'eau peuvent pénétrer les organismes animaux par les ouïes, la peau ou au travers du tractus gastro-intestinal. Les composés présents dans les sédiments peuvent être absorbés par contact dermique direct ou ingestion, ceux présents dans les plantes et les animaux des premiers niveaux trophiques sont généralement absorbés par ingestion.

Des composés chimiques insolubles dans l'eau peuvent se retrouver solubilisés dans la matière organique (colloïdes, particules, sédiments) en suspension dans l'eau. L'efficacité de l'absorption intestinale pour les composés toxiques lipophiles est supérieure à 50 % chez de nombreuses espèces aquatiques et montre que l'assimilation par la voie nutritionnelle est particulièrement importante

2.2. L'influence des propriétés physico-chimiques des composés toxiques sur la vitesse et l'importance de l'absorption

Les propriétés physicochimiques d'un composé xénobiotique telles que la lipophilie, l'hydrophilie, la présence de groupements acides ou basiques et le pKa, la taille de la molécule, vont influencer le phénomène d'absorption à partir du tractus gastro-intestinal. La diffusion passive étant le processus d'absorption majeur pour les composés non ionisés et les paires d'ions, la solubilité de ceux-ci dans l'eau et les lipides est primordiale. Les molécules hydrosolubles et légèrement liposolubles sont normalement le mieux absorbées, car leur solubilité dans l'eau augmente la surface d'échange avec les cellules intestinales et leur solubilité dans les lipides suffit à assurer la diffusion passive à travers les membranes des cellules intestinales jusqu'au sang.

2.3. La métabolisation des composés chimiques

Les voies métaboliques qui prennent en charge la biotransformation des composés xénobiotiques comprennent un grand nombre d'enzymes différentes qui agissent sur divers types de substrat. La plupart ont en commun la capacité de modifier la structure des composés xénobiotiques en les rendant à la fois moins toxiques et plus hydrosolubles ce qui leur permet d'être excrétés plus rapidement. Cependant, il est parfaitement acquis désormais que certains métabolites issus de cette biotransformation sont eux-mêmes plus réactifs et plus toxiques que le composé parent avant métabolisation. De nombreux composés chimiques toxiques et cancérigènes sont ainsi activés via le métabolisme. Ce type de métabolites réactifs se forme le plus souvent lors des réactions enzymatiques séquentielles participant aux phases d'activation, de détoxification et d'excrétion du xénobiotique.

- **La biotransformation des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et des PCB (polychlorobiphényles) par les animaux marins**

Les HAP s'accumulent chez les invertébrés marins mais, pas chez les poissons, car, chez ceux-ci ils sont métabolisés par le système enzymatique de détoxification MFO (Multi Fonction Oxydase system), plus précisément par les cytochromes P450 de la famille 1A qu'ils peuvent induire, et sont donc rapidement biotransformés. La plupart des études d'induction qui ont été menées sur des espèces aquatiques ont utilisé l'exposition par dissolution dans l'eau ou injection de l'agent inducteur et ont montré que les cytochromes P450 1A homologues de nombreuses espèces de poissons sont extrêmement sensibles à l'induction par les composés de la famille des HAP.

Les études au cours desquelles les composés de type HAP ont été administrés dans la nourriture ont montré en outre que les P450 1A intestinaux et hépatiques étaient inductibles par voie nutritionnelle. Cependant, la biotransformation des HAP par les cytochromes P450 peut conduire, via des métabolites réactifs, à la formation d'adduits par fixation covalente aux macromolécules biologiques cellulaires telles que l'ADN, l'ARN ou les protéines. Ceci peut constituer une première étape vers un processus de cancérogenèse.

Dans les écosystèmes marins, les HAP et les PCB sont biodisponibles pour les poissons et les invertébrés (mollusques notamment) non seulement à partir de l'eau et des matières en suspension dans l'eau mais également à partir du sédiment. Ainsi il a été établi

une forte corrélation chez le poisson : entre la teneur en HAP du sédiment et la concentration en composés aromatiques dans la bile, et, entre les teneurs en PCB, DDT et autres hydrocarbures chlorés du sédiment et leurs concentrations dans le foie et le contenu stomacal.

Les HAP s'accumulent chez les invertébrés marins mais, pas chez les poissons, car, chez ceux-ci ils sont métabolisés par le système enzymatique de détoxification MFO (multi Fonction Oxydase system), plus précisément par les cytochromes P450 de la famille 1A qu'ils peuvent induire, et sont donc rapidement biotransformés. La plupart des études d'induction qui ont été menées sur des espèces aquatiques ont utilisé l'exposition par dissolution dans l'eau ou injection de l'agent inducteur et ont montré que les cytochromes P4501A homologues de nombreuses espèces de poissons sont extrêmement sensibles à l'induction par les composés de la famille des HAP.

Les études au cours desquelles les composés de type HAP ont été administrés dans la nourriture ont montré en outre que les P4501A intestinaux et hépatiques étaient inductibles par voie nutritionnelle.

Parmi les composés hépatocancérogènes on peut citer l'aflatoxine, les dérivés nitroso et azo, les HAP et les amines aromatiques. La cancérogénicité de l'aflatoxine et de la diethylnitrosamine avait été démontrée chez le poisson dès les années 60.

Jusqu'au début des années 90 l'évaluation de la qualité d'un milieu se faisait uniquement par l'observation de paramètres en amont des effets toxiques d'une molécule sur la cible biologique finale (analyse chimique, tests d'écotoxicité).

Cette méthodologie est insuffisante pour évaluer la santé d'un milieu complexe, multiparamétrique, avec des pollutions mixtes sujettes à des phénomènes de synergie ou d'antagonisme. La recherche de symptômes, c'est à dire des effets biologiques en aval de l'impact de la molécule toxique sur la cible biologique, permet d'évaluer globalement la santé d'un milieu, d'établir un diagnostic précis, de rechercher les causes des pathologies et d'entreprendre éventuellement une action curative.

Le concept de biosurveillance (ou biomonitoring), qui repose sur l'étude de la réponse biologique des organismes aux polluants est en plein essor.

On s'accorde généralement pour donner toxicologie une origine grecque « toxicon, », désignant un arc et surtout les flèches empoisonnées dont certaines peuplades faisant usage pour tuer efficacement leurs ennemis.

Les définitions, les éléments de la relation dose-réponse, les bases de la toxicocinétique des substances toxiques, les principaux facteurs susceptibles de modifier la réponse toxicologique, et enfin, les outils de la toxicologie utile en santé environnementale, sont cités ci-dessous :

- Absorption : désigne la dose d'un toxique qui a subi une absorption systémique.
- Bio-indicateur : il sert à montrer ou à prédire un événement toxique chez un individu ou chez un animal et qui peut servir de paramètre commun de toxicité entre espèces.
- Dose : s'appliquant aux toxiques, désigne la quantité absolue de ces derniers à laquelle un organisme est exposé.
- Effet : modification biochimique, cellulaire ou physiologique découlant de l'exposition à une substance chimique.
- Electrophile : se dit d'une substance chimique qui réagit avec des molécules de l'organisme pourvues de sites riches en électrons disponibles pour les liaisons.
- Exposition : peut, avec l'expression « dose d'exposition », désigner la dose d'un toxique dans le sens anglo-saxon « intake ».
- Paramètre d'évaluation de la toxicité : elle correspond au « end point » pour les anglo-saxons.
- Réponse : nombre d'individus ou proportion d'une population présentant un effet donné à la suite d'une exposition à une substance chimique.
- Toxicité : caractère des substances chimiques qui, au contact ou après pénétration dans un organisme, ont la propriété de causer un dysfonctionnement à l'échelle moléculaire, cellulaire ou organique.
- Toxicocinétique : étude du devenir du toxique dans l'organisme.
- Toxicodynamie : étude du mécanisme d'interaction entre un toxique et une cible moléculaire ou cellulaire à l'origine de la toxicité de cette substance.
- Toxique : utilisé substantivement, ce mot désigne une substance chimique toxique.

3. Ecotoxicologie

L'écotoxicologie se définit de façon concise comme étant la science qui traite de l'impact des composés chimiques sur les écosystèmes. Cette science, qu'intègre la chimie, la toxicologie et l'écologie, a fait ses premiers pas il y a un peu plus de trente ans lorsque le professeur René Truhaut a défini cette nouvelle discipline comme une branche de la toxicologie concernée par l'étude des effets toxiques causés par les polluants sur les constituants des écosystèmes.

C'est effectivement au cours des années 1970 et au début des années 1980 que les concepts et les méthodes propres à l'écotoxicologie se sont peu à peu développés, donnant lieu à la publication de plusieurs ouvrages qui cherchaient de plus en plus à intégrer les différents savoirs disciplinaires en une approche fonctionnelle portant à la fois sur l'effet des contaminants sur les écosystèmes et sur le rôle des écosystèmes eux-mêmes dans le devenir des contaminants.

Parmi les tout nouveaux défis de l'écotoxicologie, nous abordons brièvement le développement de la génomique fonctionnelle et de l'approche écosystémique ainsi que la toute nouvelle problématique environnementale posée par les nanoparticules industrielles. L'avenir de l'écotoxicologie aquatique passe nécessairement par : (1) l'obtention de données de terrain et de laboratoire d'excellente qualité; (2) une compréhension approfondie des mécanismes de toxicité aux niveaux moléculaire et cellulaire; (3) le développement de modèles théoriques et empiriques qui intègrent mieux la réalité physiologique et écologique; (4) le développement d'indicateurs écosystémiques capables de fournir une image globale de la qualité d'un environnement aquatique, quelle que soit sa complexité inhérente.

Comme déjà mentionné, l'approche écotoxicologique est née en réaction à la découverte de la contamination ubiquiste de l'environnement par des contaminants organiques persistants. Par conséquent, les concepts de base en écotoxicologie se sont développés dans un contexte de composés organiques xénobiotiques. Pour un contaminant de ce type, on se sert normalement de trois critères pour évaluer son danger potentiel : sa persistance dans le milieu récepteur, sa bioaccumulation chez les organismes vivants, et sa toxicité inhérente (PBT). Cette approche s'est avérée utile pour identifier les contaminants problématiques, surtout lorsqu'incorporée dans les protocoles d'évaluation de risques écologiques (US EPA, 1998). Cependant, son application

Risque chimique

aux composés inorganiques (ex. : les métaux) s'est heurtée à une réalité chimique toute différente. En effet, les contaminants organiques et inorganiques se distinguent nettement sur plusieurs plans (Tableau 1).

Tableau III. 1. comparaison – métaux versus contaminants organiques synthétiques

Caractéristique	Contaminants organiques de synthèse	Métaux
Origine	anthropique, sauf pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques; bruit de fond → 0	géogénique (naturellement présents); bruit de fond variable
Devenir	sujets à divers processus de dégradation (hydrolyse, photolyse, biodégradation); demi-vies environnementales utiles; composé original → dérivé (changements irréversibles) bioamplification commune	pas sujets à des processus de dégradation; infiniment persistant, demi-vies environnementales sans signification; changements de spéciation (réversibles) bioamplification rare (exception = méthyl Hg)
Interactions avec des cellules vivantes	prise en charge se produisant normalement par diffusion à travers une barrière bilipidique; effets narcotiques communs et toxicité des métabolites	prise en charge se produit normalement par transport facilité; toxicité spécifique au métal
Fonction biologique	aucune; mécanismes complexes de défense contre la bioaccumulation des composés toxiques	souvent biologiquement essentiel; bioaccumulation un phénomène naturel

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le contexte général de l'histoire et du fonctionnement de la planète, la connaissance des cycles biogéochimiques des éléments chimiques et de leur interconnexion apparaît incontournable, d'une part au regard de la grande rubrique de « l'Économie de la nature » et d'autre part de la gestion des biens et services écosystémiques qu'il s'agit de régir dans les meilleures conditions.

La biosphère en particulier ne vit que parce qu'il existe une circulation permanente des différents éléments entre celle-ci et les autres enveloppes terrestres. La connaissance de ces cycles est en outre d'une importance capitale, car à notre époque l'action de l'homme sur l'environnement pèse de plus en plus lourdement sur ces équilibres, allant jusqu'à modifier les flux et les stocks (réservoirs) habituels de nombreux éléments et ce, jusqu'à provoquer des dysfonctionnements avec modification des systèmes écologiques, qui peuvent être dans certains cas irréversibles.

Tous ces changements sont préjudiciables à l'évolution prochaine de l'humanité, comme on peut s'en rendre compte à notre époque à travers l'éclosion de véritables alertes, tels par exemple l'accroissement des gaz à effet de serre, l'enrichissement des eaux et des terres cultivées en certains éléments (eutrophisation), les dépérissements forestiers associés aux « pluies acides », sans oublier les différents problèmes de pollutions et contaminations (métaux ou xénobiotiques).

L'eutrophisation, par exemple, conséquence d'une fertilisation excessive à l'échelle du paysage, réduit la diversité du couvert végétal à l'échelle des parcelles et des paysages. Une fois identifiés les compartiments, les flux et les mécanismes concernés par la question posée, des indicateurs adéquats de leurs tailles et intensités respectives doivent être identifiés et mesurés.

Deux approches devraient être utilisées pour évaluer les services ou les problèmes liés aux cycles biogéochimiques. À l'échelle globale, l'estimation des pools et des flux de nutriments, doit être faite en utilisant les statistiques et modèles couramment utilisés. À des échelles locales, l'état des structures tampons sera utilisé comme indicateur de la santé et de l'efficacité du recyclage des nutriments.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] PÉDRO, Georges. Cycles biogéochimiques et systèmes continentaux. EDP sciences, 2007.
- [2] BENNETT, Elena M., CARPENTER, Stephen R., et CARACO, Nina F. Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: a global perspective: increasing accumulation of phosphorus in soil threatens rivers, lakes, and coastal oceans with eutrophication. *Biosciences*, 2001, vol. 51, no 3, p. 227-234.
- [3] BRUAND, Ary et COQUET, Yves. Les sols et le cycle de l'eau. 2005.
- [4] BRUGGEMAN, W. A., OPPERHUIZEN, A., WIJBENGA, A., et al. Bioaccumulation of super-lipophilic chemicals in fish. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1984, vol. 7, no 3, p. 173-189.
- [5] BUTLER, Gordon Cecil (ed.). Principles of ecotoxicology. Chichester, United Kingdom: Wiley, 1978.
- [6] CAMPBELL, Peter GC, KRAEMER, Lisa D., GIGUÈRE, Anik, et al. Subcellular distribution of cadmium and nickel in chronically exposed wild fish: inferences regarding metal detoxification strategies and implications for setting water quality guidelines for dissolved metals. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2008, vol. 14, no 2, p. 290-316.
- [7] CHEN, Hongzhe, WANG, Sumin, GUO, Huige, et al. Study of marine debris around a tourist city in East China: Implication for waste management. *Science of the total environment*, 2019, vol. 676, p. 278-289.
- [8] CORCORAN, Patricia L., NORRIS, Todd, CECCANESE, Trevor, et al. Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environmental Pollution*, 2015, vol. 204, p. 17-25.
- [9] RAMADE, François. Éléments d'écologie-7e éd.-Écologie appliquée. Dunod, 2012.
- [10] HORN, Dorothy, MILLER, Michaela, ANDERSON, Sean, et al. Microplastics are ubiquitous on California beaches and enter the coastal food web through consumption by Pacific mole crabs. *Marine pollution bulletin*, 2019, vol. 139, p. 231-237.
- [11] MILLER, J. A. Ultimate chemical carcinogens as reactive mutagenic electrophiles. *Origins of human cancer*, 1977, p. 605-627.
- [12] MORIARTY, F. Ecotoxicology. The Study of Pollutants in Ecosystems. 1991.
- [13] NIIMI, A. J. Biological half-lives of chlorinated diphenyl ethers in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Aquatic toxicology*, 1986, vol. 9, no 2-3, p. 105-116.
- [14] RAMADE, François. Précis d'écotoxicologie. Masson, 1992.

Références bibliographiques

- [15] RYAN, Peter G. Entanglement of birds in plastics and other synthetic materials. *Marine pollution bulletin*, 2018, vol. 135, p. 159-164.
- [16] LUYSSAERT, Sebastiaan, SCHULZE, E.-Detlef, BÖRNER, Annett, et al. Old-growth forests as global carbon sinks. *Nature*, 2008, vol. 455, no 7210, p. 213-215.
- [17] SMIL, Vaclav. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual review of energy and the environment*, 2000, vol. 25, no 1, p. 53-88.
- [18] BRASSEUR, Guy P., ARTAXO, Paulo, BARRIE, Leonard A., et al. An integrated view of the causes and impacts of atmospheric changes. In: *Atmospheric Chemistry in a Changing World*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. p. 207-230.
- [19] STEGEMAN, John J., SKOPEK, Thomas R., et THILLY, William G. Bioactivation of polynuclear aromatic hydrocarbons to cytotoxic and mutagenic products by marine fish. In: *Symposium: carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in the marine environment*. US Environ. Protection Agency Rep. 1982. p. 9-82.
- [20] TANABE, Shinsuke, NAKAGAWA, Yasuo, et TATSUKAWA, Ryo. Absorption efficiency and biological half-life of individual chlorobiphenyls in rats treated with Kanechlor products. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1981, vol. 45, no 3, p. 717-726.
- [21] TRUHAUT, René. *Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 1977, vol. 1, no 2, p. 151-173.
- [22] VANVELD, P. A. Absorption and metabolism of dietary xenobiotics by the intestine of fish. *Reviews in Aquatic Sciences*, 1990, vol. 2, no 2, p. 185-203.
- [23] GÉRIN, Michel, GOSSELIN, Pierre, CORDIER, Sylvaine, et al. *Environnement et santé publique: Fondements et pratiques*. Édisem/Tec & Doc, 2003.