



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

UR AFPA, USC INRA 340

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Sciences Agronomiques

Abdourahamane TANKARI DAN-BADJO

**Modalités de contamination du ray-grass par les éléments du groupe platine
et les hydrocarbures aromatiques polycycliques à proximité des voies
routières**

Soutenue publiquement le 31 janvier 2007 devant le jury constitué de :

C. Feidt, Maître de Conférences HDR, ENSAIA-INPL, Nancy	Co-Directeur de thèse
J.P. Garrec, Directeur de Recherches, INRA, Nancy	Rapporteur
F. Laurent, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy	Président
E. Lichtfouse, Chargé de Recherches HDR, INRA	Rapporteur
S. Lucas, Ingénieur, LDP, Lagor	Examineur
G. Rychen, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy	Directeur de thèse
G. Yazi, Professeur, UAM, Niamey (Niger)	Examineur

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

UR AFPA, USC INRA 340

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Sciences Agronomiques

Abdourahamane TANKARI DAN-BADJO

**Modalités de contamination du ray-grass par les éléments du groupe platine
et les hydrocarbures aromatiques polycycliques à proximité des voies
routières**

Soutenue publiquement le 31 janvier 2007 devant le jury constitué de :

C. Feidt, Maître de Conférences HDR, ENSAIA-INPL, Nancy	Co-Directeur de thèse
J.P. Garrec, Directeur de Recherches, INRA, Nancy	Rapporteur
F. Laurent, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy	Président
E. Lichtfouse, Chargé de Recherches HDR, INRA	Rapporteur
S. Lucas, Ingénieur, LDP, Lagor	Examineur
G. Rychen, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy	Directeur de thèse
G. Yazi, Professeur, UAM, Niamey (Niger)	Examineur

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur François Laurent, Directeur de l'Unité de Recherche Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux (UR AFPA), qui m'a fait l'honneur de m'accueillir dans son laboratoire, pour sa disponibilité et pour avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur Guido Rychen, Monsieur Cyril Feidt Maître de Conférences HDR et Madame Cécile Crépineau Maître de Conférences, qui ont dirigé mon DEA et ma thèse pendant ces quatre années. Je suis particulièrement reconnaissant pour le temps, la patience et l'attention qu'ils m'ont accordée pour la réalisation de ce travail. Leurs conseils, leurs remarques et leurs critiques m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie Monsieur Jean Pierre Garrec, Directeur du laboratoire de pollution atmosphérique de Nancy, d'avoir accepté de juger ce travail et pour m'avoir conseillé à plusieurs reprises.

Mes remerciements vont à Monsieur Eric Lichtfouse, Chargé de Recherche HDR à INRA, pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'à Monsieur Sylvain Lucas pour avoir accepté de l'examiner.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Guéro Yazi, Doyen de la faculté d'agronomie de l'université Abdou Moumouni Dioffo de Niamey pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en faisant le déplacement jusqu'à Nancy pour l'examiner.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'UR AFPA et plus particulièrement :

- Mesdames Claire Soligot et Antoinette Dziurla pour leur collaboration et leur aide lors de la mise au point des méthodes analytiques
- Monsieur Stefan Jurjanz, Maître de Conférences, pour ses conseils lors des traitements statistiques des données
- Messieurs François Dugny, Hervé Toussaint, Adrian Costera, pour leur assistance lors des expérimentations effectuées au Domaine Expérimental de la Bouzule.

J'associe à ces remerciements M^{elle} Rakiatou Houla Sanda, Docteur en Pharmacie, Madame Gao Aminatou, Conseillère à l'Ambassade du Niger à Paris, Mesdames Catherine Larrière, Nicole Cirrencien, M^{elle} Sonia Rigot, M^{elle} Angélique Lazarigues, Messieurs David Lapole,

Florian, Brice Walambou, Grandjean, Lincks et tous les amis, qui directement ou indirectement, ont su m'apporter leur aide.

Enfin, je remercie mes parents, ma femme et mon fils pour leur soutien quotidien.

Résumé

Les éléments du groupe platine (PGE) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des polluants toxiques issus des émissions routières notamment. Suite à leurs dépôts sur les végétaux et le sol, le fourrage devient une voie d'exposition potentielle du ruminant laitier à ces contaminants. Dans ce travail, les modalités de dépôts de PGE et de HAP sur le fourrage ont été étudiées à partir d'un bioaccumulateur végétal (ray-grass). Les cinétiques du dépôt de PGE et de HAP sur les plants de ray-grass exposé en bordure d'autoroute ont montré que l'essentiel de la contamination s'effectue durant les premières semaines d'exposition. Le transfert de ces plants d'une zone contaminée (autoroute) vers une zone isolée de toute source de contamination n'a pas entraîné une baisse significative de concentrations (excepté le Rh) suggérant une fixation durable de ces contaminants sur le ray-grass. Les travaux sur l'influence des conditions du trafic sur la contamination en PGE et en HAP du ray-grass ont montré un faible impact de l'autoroute sur la contamination du ray-grass par comparaison avec les niveaux de contamination observés sur une route nationale, suggérant que le dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass est beaucoup plus lié aux propriétés de leurs émissions par les véhicules que par le nombre de véhicules. L'étude de la spatialisation des niveaux d'exposition du fourrage en PGE et en HAP réalisée à l'échelle d'une parcelle fourragère a révélé une diminution significative des concentrations en Pd, en Rh et en HAP du ray-grass avec l'éloignement de la source d'émission (route nationale). Les teneurs maximales sont observées le plus près de la route atteignant, 26 ng/g MS et 260 ng/g MS respectivement pour le Pd et les HAP.

Mots clés: PGE, HAP, trafic routier, cinétique, dépôts, spatialisation, modalités.

Sommaire

Remerciements	2
Résumé	4
Sommaire	5
Liste des illustrations	10
Liste de publications	13
Liste des abréviations	14
Introduction générale	15

1^{ère} partie : Synthèse bibliographique

<u>Chapitre 1</u> : Présentation générale des PGE et HAP	17
1. Les éléments du groupe Platine (PGE)	17
1.1. Définition et propriétés physicochimiques	17
1.2. Sources et formes d'émission	19
1.3. Evolution des concentrations dans l'environnement	23
1.4. Risques pour la chaîne alimentaire	24
2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	26
2.1. Définition et structure des HAP	26
2.2. Origine des émissions de HAP	27
2.3. Propriétés physicochimiques	29
2.4. Risques pour la chaîne alimentaire	30

<u>Chapitre 2</u> : Contamination des végétaux par les PGE et HAP et méthodes d'évaluation	34
1. Les principales voies de contamination des végétaux	34
1.1. La voie atmosphérique (voie aérienne)	34
1.1.1. Devenir et évaluation des teneurs en PGE et HAP dans les végétaux	35
1.2. La voie tellurique (sol)	37
1.2.1. Devenir et évaluation des teneurs en PGE et HAP dans les sols	38
2. Les facteurs influençant la contamination des végétaux	44
2.1. Les facteurs abiotiques	45
2.1.1. Les facteurs climatiques	45

2.1.1.1. Le vent	45
2.1.1.2. Les précipitations et l'humidité	45
2.1.1.3. La température et la lumière	46
2.1.2. Les facteurs édaphiques : la texture et la structure du sol	47
2.1.3. L'intensité du trafic	47
2.1.4. La topographie du site	47
2.1 5. La distance à la route	48
2.1 6. La durée d'exposition	48
2.1 7 Les propriétés physicochimiques	49
2.2. Les facteurs liés au végétal	49
3. Les méthodes d'évaluation de la contamination des végétaux	51
3.1. La bio-indication végétale	51
3.1.1. Définition et principes de la bio-indication végétale	51
3.1.2. Les différents concepts de la bio-indication végétale	52
3.2. Système d'information géographique (SIG)	53
3.2.1. Définition	53
Conclusion de la synthèse bibliographique	55

Deuxième partie : Etudes expérimentales

<u>Chapitre 3 : Cinétique de dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass exposé en bordure d'autoroute</u>	56
1. Introduction	56
2. Matériel et Méthodes	57
2.1 Culture du ray-grass	57
2.2. Caractéristiques de sites d'étude	58
2.3. Exposition de pots de ray-grass sur site	58
2.4. Mesures des paramètres du milieu	58
2.5. Préparation des échantillons et dosage de PGE et HAP	59
2.5.1. Extraction et analyse de PGE	59
2.5.2 Extraction et analyse de HAP	59
2.6. Exploitation statistique	62
3. Résultats	62

3.1. Paramètres du milieu	62
3.2. Cinétique du dépôt de Pt, Pd et Rh sur le ray-grass	63
3.2.1. Les concentrations en Pt, Rh et Pd en fonction de la durée d'exposition	63
3.2.2. Le Profil en PGE	64
3.3. Cinétique du dépôt de HAP sur le ray-grass	66
3.3.1. Les concentrations totales en fonction de la durée d'exposition	66
3.3.2. Les profils en HAP du ray-grass	67
4. Discussion	68
4.1. Une saturation rapide du Ray-grass	68
4.2. Une accumulation différentielle de contaminants	68
4.3. Une fixation durable de PGE et HAP sur le ray-grass	69
5. Conclusions	70

Chapitre 4 : Influence des conditions du trafic routier sur la contamination du ray-grass en PGE et en HAP

1. Introduction	71
2. Matériel et méthodes	71
2.1. Culture de bioaccumulateurs (modèle ray-grass)	71
2.2. Choix des sites d'exposition	71
2.2.1. Le site autoroutier (A 31)	72
2.2.2. Le site route nationale 74 (RN 74)	72
2.2.3. Le site témoin extérieur : la pâture isolée de la Bouzule (commune de Champenoux)	72
2.2.4. Le site témoin intérieur : la serre de l'ENSAIA	72
2.3. Disposition des pots sur les sites	74
2.4. Préparation des échantillons et dosage de PGE et HAP	75
2.5. Exploitation statistique	75
3. Résultats	76
3.1. Les PGE	76
3.1.1. Les concentrations en Pt, Pd et Rh du ray-grass en fonction de la densité du trafic	76
3.1. 2. Le profil en PGE en fonction des sites d'exposition	77
3.2. Les HAP	78

3.2.1. Les concentrations totales en HAP dans l'herbe en fonction de la densité du trafic	78
3.2.2. Les profils en HAP du ray-grass en fonction de la densité du trafic	79
4. Discussion	81
4.1. Une augmentation des concentrations en PGE et en HAP à proximité des voies routières	81
4.2. Une différence de profils en PGE et en HAP selon les sites d'exposition	81
4.3. Une contamination en PGE et HAP du ray-grass plutôt influencée par la conduite routière	82
5. Conclusions	83

Chapitre 5 : Spatialisation du niveau de contamination du ray-grass en PGE et en HAP à l'échelle d'une exploitation agricole

1. Introduction	84
2. Matériel et méthode	84
2.1. Culture de bioaccumulateurs (modèle ray-grass)	84
2.2. Choix de la parcelle fourragère	84
2.3. Mise en place des bioaccumulateurs	86
2.4 Localisation par GPS des positions de pots sur la parcelle	86
2.5. Préparation et dosage des échantillons	86
2.6 Exploitation des résultats	86
2.6. 1. Exploitation statistique	86
2.6.2. Utilisation du logiciel Sig MaPinfo	86
3. Résultats	88
3.1. Les PGE	88
3.1.1. Evolution des concentrations et du profil en PGE du ray-grass en fonction de la distance à la route	88
3.1.2. Evolution des concentrations en PGE du ray-grass selon le côté de la route (nord ou sud)	90
3.2. Les HAP	91
3.2.1. Evolution des concentrations totales et du profil en HAP du ray-grass en fonction de la distance à la route	91
3.3.3. Cartographie du niveau d'exposition en PGE et HAP du ray-grass	93

4. Discussion	95
5. Conclusions	96

Troisième partie : Discussion générale

<u>Chapitre 6 : Discussion générale</u>	97
1 Introduction	97
2 Une contamination omniprésente à proximité des voies routières	98
3 Rôle des catalyseurs automobiles dans la contamination du fourrage en PGE	101
4 La place de l’herbe dans l’exposition du ruminant	102
5. Pertinence et limite des méthodes utilisées	105
5.1. La bioindication végétale active	105
5.2. Les méthodes analytiques	106
Conclusions générales et perspectives	108
Références bibliographiques	110

Liste des illustrations

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques de Pt, Pd et Rh

Tableau 2 : Demande européenne du Pt en fonction de secteurs utilisateurs de 1992 à 2002 (en kg)

Tableau 3: Demande européenne du Pd en fonction de secteurs utilisateurs de 1992 à 2002 (en kg)

Tableau 4 : Evolution des émissions de HAP dans l'air en France par secteur de 1990 à 2005 (Source CITEPA/CORALIE, Février 2006)

Tableau 5: Propriétés physicochimiques des 16 HAP de la liste US-EPA

Tableau 6 : Pouvoirs cancérigène et mutagène de 32 HAP d'après IARC (1986)

Tableau 7 : Concentrations en PGE et HAP dans les végétaux

Tableau 8 : Concentrations en PGE dans les sols

Tableau 9 : Programme de gradient d'élution (HPLC)

Tableau 10 : Détection fluorimétrique

Tableau 11 : Variation de la densité du trafic, de la température et des précipitations en fonction de la durée d'exposition à l'autoroute (J8 à J90) et à la Bouzule (S1 à S5)

Tableau 12 : Concentrations moyennes $\pm$ écart types (ng/g MS) en Pt, Pd et Rh du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition (n=4).

Tableau 13 : Concentrations des différents HAP détectés dans le ray-grass en ng HAP/g de MS et % en fonction de la densité du trafic

Tableau 14 : Effet des différents paramètres étudiés sur les concentrations en PGE

Tableau 15: Distribution de PGE (en ng/g et en %) dans le ray-grass en fonction de la distance à la route

Tableau 16 : Effet des différents paramètres étudiés sur les concentrations totales en HAP du ray-grass

Tableau 17 : Variation de concentrations en Pd et en HAP du ray-grass selon la distance à la route (par rapport au bruit de fond)

Tableau 18 : Répartition de HAP dans les matrices végétales en fonction du site de prélèvement

Tableau 19 : Comparaison des étendues des facteurs de contamination du ray-grass entre PGE (Pt, Pd, Rh) et métaux lourds (Pb, Zn, Cd)

Tableau 20 : Niveaux de contamination en HAP et en PGE de l'herbe à proximité de voies routières (en ng/g MS)

Tableau 21 : Niveaux de contamination en PGE et en HAP du sol à proximité de voies routières (en ng/g MS)

Tableau 22 : Quantités moyennes journalières de Pd et de HAP ingérés par une vache *via* le sol et *via* l'herbe contaminés

Liste des figures

Figure 1 : Principaux secteurs utilisateurs de PGE en 2000 (Jhonson Matthey, 2001)

Figure 2 : Structure chimique des 16 HAP listés à l'US-EPA

Figure 3 : Principaux secteurs émetteurs de HAP en France (Citepa, 2004)

Figure 4 : Cinétique d'évolution de concentrations de Pd, Rh et Pt du ray-grass exposé à l'autoroute (J0 à J90) et à la pâture isolée (S1 à S5)

Figure 5 : Cinétique d'évolution de concentrations totales en HAP du ray-grass exposé à l'autoroute (J0 à J90) et à la pâture isolée (S1 à S5)

Figure 6 : Profils de HAP en fonction de leur poids moléculaire

Figure 7 : Concentrations moyennes en Pd et Rh du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition

Figure 8 : Concentrations totales moyennes de HAP du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition

Figure 9 : Variation des concentrations en Pd, Rh et Pt du ray-grass en fonction de la distance à la route.

Figure 10 : Comparaison des concentrations en Pd, Rh et Pt du ray-grass selon le côté de la route et la distance à la route

Figure 11 : Evolution des concentrations moyennes totales en HAP du ray-grass en fonction de la distance à la route

Figure 12 : Evolution des concentrations en HAP lourds du ray-grass (en % et ng/g MS) en fonction de la distance à la route

Liste des schémas

Schéma 1 : Principaux facteurs influençant la contamination des végétaux

Schéma 2 : Méthode d'extraction des HAP de l'herbe (Dugay *et al.*, 2002) modifiée

Schéma 3 : Disposition des pots de ray-grass à proximité des voies routières A31 et RN 74

Schéma 4 : Profil de la parcelle fourragère de part et d'autre de la RN 74

Liste des cartes

Carte 1 : Localisation des sites d'étude (A 31 et RN 74) (Source Mappy)

Carte 2 : Localisation de bioaccumulateurs sur la parcelle fourragère

Carte 3 : Répartition de concentrations moyennes en Pd du ray-grass sur la parcelle fourragère

Carte 4 : Répartition de concentrations totales en HAP du ray-grass sur la parcelle fourragère

Liste des photos

Photo 1 : Culture du ray-grass au phytotron

Photo 2 : Site autoroutier A31

Photo 3 : Pots de ray-grass exposés dans la serre

Photo 4 : RN 74 Sud

Photo 5 : RN 74 Nord

Publications et communications 2003 – 2006

Publications

2006 : Tankari Dan-Badjo A., Ducoulombier-Crepineau C., Soligot C., Feidt C. and Rychen G., Deposit kinetics of PGE and PAHs on ryegrass exposed to vehicular traffic. Article accepté avec modifications le 15 décembre 2005 par Agronomy for Sustainable Development

2004 : Crépineau-Ducoulombier C., Tankari Dan-Badjo. A. and Rychen G., PAH contamination of the grass *Lolium perenne* exposed to vehicular traffic. Agronomie 24: 503 – 506.

Communications avec actes et comité de lecture

2005 : Ducoulombier-Crépineau C., Tankari -Dan Badjo, A., Feidt C. and Rychen G., In situ contamination kinetic of *lolium perenne* by polycyclic aromatic hydrocarbons. Congrès DIOXIN 2005 du 22 au 26 août, Toronto, Ontario.

2003 : Crépineau C., Tankari Dan-Badjo A., Feidt C., Rychen G., Study of fodder contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of roads using the biomonitoring method with *Lolium perenne*. 4th European Meeting on Environmental Chemistry, CD-Rom, 10-13 décembre, Plymouth, Grande Bretagne.

Autres communications

2006 : Tankari Dan-Badjo A., Crépineau-Ducoulombier C., Feidt C. and Rychen G., Influence des conditions du trafic sur la contamination du ray-grass en éléments du groupe de platine (PGE). Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E Nancy, 26 janvier, ISBN 2-9518564-4-X, 342 – 348.

2005 : Tankari Dan-Badjo. A., Crépineau-Ducoulombier C., Feidt C. and Rychen G., Cinétique de contamination du ray-grass en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et en éléments du groupe du platine (PGE) en bordure d'autoroute. Séminaire de l'école doctorale RP2E, Nancy, 13 janvier, ISBN 2-9518564-3-1, 363 – 369.

Liste des abréviations

A31 : Autoroute 31
ADEME : Agence De l'Energie pour la Maîtrise de l'Environnement
Cd: Cadmium
CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CO : Monoxyde de Carbone
CO₂ : Dioxyde de Carbone
COV : Composés Organiques Volatils
CO_x : oxydes de carbone
DDE : Direction Départementale de l'Equipeement
ENSAIA : Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
EPLD : Etablissement Public des Laboratoires Départementaux
FiP : Facteur de Pollution
HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HC : Hydrocarbures
IARC : Agence Internationale de Recherche contre le Cancer
INPL : Institut National Polytechnique de Lorraine
INRA : Institut National de Recherche Agronomique
Ir: Iridium
Koa : Coefficient de partage octanol/air
Kow : Coefficient de partage octanol/eau
LDP : Laboratoire Des Pyrénées
MS : Matière Sèche
nd : non détecté
NO_x : Oxydes d'azotes
O₃ : Ozone
OCDE: Organisation de Coopération et de Développement Economiques
Os: Osmium
Pb: Plomb
PGE : Eléments du Groupe Platine
Pd : Palladium
POP: Polluants Organiques Persistants
Pt : Platine
Rh : Rhodium
RN 74 : Route Nationale 74
Ru : Ruthénium
SFSP : Société Française de Santé Publique
SIG : Systèmes d'Informations Géographiques
TEF : Facteur d'équivalent toxique
UAM : Université Abdou Moumouni
US – EPA: Agence Américaine de la Protection de l'Environnement
WHO : Organisation Mondiale de la Santé
Zn: Zinc

Introduction générale

Introduction générale

La pollution atmosphérique reste une préoccupation majeure dans beaucoup de villes européennes. Aujourd'hui, le transport est considéré comme la source la plus importante de pollution dans les centres urbains. La croissance rapide du trafic de véhicules particuliers et du kilométrage moyen par véhicule va masquer la diminution de taux d'émission des oxydes de carbone (COx), des hydrocarbures (HC) et des oxydes d'azotes (NOx) obtenue grâce à l'introduction des convertisseurs catalytiques et à l'utilisation de carburants moins polluants (Colville *et al.*, 2001). Nous assistons cependant à l'apparition et à l'émergence d'autres polluants : les éléments du groupe platine (PGE) en sont un exemple. Ces polluants métalliques proviennent de l'abrasion et de la détérioration du revêtement des pots catalytiques des véhicules, et sont principalement le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) (Ravindra *et al.*, 2004). Les PGE peuvent avoir des effets délétères (mutagènes et cancérogènes) sur la santé de la population par contact, par inhalation ou par la consommation de produits contaminés (WHO, 1991 ; Gebel *et al.*, 1997). Les micropolluants organiques notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont également une composante essentielle des émissions routières. Les HAP sont des molécules persistantes produites lors de la combustion incomplète de matières organiques à haute température et ont des effets potentiellement mutagènes (Shabad *et al.*, 1980 ; Moll, 1995).

L'augmentation des émissions de PGE et de HAP pose la question de leur accumulation potentielle dans les matrices environnementales. Ainsi, les PGE et les HAP se déposent le long des chaussées, sur des surfaces de végétation et de sol à proximité des voies routières, dans les fleuves et les cours d'eau directement ou par écoulement. De ce fait les herbivores peuvent être exposés à cette végétation potentiellement contaminée. Les PGE (Crépineau *et al.*, 2005) et les HAP (Grova *et al.*, 2000) pourraient ainsi être transférés dans la chaîne alimentaire vers des humains par l'intermédiaire des produits laitiers.

L'originalité de notre travail de thèse réside dans le suivi en simultané de la contamination en PGE et en HAP du fourrage. Il vise à comprendre les modalités de dépôt de ces polluants sur le fourrage (modèle ray-grass) au moyen d'une méthode standardisée (la bioindication végétale).

La présentation de ce travail s'organise autour de six chapitres répartis en trois parties.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique présentant les polluants issus des émissions routières en particulier les PGE et les HAP (**chapitre 1**) et aussi les voies d'exposition et les facteurs influençant la contamination des végétaux ainsi que les méthodes d'études (**chapitre 2**).

La deuxième partie comprenant trois chapitres correspond à la partie expérimentale qui traite des modalités de dépôts des PGE et HAP. Ainsi le **chapitre 3** se consacre à la cinétique de dépôt des PGE et HAP sur le ray-grass en bordure d'autoroute. Le **chapitre 4** examine l'influence des conditions du trafic routier sur la contamination en PGE et en HAP du ray-grass. Le **chapitre 5** porte sur la spatialisation de niveaux de contamination en PGE et en HAP du ray-grass à l'échelle d'une exploitation agricole.

La troisième et dernière partie composée du **chapitre 6**, aborde la discussion générale ainsi que les conclusions générales et perspectives.

1^{ière} Partie : Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Chapitre 1

Présentation générale des PGE et HAP

Les polluants liés aux trafics autoroutiers et routiers ont plusieurs origines : les émissions du fonctionnement des moteurs à explosion, la dégradation des chaussées, des pneumatiques, l'usure des freins et des embrayages, les pertes liquides des véhicules et les produits chimiques répandus volontairement sur la chaussée. Ils peuvent être groupés en trois classes (Legret et Pagotto, 1999 ; Fontenelle, 1999 ; Garrec et Parmentier, 1994) :

- **les polluants gazeux**

- les oxydes de carbone : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) ;
- les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O₃) ;
- les Composés Organiques Volatils (COV)

- **les polluants particuliers :**

- les composés métalliques (le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, le nickel, le manganèse, les éléments du groupe Platine)
- les composés organiques (HAP)

- **les particules minérales :**

- les poussières minérales et les sels de déneigement

Dans cette partie, seuls les éléments du groupe Platine (PGE) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) seront développés du fait de leur émission de plus en plus importante par les véhicules et de leurs effets potentiellement cancérogènes et mutagènes.

1. Les éléments du groupe Platine ou PGE (Platinum Group Elements)

1.1. Définition et propriétés physicochimiques

Les PGE constituent un groupe de métaux précieux, composé du platine (Pt), du palladium (Pd), du rhodium (Rh), du ruthénium (Ru), de l'iridium (Ir) et de l'osmium (Os). Ils sont souvent retrouvés ensemble dans la nature et ont des propriétés chimiques et physiques similaires. Les PGE ou platinoïdes sont caractérisés par une forte résistance à la corrosion et à l'oxydation. Le Pt, le Pd et le Rh sont les principaux

représentants de ce groupe du fait de l'importance de leurs applications dans de nombreux secteurs (catalyseurs industriels ou automobiles, dentisterie...). Le Pt ne se corrode pas dans l'air quelque soit la température mais peut être affecté par les cyanides, les sulfures, les halogènes, les composés sulfuriques, les métaux lourds et les hydroxydes. La digestion avec l'aqua regia ou le Cl_2/HCl (acide chlorhydrique concentré) libère de l'acide hexachloroplatinique $[\text{H}_2(\text{PtCl}_6)]$ et d'importants composés de platine. Le Pd résiste à l'oxydation à température ordinaire. Il a une forte activité catalytique, en particulier pour les réactions d'hydrogénation et d'oxydation. Peu d'informations sont disponibles sur les propriétés physicochimiques du Rh : c'est un métal blanc argenté. Le Rh a un point de fusion plus élevé et une plus faible densité que le Pt.

Le tableau 1 présentant les propriétés physicochimiques du Pt, du Pd et du Rh montre que le Pd et le Rh ont de masses moléculaires et des densités relatives similaires. Le Pt a une masse moléculaire et une densité relative plus élevées que celles de Pd et de Rh.

Tableau 1: Propriétés physicochimiques de Pt, Pd et Rh

Nom chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative (g/cm^3)	Forme cristalline	Solubilité		
						Eau froide	Eau chaude	Autres solvants
Platine (Pt)	195,09	1772	3827	21,45	Métal argenté cubique	ins	ins	Sol aqua regia
Palladium (Pd)	106,42	1554	2940	12,02	Cubique	Ins.	Ins.	Sol aqua regia
Rhodium (Rh)	102,91	1970		12,4	Cubique			

Ins. : Insoluble

1.2. Sources et formes d'émission

Les PGE, avec une concentration moyenne comprise entre 0,05 et 0,4 ng/g, appartiennent aux éléments les moins abondants de la croûte terrestre. Ils ont pour origine une roche mère appelée mine de platine, constituée de 85% de Pt, 7,85% de Fe, 4,5% d'iridosmine (alliage naturel d'iridium et d'osmium), 1,4% d'Ir, 0,3% de Pd, 0,3% de Ru et des traces d'or et de cuivre. Les PGE sont extraits principalement dans les mines d'Afrique du Sud, Russie, Canada et Etats-Unis (Johnson et Matthey, 2001).

Les principaux secteurs utilisateurs de PGE (Figure 1) sont l'industrie de l'automobile en général, l'électronique, la dentisterie, la joaillerie, l'industrie du verre, les industries chimiques, électriques, le secteur industriel, les investissements et les piles à combustibles (Johnson et Matthey, 2001).

Catalyseurs pour automobiles

Comme le démontre la figure 1, le secteur de consommation le plus important de PGE est le secteur des catalyseurs pour automobiles (48%). L'industrie des PGE étant donc actuellement liée à celle de l'automobile, les pays consommateurs de PGE les plus importants sont l'Amérique du Nord, le Japon, et l'Europe.

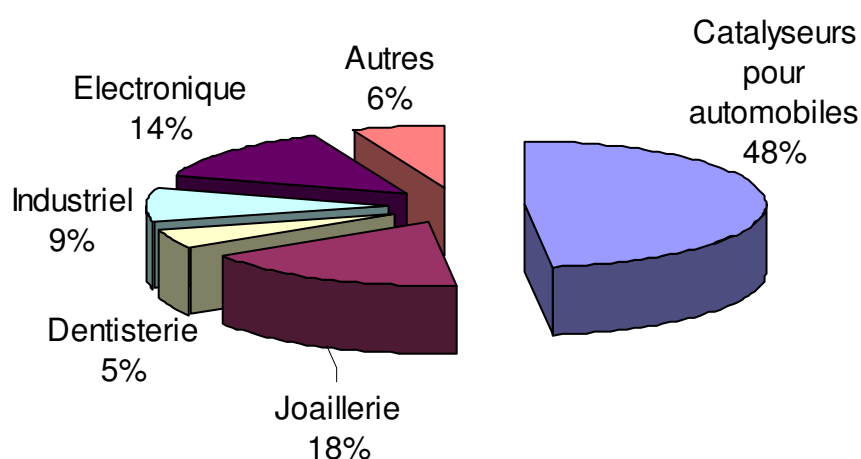


Figure 1 : Principaux secteurs utilisateurs de PGE en 2000 (Jhonson Matthey, 2001)

Les premières lois limitant les émissions par les automobiles ont été adoptées aux États-Unis vers la fin des années 60. La réglementation sur les émissions est entrée en vigueur en 1987 au Canada, généralisée dans l'Union Européenne en 1993 et introduite maintenant dans les pays en développement (Kylander *et al*, 2003). Les limites concernant les émissions ont été progressivement resserrées et les catalyseurs à oxydation se sont avérés nécessaires pour permettre de respecter les limites portant sur la pollution de l'air. Le Pt et le Pd sont les deux PGE les plus abondamment utilisés. Avec le Rh, ils sont surtout utilisés dans les catalyseurs. Dans les convertisseurs catalytiques pour automobiles, le Pt transforme efficacement les hydrocarbures (HC) et le monoxyde de carbone (CO) des gaz d'échappement en substances moins nocives, alors que le Rh traite plus efficacement les oxydes d'azote (NOx). Le Pd permet de traiter ces trois polluants, mais de manière moins efficace que le Pt ou le Rh. Un aspect important est que plus un catalyseur contient de PGE moins il y a d'émissions polluantes de HC, de CO et NOx. La composition des catalyseurs pour automobiles varie selon le prix des différents PGE, la composition de l'essence, la durée de vie des composantes et les limites imposées par la réglementation. Le nombre de pays où les émissions sont réglementées ne cesse de s'accroître et les réglementations déjà en place deviennent de plus en plus sévères pour faire face à l'accroissement de la densité des véhicules automobiles. Par exemple, en janvier 2000, la phase III de la nouvelle réglementation relative aux émissions polluantes est entrée en vigueur en Europe. Dans le secteur de l'essence comme dans celui du diesel, ces nouvelles réglementations plus strictes ont donc eu un impact direct sur l'industrie des PGE, contraignant les constructeurs automobiles à utiliser plus de PGE sur les catalyseurs, contribuant ainsi à l'accroissement de la demande totale pour les PGE. Les demandes européennes du Pt et du Pd entre 1992 et 2002 par secteurs utilisateurs sont listées dans les tableaux 2 et 3. Sur cet intervalle de temps, la demande en Pt a doublé (de 24 tonnes à 48 tonnes) et celle en Pd est multipliée par trois (de 19,7 tonnes à 66,4 tonnes). La forte demande en Pd (66 tonnes, en 2000) est en grande partie liée à l'entrée en vigueur de la phase III de la nouvelle loi sur les émissions polluantes. Depuis l'introduction du Rh dans les catalyseurs automobiles, 73 à 99% de la production mondiale du Rh est utilisée pour ce secteur (Manziek, 1990). En outre, les PGE se rencontrent également dans d'autres

parties des véhicules notamment dans l'essence et le gasoil (Alt *et al.* 1997), le fuel (Hoppstock et Michalitz, 1997), les pneumatiques et les freins (Helmers, 1997).

La quantité de PGE émis par les catalyseurs est évaluée par des méthodes directes et indirectes. La détermination directe requière une procédure d'échantillonnage complexe pour collecter des quantités de particules représentatives. La méthode indirecte implique la détermination de teneurs de PGE dans diverses matrices environnementales et l'utilisation de modèles reliant les valeurs analytiques avec les statistiques du trafic (Moldovan *et al.*, 1999)

La quantité et le taux d'émissions de PGE émis par les catalyseurs automobiles sont affectés par la vitesse de l'automobile, la vitesse relative (nombre de révolution du moteur), le type de moteur, l'âge du catalyseur, la température dans le convertisseur et les carburants additionnés (Artelt *et al.*, 1999 ; Ely *et al.*, 2001). Les émissions peuvent être intensifiées par des conditions d'opérations défavorables (allumage raté, chauffage excessif) pouvant même détruire le catalyseur (Schäfer et Puchelt, 1998).

Les transformations de PGE durant le fonctionnement du moteur modifient la forme d'émissions de PGE. Les premières expériences ont révélé la transformation de Pt (IV) volatil en Pt oxydé lorsque le Pt chauffé à 500°C entrainé en contact avec de l'air ou de l'oxygène (Balgord, 1973). Les PGE provenant des catalyseurs sont majoritairement sous forme particulaire (Pt>95%, Pd>85% et Rh>90%) et dispersés dans l'environnement avec de taux atteignant jusqu'à 200 ng de PGE/km (Moldovan *et al.*, 1999). L'examen des particules émises montre qu'approximativement 99% de Pt est présent sous forme métallique et 1% sous forme oxydée (Artelt *et al.*, 1999a). Le Pd et le Rh sont également présents dans les catalyseurs sous formes métallique et oxydée. Cependant la supposition stipulant que les PGE sont principalement émis sous forme métallique est contestée par les travaux récents de Jarvis *et al.* (2001) basés sur la solubilité des PGE prélevés en bordure de routes. Ces auteurs ont conclu que les PGE ne peuvent pas être sous forme métallique dans les vapeurs de gaz d'échappement ou du moins ils sont rapidement modifiés une fois émis dans l'environnement. En considérant la dimension des particules émises, les particules larges (> 10 µm) sont les plus abondantes et représentent 62 à 67% du total, suivies des particules moyennes (3,1 – 10

μm) et des petites particules ($< 3,1 \mu\text{m}$) représentant 21% et 13% respectivement (Artelt *et al.*, 1999a).

Tableau 2: Demande européenne du Pt en fonction de secteurs utilisateurs de 1992 à 2002 (en kg)

Années	1992	1994	1996	1998	2000	2002
Secteur						
Catalyseurs	16158	16916	14033	14649	167700	32850
Industrie chimique	1420	1420	1700	1700	2410	2980
Electronique	851	709	709	1280	2270	1840
Joaillerie	2410	2840	3540	4540	5670	4820
Raffinage du pétrole	567	709	425	425	280	425
Autres	2977	3967	3402	3261	3549	4530
Totale	24400	26500	23800	25800	30900	47400

Tableau 3: Demande européenne du Pd en fonction de secteurs utilisateurs de 1992 à 2002 (en kg)

Années	1992	1994	1996	1998	2000	2002
Secteur						
Catalyseurs	1130	7370	24258	38658	51175	38690
Industrie chimique	2100	1700	1840	2690	2690	1990
Dentisterie	8500	7230	7230	3120	3120	1280
Electronique	5550	7230	8500	7370	7370	3120
Joaillerie	992	851	851	1280	1280	990
Autres	425	709	567	567	567	425
Totale	19100	25100	43200	56300	66200	47800

1.3. Evolution des concentrations dans l'environnement

L'intérêt de la détermination de concentrations en PGE dans les matrices environnementales s'est considérablement accru depuis l'introduction des catalyseurs automobiles. L'abrasion et la détérioration de ces catalyseurs libèrent dans l'environnement les éléments du groupe du platine, adsorbés sous forme de petites particules, causant leur dépôt à proximité des routes sur les végétaux et d'autres compartiments environnementaux, suite à un transport par le vent et l'eau (Zereini *et al.*, 2001). Les PGE se trouvent naturellement à très faible concentration dans l'environnement, de l'ordre de 1 ng/g dans la croûte terrestre et de 0,1 pg/g dans l'eau de mer (Wedepohl, 1995 ; Melber *et al.*, 2002). En 1989, des mesures de concentrations atmosphériques de Pt réalisées à proximité des voies routières de Frankfurt révélaient des teneurs comprises entre ≤ 1 et 13 pg/m^3 ; dans les zones rurales, les concentrations en Pt de l'air étaient $\leq 0,6 - 1,8 \text{ pg/m}^3$. Au moment de ces mesures, peu de véhicules étaient équipés de catalyseur. Ainsi, ces niveaux de concentrations reflètent virtuellement le bruit de fonds. Des mesures effectuées quelques années plus tard (entre 1991 et 1992) en Allemagne montraient une augmentation des concentrations en Pt dans l'air atteignant jusqu'à 30 pg/m^3 à proximité des autoroutes (Alt *et al.*, 1993). Entre 1988 et 1998, les niveaux de Pt dans l'air s'accroissent avec un facteur de 46 et ceux du Rh avec un facteur de 27 en Allemagne (Zereini *et al.*, 2001a). Très peu de données sont disponibles sur les concentrations en Pd et Rh dans l'air. Gertler (1994) rapportait de concentrations en Pd de $3,3 \text{ pg/m}^3$ dans la région de Caesarea (Israël) en 1993. Des valeurs en Pd plus élevées (56 pg/m^3) étaient trouvées par Scheff *et al.* (1997) en Ukraine.

Le taux d'émission du Pt par les catalyseurs varie de 7 à 123 ng/m^3 (Artelt *et al.* 1999 ; Gomez *et al.*, 2001). Des taux d'émission similaires ont été observés sur plusieurs catalyseurs de divers fabricants. Les estimations de taux d'émissions déterminées par la teneur en Pt dans les matrices environnementales montrent des concentrations très élevées avoisinant les niveaux de $\mu\text{g/km}$. Dans ce sens, Helmers (1997) estimait par la méthode indirecte le taux d'émission de PGE par les véhicules équipés des pots catalytiques, probablement entre $0,5 - 0,8 \text{ ug/km}$. Dans les sols et les plantes exposés au trafic routier, les teneurs en PGE sont supérieures aux teneurs naturelles. Par exemple dans la cité de Mexico, la contamination de sols exposés au trafic routier de forte

densité est significativement supérieure à la teneur géomorphique et est aussi dépendante des conditions du trafic (Morton *et al.*, 2001). Les concentrations en PGE du sol décroissent significativement avec la profondeur du sol et aussi avec la distance à la route (Schäfer *et al.*, 1996 cité par Amossé et Delbos, 2002). Dans les échantillons de poussières collectés dans un tunnel, les concentrations en Pd augmentent d'un facteur de 5 entre 1994 et 1997 (Schuster *et al.*, 2000). Sur la même période (1994 – 1997), Helmers et Mergel (1998) révèlent un accroissement des teneurs en Pt et Rh dans les matrices environnementales avec de facteurs respectifs de 2,7 et 3,9. Nous pouvons conclure que les concentrations en PGE dans l'environnement (air, sol, plante) augmentent.

1.4. Risques pour la chaîne alimentaire

L'augmentation des émissions de PGE peut conduire à leur accumulation dans les matrices environnementales. De l'existence d'une telle accumulation découle un risque de contamination de la chaîne alimentaire, sachant que ces composés sont potentiellement toxiques. Pour l'évaluation des effets de PGE sur la santé, une nette distinction doit être faite entre les PGE sous forme métallique et les PGE sous forme de composés halogénés (exemple, le PtCl_4). Dans le passé, les éléments du groupe platine étaient considérés comme étant sans effets sur la biosphère mais actuellement ils représentent une inquiétude car ils peuvent être toxiques suite à leur bioaccumulation par l'organisme (Ek *et al.*, 2004). Les effets toxiques de PGE émis par les catalyseurs automobiles ne sont possibles que s'ils sont biodisponibles ; seuls les composés de PGE solubles présentent des risques toxicologiques. La toxicité du Pt, et en particulier la toxicité humaine, a été étudiée en détail tandis que peu de choses sont connues sur les effets toxiques du Pd et du Rh (Melber *et al.*, 2002). Le Pt sous forme métallique est considéré comme biologiquement inerte et non allergénique. Cependant le Pt, une fois émis, subit des transformations pouvant entraîner sa solubilisation, et entre dans les eaux, les sédiments, les sols et la chaîne alimentaire (Vaughan et Florence, 1992, Lustig *et al.*, 1996). Certains composés de Pt ont des effets cytotoxiques, mutagéniques et cancérigènes (WHO, 1991; Bunger *et al.*, 1996; Gebel *et al.*, 1997). Les sels de platine solubles, par exemple, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, PtCl_4 sont beaucoup plus toxiques que les composés peu solubles comme PtO , PtO_2 et PtCl_2 . Le chlorure de palladium par

exemple est toxique, nocif si avalé, inhalé ou absorbé par la peau, il endommage la moelle, le foie et les reins chez les animaux de laboratoire ; quelques cas d'allergies aux Pd et Rh sont également observées chez des personnes exposées (WHO, 2002). Les teneurs élevées en Pt et Pd dans l'environnement peuvent causer des problèmes comme conjonctivite, dermatite chronique, toux, asthme bronchial, cyanose, rhinorrea ou dyspnée (Cicchella *et al.*, 2003).

2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

2.1. Définition et structure des HAP

Les HAP sont des micropolluants organiques constitués de deux à sept cycles benzéniques adjacents, linéaires, angulaires ou regroupés, parfois associés à des cycles non aromatiques (Baek *et al.*, 1991 ; Wilson et Jones, 1993) Au sens strict, les HAP ne contiennent que des atomes d'hydrogène et de carbone. Au vu des multiples combinaisons possibles dans l'agencement des cycles et des positions d'insertion des chaînes latérales, le nombre de HAP est considérable : plus de cent HAP ont été dénombrés ainsi que plusieurs centaines de leurs dérivés. Notre travail de thèse se limite à 12 (acénaphthène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)perylène et dibenzo(a,h)anthracène) parmi les 16 HAP (Figure 2) classés en 1976 comme polluants prioritaires par l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (US-EPA). Ils sont constitués de noyaux aromatiques accolés ou condensés dont le nombre varie de deux pour le naphthalène à six pour le benzo(g,h,i)perylène.

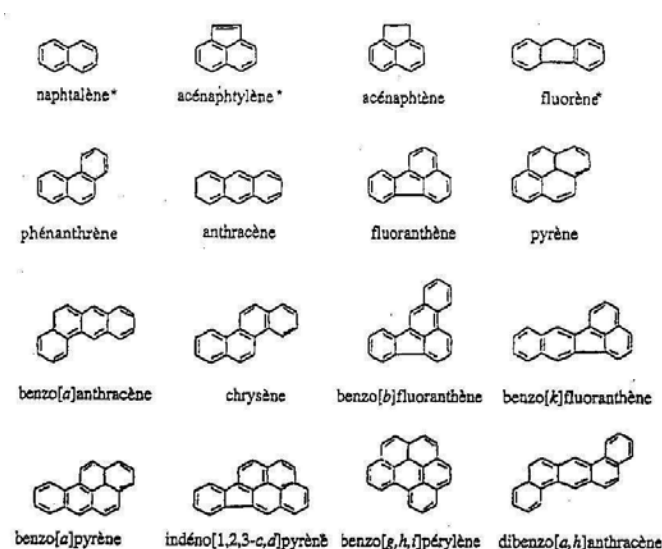


Figure 2 : Structure chimique des 16 HAP listés à l'US-EPA

* HAP nos étudiés dans notre thèse

2. 2. Origines des émissions de HAP

Les HAP sont produits lors de la diagenèse et lors de combustions incomplètes de composés contenant du carbone et de l'hydrogène. Ils résultent donc de processus tant naturels qu'anthropiques. Les principales sources naturelles sont les feux de végétation, les exhalations volcaniques et dans une proportion négligeable, la synthèse par les plantes et les microorganismes (Edwards, 1983 ; Baek *et al.*, 1991), ce qui explique le caractère ubiquiste de ces composés dans l'environnement. Actuellement, ce sont de loin les activités humaines qui sont les plus productrices de HAP : parmi elles, nous pouvons citer le secteur résidentiel, les transports routier, aérien et fluvial, les effluents industriels, l'extraction et le transport du pétrole (CITEPA, 2006). Le tableau 4 résume l'évolution des émissions de HAP dans l'air en France par secteur de 1990 à 2005. Les émissions de HAP présentées sont celles des 4 HAP suivants : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo (k)fluoranthène et indeno(1,2,3)pyrène. Ces 4 HAP sont ceux définis par le protocole d'Aarhus dont l'objectif est de contrôler, réduire ou éliminer les émissions de ces substances dans l'environnement, et par le règlement n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 Avril 2004. Les émissions de l'ensemble de ces 4 HAP en France atteignent 35 t en 2004.

Les émissions de HAP en France proviennent principalement de deux secteurs qui sont par ordre d'importance en 2004 : le résidentiel/tertiaire (83%) et le transport routier (13%), en particulier les véhicules diesel (Figure 3). Les autres secteurs contribuent pour moins de 2% chacun aux émissions (secteur de la transformation d'énergie, de l'industrie manufacturière et de l'agriculture/sylviculture).

Entre 1990 et 2004, les émissions totales sont en baisse de 20% (-9 t). Cette baisse est observée dans l'ensemble des secteurs qui contribuent aux émissions sauf pour le transport routier où les émissions ont augmenté de 70% durant cette même période.

Les HAP émis par les véhicules sont la plupart du temps adsorbés sur des particules carbonées. Ils sont également détectés en phase gazeuse, en particulier dans les gaz d'échappement des moteurs à essence ; il s'agit dans ce cas des HAP de masse moléculaire la plus faible (jusqu'à 3 cycles), qu'on appelle des HAP légers. Dans les émissions diesel, une grande partie des HAP légers est adsorbée sur les particules en compagnie de HAP lourds de masse moléculaire beaucoup plus grande (4 cycles et plus) (Degobert ,1992; Société Française de Santé Publique, 1996).

Tableau 4 : Evolution des émissions de HAP dans l'air (en tonnes) en France par secteur de 1990 à 2005 (Source CITEPA/CORALIE, Février 2006)

Année	Transfo- rmation Energie	Industrie Manufactur- ière	Résidenti- el /tertiaire	Agriculture / sylviculture	Transp- ort routier	Autres Transp- orts(*)	Autres	Total	Hors total (*)
1990	0,8	0,7	39	0,6	2,5	0	0	44	7,6
1991	0,8	0,7	47	0,6	2,7	0	0	51	1,0
1992	0,8	0,6	42	0,6	2,9	0	0	47	1,8
1993	0,8	0,7	41	0,5	3,0	0	0	46	1,7
1994	0,8	0,6	33	0,5	3,1	0	0	38	2,9
1995	0,7	0,5	33	0,5	3,2	0	0	38	1,6
1996	0,6	0,5	35	0,5	3,3	0	0	40	0,8
1997	0,4	0,5	31	0,5	3,4	0	0	36	2,0
1998	0,4	0,5	33	0,5	3,5	0	0	38	1,8
1999	0,3	0,4	31	0,5	3,7	0	0	36	1,7
2000	0,3	0,4	30	0,5	3,7	0	0	35	2,6
2001	0,3	0,4	31	0,5	4,0	0	0	36	2,4
2002	0,3	0,4	27	0,5	4,1	0	0	33	2,0
2003	0,3	0,3	30	0,5	4,2	0	0	35	8,2
2004	0,3	0,4	29	0,5	4,3	0	0	35	1,5
2005	0,3	0,4	30	0,5	4,3	0	0	35	1,5

(*) selon définitions de la CEE-NU - les émissions répertoriées hors total ne sont pas incluses, à savoir les émissions maritimes et aériennes internationales, ainsi que les émissions des sources biotiques des forêts et les émissions des sources non-anthropiques.

(a) somme des HAP tels que définis par la CEE-NU : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indeno(1,2,3)pyrène

(e) estimation préliminaire

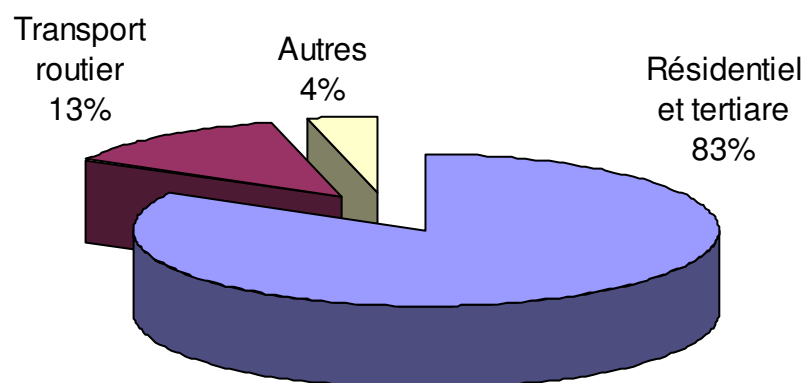


Figure 3 : Principaux secteurs émetteurs de HAP en France (Citepa, 2004)

2.3. Propriétés physico-chimiques

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques de HAP est primordiale puisqu'elles déterminent en partie leur comportement dans le milieu naturel (Palayer, 1997). Les HAP se caractérisent par des températures de fusion et d'ébullition élevées, des faibles tensions de vapeur et des valeurs de solubilité aqueuse très peu élevée. Les HAP de forme angulaire (fluoranthène) sont ainsi plus stables que ceux présentant un enchaînement linéaire (anthracène). D'une façon générale, lorsque le poids moléculaire des HAP augmente, leur solubilité et leur volatilité diminuent. Inversement, la solubilité dans les corps gras ainsi que les points de fusion et d'ébullition augmentent avec le poids moléculaire (Palayer, 1997).

Le caractère lipophile de ces micropolluants est souvent estimé par le logarithme du coefficient du partage octanol/eau (Log Kow). Il décrit l'affinité de la molécule à se répartir dans une phase lipophile. L'affinité de HAP pour la phase organique est nettement supérieure à celle d'une phase aqueuse. Les valeurs de Log Kow varient de 3,4 pour le naphthalène à 6,7 pour le dibenzo(a,h)anthracène indiquant un potentiel de bioaccumulation important dans les tissus gras. En raison de leur faible solubilité dans l'eau et de leur Log Kow élevé (Tableau 5), les HAP présents dans l'environnement ont tendance à s'associer par adsorption aux fines particules en suspension dans l'eau et dans l'air. Un lien existe entre le coefficient de partage et la distribution de ces

contaminants dans différents compartiments environnementaux (Fisher, 1995 ; Schilderman *et al.*, 1999) : le coefficient de partage octanol-air ($K_{oa} = K_{ow}/c_{ste}$ de Henry) détermine la forme de distribution (gaz ou particule) de chaque HAP en fonction de sa valeur (Lohmann et Jones, 1998). Lorsque le K_{oa} est élevé, le dépôt particulaire augmente. Les HAP à 2 et 3 cycles sont exclusivement sous forme gazeuse, ceux de plus de 5 cycles sont exclusivement sous forme particulaire. Les HAP à 4 cycles se répartissent entre les deux phases en fonction de la température ambiante (Howsam *et al.*, 2000).

2.4. Risques pour la chaîne alimentaire

Le devenir et l'impact des HAP dans la nature posent un problème environnemental du fait de leurs propriétés toxiques, mutagéniques et cancérigènes. Les facteurs modulant la toxicité des HAP sont : la concentration, les propriétés physico-chimiques du ou des congénères étudiés, l'espèce, l'âge et le sexe de l'individu. La toxicité aiguë est fonction de la solubilité des composés dans l'eau et de la présence de substituants tels que les groupements alkyls (Liu *et al.*, 1992). La toxicité chronique et la mutagenèse de ces molécules augmentent généralement avec leur masse moléculaire (Grifoll *et al.*, 1992). Les HAP ne sont pas mutagènes en eux même, ils le deviennent dans l'organisme qui les a absorbés, suite à des réactions d'oxydation, réduction et hydroxylation *via* un système mono-oxygénase NADPH-dépendante cytochrome P450 présent chez tous les animaux (Moll, 1995). Les pouvoirs mutagène et cancérigène de HAP sont présentés dans le tableau 6, qui reproduit les données publiées par l'International Agency for Research on Cancer (IARC) pour 32 HAP (IARC, 1984 ; IARC, 1986). En ce qui concerne les aromatiques inférieurs (HAP de 2 à 3 cycles), le naphthalène ne semble ni mutagène, ni cancérogène (White, 1986). Les pouvoirs cancérigène et mutagène des HAP apparaissent donc pour les HAP à partir de 4 cycles et sont particulièrement plus marqués pour les HAP à 5 et 6 cycles. Parmi les HAP, le benzo(a)pyrène est considéré comme la molécule de référence en terme de toxicité, il est particulièrement dangereux pour la santé (SFSP, 1996).

La connaissance du potentiel toxique des PGE et HAP nous amène aux questionnements suivants : l'augmentation de tels composés dans les matrices

environnementales constitue-t-elle un risque en terme de contamination de la chaîne alimentaire? Par quelles voies les végétaux sont – ils contaminés ? Et à quels niveaux de concentrations ?

Tableau 5 : Propriétés physicochimiques des 16 HAP de la liste US-EPA (Agence américaine de la protection de l'environnement)

Composés	TEF	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L à 25°C)	Pression de vapeur (Pa à 25°C)	Log Kow	Log Koc	Temps de demi-vie dans le sol
Naphtalène	0,001	128,20	3,10 ^E +01	1,04E+01	3,37	Nd	1700
Acénaphène	0,001	154,20	3,80 ^E +00	3,00E-01	3,92	3,67	Nd
Acénaphthylène	0,001	152,20	3,93 ^E +00	8,90E-01	4,06	3,50	5500
Fluorène	0,001	166,20	1,98 ^E +00	1,30E-01	4,18	4,15	5500
Phénanthrène	0,001	178,20	1,21 ^E +00	2,00E-02	4,50	4,28	5500
Antracène	0,01	178,20	7,50E-01	1,25E-03	4,45	4,24	5500
<u>Fluoranthène</u>	0,001	202,30	2,50E-01	6,40E-02	5,20	4,65	17000
Pyrène	0,1	202,30	1,30E-01	9,00E-04	4,88	4,81	17000
Benzo(a)anthracène	0,01	228,30	1,30E-02	2,71E-05	5,70	5,66	17000
Chrysène	1	228,30	3,60E-03	5,70E-07	5,61	4,89	17000
Benzo(e)pyrène	0,1	252,30	4,00E-03	7,40E-07	7,40	7,20	Nd
<u>Benzo(b)fluorantène</u>	0,1	252,30	1,50E-03	2,12E-05	6,50	5,70	17000
<u>Benzo(k)fluorantène</u>		252,30	8,10E-04	2,07E-05	6,80	5,92	17000
<u>Benzo(a)pyrène</u>	1	252,30	3,8E-03	7,32E-07	6,31	6,06	17000
Dibenzo(a,h)anthracène		278,40	6 E-04	1,30E-08	6,50	6,22	17000
<u>Benzo(g,h,i)perylène</u>	0,01	276,30	2,6 E-04	1,38E-08	7,20	Nd	Nd
<u>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</u>	0,1	276,30	5,00E-05	2,60E-09	Nd	Nd	Nd

Nd : non disponible ; Log Kow : coefficient de partage octanol – eau ; Log Koc : coefficient de partage octanol - matière organique ; E : 10.

Tableau 6 : Pouvoirs cancérogène et mutagène de 32 HAP d'après IARC (1986)

HAP	Cancérogénicité ^a	Génotoxicité à court terme ^b	Mutagénicité ^c
Fluorène	I	L	-
Phénanthrène	I	L	+
Anthracène	N	N	-
Fluoranthène ¹	N	L	+
Pyrène	N	L	+
Benzo(a)fluorène	I	I	?
Benzo(b)fluorène	I	I	?
Benzo(c)fluorène	I	I	?
Benzo(g,l,i)fluoranthène	I	I	+
Benzo(c)phénanthrène	I	I	+
Cyclopenta(c,d)pyrène	L	S	+
Benzo(a)anthracène ²	S	S	+
Chrysène ²	L	L	+
Triphénylène	I	I	+
<u>Benzo(b)fluoranthène</u> ^{1; 2}	S	I	+
Benzo(j)fluoranthène ^{1; 2}	S	I	+
<u>Benzo(k)fluoranthène</u> ^{1; 2}	S	I	+
Benzo(e)pyrène	I	L	+
<u>Benzo(a)pyrène</u> ²	S	S	+
<u>Pérylène</u>	I	I	+
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène ^{1; 2}	S	I	+
<u>Dibenzo(a,c)anthracène</u>	L	S	+
Dibenzo(a,h)anthracène	S	S	+
Dibenzo(a,j)anthracène	L	I	+
Benzo(g,h,i)perylène ¹	I	I	+
Anthanthrène	L	I	+
Coronène	I	I	+
Dibenzo(a,e)fluoranthène	L	N	
Dibenzo(a,e)pyrène	S	I	
Dibenzo(a,h)pyrène	S	I	+
Dibenzo(a,i)pyrène	S	I	+
Dibenzo(a,l)pyrène	S	N	+

¹: HAP appartenant à la liste des 6 HAP cancérogènes et retenus pour la norme européenne relative aux eaux potables (ADEME, 1997)

²: HAP appartenant à la liste des 7 HAP cancérogènes et présents en quantités importantes dans l'air et la nourriture (Kramer et van der Heijden, 1990)

^a: par expérimentation animale, preuves de cancérogenèse suffisantes (S) ou limitées (L) ; données manques ou insuffisantes (I) ; non cancérogène (N)

^b : tests de génotoxicité à court terme (détérioration de l'ADN, mutagénicité, anomalies chromosomiques, classification similaire à celle de la cancérogénèse)

^c : mutagénicité dans le test de *Salmonella typhimurium* d'Ames *et al.* (1975). Résultats positifs (+), négatifs (-), ou non concluants (?).

1^{ière} Partie : Synthèse bibliographique

Chapitre 2

Chapitre2

Contamination des végétaux par les PGE et HAP et méthodes d'évaluation

Les dépôts de PGE et HAP peuvent engendrer un risque de contamination plus ou moins important en fonction des niveaux de concentration dans les matrices. Dans ce chapitre, seront développées les différentes voies de contamination de végétaux ainsi que les niveaux de concentration en PGE et HAP des végétaux et des sols.

1. Les principales voies de contamination des végétaux

La contamination des végétaux par les PGE et les HAP peut s'opérer de deux manières soit directement par l'air, soit au travers du sol.

1.1. La voie atmosphérique (aérienne)

Les polluants provenant notamment des émissions routières sont déposés à la surface du sol et des végétaux par les mécanismes de dépôts gazeux, de dépôts secs de particules et de dépôts humides de particules. La contamination des végétaux par les polluants atmosphériques affecte surtout les parties aériennes des plantes. Après le dépôt sur le feuillage, les HAP peuvent se fixer sur la surface des feuilles, s'accumuler dans la cire cuticulaire ou diffuser à l'intérieur de la plante (Bakker *et al.*, 2001). Les polluants gazeux en particulier les HAP de 2 à 4 cycles, pénètrent dans les plantes par les stomates. De fines particules de PGE peuvent aussi pénétrer au travers des stomates. La pénétration stomatique est influencée par la fréquence et l'ouverture des stomates, l'état physiologique et l'âge de la plante. Par ailleurs, la pénétration, quand elle survient, se fait principalement par diminution de la rigidité de la cuticule due à des micro-fissures engendrées par l'âge. Les poussières contenant de plus grosses particules de PGE ou HAP s'accumulent sur les parties aériennes des plantes, et notamment sur les feuilles, où elles sont piégées dans la cuticule. L'importance qu'auront ces dépôts sur les végétaux est liée à la capacité d'interception des plantes : une plante avec des feuilles larges ou dentelées, dont les surfaces seraient rugueuses ou gaufrées avec la possibilité de pilosité, présentera une rétention des particules plus importante qu'une plante à feuilles de taille réduite et à surface lisse. Le chou, *Brassica Oleacera*, ayant des feuilles larges, et de

formes réticulées retient un grand nombre de particules. En outre, la composition chimique de la surface des feuilles joue aussi un rôle important dans l'interception des polluants. La teneur en lipides des cuticules sera importante pour la rétention des composés organiques tels que les HAP. Par exemple l'espèce *Brassica Oleacera* a été choisie par Franzaring *et al.* (1992) comme bioaccumulateur des dépôts de HAP du fait de la teneur élevée en lipides de sa cuticule et de son rapport surface/volume. Le modèle de transfert de HAP développé par Simonich et Hites (1994) montre que 44 ± 18 % de tous les HAP émis dans l'atmosphère sont déposés sur la végétation, et l'adsorption des HAP atmosphériques sur les cires de feuilles semble être le mécanisme le plus efficace de récupération des retombées. La contamination d'un végétal par les HAP est donc essentiellement induite par le dépôt atmosphérique des composés et plus précisément par le dépôt gazeux des polluants les plus volatils et par le dépôt particulaire des autres composés. Le dépôt de polluants sur les surfaces végétales est une source de pollution latente car les éléments particuliers (les sels de platine) peuvent pénétrer après dissolution. Pour les HAP, le dépôt humide est limité du fait de leur lipophilicité élevée. Les feuilles ne sont pas l'unique point de pénétration des polluants au niveau des parties aériennes. Les bourgeons floraux ou végétatifs, les cicatrices foliaires, les lenticelles, les écorces et les blessures peuvent servir aussi de point de pénétration des polluants (Hofstra *et al.*, 1979 ; Dimitri, 1981 ; Paul et Rose, 1989).

1.1.1. Devenir et évaluation des teneurs en PGE et HAP dans les végétaux

L'accumulation de PGE et HAP dans les végétaux nous amène à nous intéresser à leur devenir et à leur niveau de concentration dans les matrices végétales évoluant à proximité ou éloignées des zones d'émissions. Le tableau 7 est une synthèse de travaux rapportant les teneurs en PGE et HAP des végétaux. D'après les données de ce tableau, les concentrations en PGE révèlent une augmentation avec le temps. Les teneurs en PGE dans les plantes sont très variables et semblent dépendantes des conditions du trafic, de la distance par rapport à la source d'émission, des conditions météorologiques et des méthodes de dosage utilisées (Schuster *et al.*, 2000 ; Wäber *et al.*, 1996). Helmers et Mergel (1998) rapportent une augmentation de teneurs en Pt et Rh de 270% dans les échantillons d'herbe prélevés en 1997 par rapport aux échantillons prélevés en 1994. L'étude de Wäber *et al.* (1996) a montré que les plantes situées à proximité d'une route

de forte densité de trafic présentaient des concentrations en Pt (0,8 – 2,8 ng/g) supérieures à celles des plantes évoluant à proximité de route de faible densité de trafic (0,2 – 0,5 ng/g). Les valeurs de concentrations en Pt obtenues par Helmers et Mergel (1998), Hees *et al.* (1998) et Ely *et al.* (2001) dans les échantillons d'herbe prélevés le long des autoroutes sont comprises entre 0,2 et 95 ng Pt/g MS. Peu de données existent sur les concentrations en Rh et Pd des végétaux, les valeurs disponibles révélées par les auteurs précédemment sont comprises entre 0,1 et 15 ng/g MS pour le Rh et de 0,5 à 1,44 ng/g MS pour le Pd. Les teneurs en PGE mesurées par Djingova *et al.* (2003) dans cinq espèces végétales (*Taraxacum officinale*, *Plantago lanceolata*, *Lolium multiflorum*, *Rhytidadelphus squarrosus* et *Vascellum officinale*) prélevées à proximité de l'autoroute allemande A61 sont de même ordre de grandeur que celles notées ci dessus. Les concentrations en PGE publiées dans l'herbe, le sapin et les légumes situés en régions non polluées sont comprises entre 0,14 et 0,54 ng/g MS.

Plusieurs travaux ont évalué les concentrations en HAP dans les matrices végétales. Les teneurs en HAP semblent dépendre des conditions d'exposition notamment de la distance par rapport à la source d'émission et de conditions météorologiques (Müller *et al.*, 2001, Kipopoulou *et al.*, 1999, Bakker *et al.*, 2000). Dans le but d'évaluer la pollution atmosphérique au moyen des bioindicateurs végétaux, dans 12 grandes villes européennes (dont notamment Nancy, Lyon, Vérone, Copenhague et Valence) des plants de chou (*Brassica Oleracea*) ont été cultivés dans des pots et ont été exposés sur chacun des sites de ces villes pour une période de 8 semaines entre octobre et décembre (Klumpp *et al.* 2002). Les concentrations totales moyennes en HAP (somme de 16 HAP) étaient généralement inférieures à 1000 ng/g MS, mais des valeurs maximales atteignant jusqu'à 2700 ng/g MS étaient notées à proximité de plusieurs sites routiers de Klagenfurt, Lyon et Vérone. Dans la région nancéenne, la concentration moyenne était de 400 ng/g MS. Lawrence et Weber (1984) ont montré que les feuilles des végétaux poussant dans les zones industrielles présentent des teneurs en Benzo(a)pyrène 10 fois supérieures à celles des plantes évoluant en milieu rural. La contamination en HAP d'une végétation en milieu rural est 10 fois moins importante que celle mesurée en milieu urbain et cette contamination est directement liée à la concentration de ces composés dans l'air ambiant (Wagrowski et Hites, 1997). Dans ce sens, Crépineau *et al.* (2003) ont montré que les HAP détectés sur du fourrage isolé de toute source proche de

contamination présentait des concentrations près de 40 fois inférieures à du fourrage récolté près d'une source d'émission (autoroute). Une autre étude de Crépineau et Rychen (2003) sur la contamination en HAP de prairies situées à proximité d'une autoroute et d'un aéroport a révélé un niveau de contamination plus important pour le site de l'autoroute (188 ng/g MS) que pour celui de l'aéroport (69 ng/g MS). La répartition de HAP (profil) dans les végétaux est aussi dépendante de la proximité du site d'exposition. Les plants du ray-grass exposés à 5 m de l'autoroute présentent un profil différent (plus de composés, présence de 16 HAP recherchés) que les plants exposés à 700 m de l'autoroute (moins de composés et une part importante de composés à forte volatilité) (Crépineau-Ducoulombier *et al.*, 2004). Kipopoulou *et al.* (1999) ont évalué les teneurs en HAP des différentes espèces végétales d'une grande zone industrielle de Thessalonique dans le nord de la Grèce. Les HAP de 2 à 4 cycles (naphtalène, fluorène, phénanthrène et pyrène) sont prépondérants dans les feuilles et les racines des végétaux avec des teneurs comprises entre 25 et 294 ng/g MS. Cette abondance des composés légers a été rapportée par plusieurs auteurs (Wang et Meresz *et al.*, 1981, Wild et Jones, 1992 ; Wild et Jones, 1994). De manière générale, les composés les moins volatils se déposent majoritairement dans une zone restreinte autour de la source d'émission.

Nous pouvons donc conclure que les concentrations en PGE et HAP des végétaux augmentent continuellement et semblent dépendantes des conditions locales de sites d'exposition (exemples : densité du trafic, conditions météorologiques).

1.2. La voie tellurique (sol)

La contamination par le sol résulte de la présence des polluants qui ont été dispersés et qui se sont déposés sur le sol. Si les polluants se trouvent sous une forme utilisable par la plante, ils seront absorbés par les racines de la même façon que les plantes puisent leurs substances nutritives dans le sol. Pour les HAP, la contamination par absorption racinaire est considérée par de nombreux auteurs comme négligeable (Wild et Jones, 1992 ; Kipopoulou *et al.*, 1999) à cause de leur lipophilicité élevée et de leur faible solubilité dans la sève des végétaux. Wang et Meresz (1981) ont montré que les concentrations en HAP sont plus importantes sur les parties aériennes que sur les parties radiculaires. Pour les PGE, des travaux révèlent l'existence de transfert de PGE du sol

vers la plante (Schäfer *et al.*, 1998, Djingova *et al.*, 2003). L'étude de Schäfer *et al.* (1998) rapporte par exemple un coefficient de transfert de PGE du sol vers la plante variant de 0,01 à 0,5%. Ce coefficient de transfert varie en fonction des espèces végétales, et de la solubilité du polluant. Parmi les PGE, le Pd semble le plus biodisponible. En effet sur les quatre espèces étudiées (*Spinacia oleracea* L., *Lepidium sativum* L., *Urtica dioica* L. et *Phacelia tanacetifolia*) par Schäfer *et al.* (1998), le coefficient de transfert décroît dans cet ordre Pd>Pt>Rh. En outre l'étude de Djingova *et al.* (2003) indique que le coefficient de transfert du Pt de sol vers la plante dépend de la texture et de la structure du sol : le coefficient de transfert de Pt pour un sol de type « dépôts alluviaux de fleuve » est significativement plus élevé que celui d'un sol de type « gisement quaternaire de carbonate ».

La contamination en PGE et HAP des végétaux semble donc provenir essentiellement mais pas uniquement des parties aériennes de la plante. Les concentrations en PGE du sol devraient être surveillées d'autant plus que ces éléments sont susceptibles de passer du sol à la plante.

1.2.1. Devenir et évaluation des teneurs en PGE et HAP dans les sols

Les premières études systématiques (Hodge et Stallard, 1986 ; Zeirini *et al.*, 1997; Barbante *et al.*, 2001) concernant la dispersion des métaux précieux des pots d'échappement catalytiques ont montré que des quantités importantes de PGE pouvaient être rejetées sur le sol (Tableau 8), et qu'elles étaient susceptibles d'être lessivées par la pluie et, par conséquent, de rejoindre les nappes phréatiques (Schäfer *et al.*, 1999). Les teneurs géomorphiques de PGE (c'est-à-dire présentes naturellement dans le sol) sont estimées à moins de 1 ng/g (Schäfer et Puchelt, 1998). L'étude de Zereini *et al.* (1997) montre que des concentrations en PGE des sols situés à proximité des autoroutes sont jusqu'à 70 fois supérieures aux teneurs géomorphiques. La concentration en PGE du sol au bord des routes diminue avec la distance mesurée à partir du bord de la route (Ely *et al.*, 2001), ainsi qu'avec la profondeur de prélèvement de l'échantillon (Schäfer *et al.*, 1998). Une augmentation des concentrations en PGE de sols est observée dans le temps. Par exemple au Mexique, dix ans après l'introduction des véhicules équipés des catalyseurs les niveaux de concentrations en PGE de sols prélevés à proximité de sites routiers sont plus de 200 fois supérieurs aux teneurs géomorphiques (Morton *et al.*,

2001). De même Schäfer *et al.* (1999) rapportent une augmentation de teneurs en PGE du sol de 600 à 700% sur des échantillons du sol prélevés sur un même site entre 1994 (Pt : 46 ng/g ; Rh : 7 ng/g) et 1996 (Pt : 330 ng/g ; Rh : 45 ng/g).

Outre leur dépôt sur les végétaux, les HAP atmosphériques peuvent aussi se déposer sur les sols. En effet, Simonich et Hites (1994) notent qu'environ 44% des HAP atmosphériques sont introduits dans le sol par capture sur les surfaces cireuses des plantes. Les teneurs en HAP dans les sols sont très dépendantes de la distance aux sources de production dans le cas d'émissions par incinération ou par trafic routier. Les exploitations agricoles situées en zone urbaine ou péri-urbaine seraient plus exposées à des contaminations en HAP sur leurs pâtures (>1500 ng/g MS) que celles éloignées de toutes sources potentielles de contamination (<500 ng/g MS). Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Crépineau *et al.* (2003) sur l'évaluation de HAP dans les sols situés à proximité d'autoroute : un sol prélevé à proximité d'une autoroute (0 à 10 m) présentait des concentrations en HAP 3 à 7 fois supérieures à celles d'un sol situé à plus de 200 m de l'autoroute. Les prélèvements de sol de fermes localisées dans des régions rurales de Bavière présentent des concentrations en HAP inférieures à celles des régions urbaines. Les concentrations en HAP de sols varient en fonction de la profondeur de sol. En effet, les teneurs en HAP sont plus importantes dans les 30 premiers centimètres de sol que dans les horizons plus profonds (Martens *et al.*, 1997).

La concentration et le profil en HAP du sol diffèrent en fonction de la nature de la source émettrice. L'étude de Crépineau et Rychen (2003) sur l'évaluation de la contamination en HAP du sol dans les parcelles agricoles situées à proximité d'une autoroute et d'un aéroport montrait que les teneurs en HAP sont significativement supérieures dans un sol prélevé à proximité d'autoroute (1293 ng/g MS) que dans un sol prélevé à proximité de l'aéroport (321 ng/g MS). La part des composés de poids moléculaire élevé (composé à plus de quatre cycles aromatiques) représente 86% de la somme des HAP du sol pour les sites étudiés, dont plus de 50% d'entre eux sont potentiellement cancérogènes.

Les végétaux au même titre que les sols sont susceptibles d'être contaminés aussi bien en PGE qu'en HAP. Les concentrations en HAP dans ces deux matrices sont généralement plus élevées que celles en PGE. Le niveau de concentrations en PGE ou en HAP dans les végétaux est très variable. Dans la partie qui suivra, seront détaillés,

les principaux facteurs susceptibles d'influencer la contamination en PGE et HAP des végétaux.

Tableau 7 : Concentrations en PGE et HAP dans les végétaux

Echantillons	Localité	Autres paramètres	Durée d'exposition	Concentrations	Références
Taraxacum officinale (Dandelion), Plantago lanceolata (Plantain), cVascellum pratense (champignon), Rhytidiadelphus squarrosus (mousse) et ray-grass Lolium multiflorum)	Allemagne	Autoroutes	Non contrôlée	Pt : 3,6 – 30 ng/g Pd : 0,1 – 3, 1 ng/g Rh : 0,5 – 7 ng/g	Djingova <i>et al.</i> , 2003
Herbe (<i>Poa trivialis</i>)	Pologne	Route nationale (20600)	Non contrôlée	Pt : 8,98 ng/g Pd : 3,20 ng/g Rh : 0,68 ng/g	Lesniewska <i>et al.</i> , 2004
Herbe	Etats Unis	Autoroutes	Non contrôlée	Pt : 1,23 – 1,73 ng/g Pd : 0,97 – 1,44 ng/g Rh : 0,1 – 0,12 ng/g Ru : 0,16 – 0,23 ng/g Ir : 0,06 – 0,07 ng/g	Ely <i>et al.</i> , 2001
Herbe	Allemagne	Autoroute	Non contrôlée	Pt : 10,6 ng/g Rh : 1,54 ng/g	Helmers and Mergel (1998)
Herbe	Allemagne	Autoroute (sol contaminé)	Non contrôlée	Pt : 8,6 ng/g Pd : 1,9 ng/g Rh : 1 ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1998
Herbe	France	A31, trafic élevé (70000 V/J) Aéroport	Non contrôlée	∑ 16 HAP : 188 ng/g ∑ 16 HAP : 69 ng/g	Crépineau et Rychen, 2003
Herbe	France	A distances variables de l'autoroute à trafic très dense	Non contrôlée	∑ 16 HAP entre 0 - 10 m : 981 ng/g ∑ 16 HAP entre 10 – 50 m : 836 ng/g ∑ 16 HAP entre 50 – 150 m : 950 ng/g	Crépineau <i>et al.</i> 2003
Herbe	France	Zones rurale et industrielle	Non contrôlée	∑ 16 HAP rurale : 51,8 ng/g ∑ 16 HAP industrielle : 83,1 ng/g	Grova <i>et al.</i> , 2000
Ensilage de maïs	France		Non contrôlée	∑ 16 HAP : 10,15 ng/g	Grova , 2003
Ray-grass	France	Autoroute (59000 V/J) et route (7200 V/J)	75 jours	∑ 16 HAP autoroute : 115,68ng/g ∑ 16 HAP route : 413,66 ng/g	Tankari, 2003
Ray-grass, trèfle, fétuque, mix et Houllque laineuse (<i>Holcus lanatus</i>)	Angleterre	Site semi rural	10 mois	∑ 16 HAP fétuque : 136 – 510 ng/g ∑ 16 HAP <i>Holcus lanatus</i> : 120 – 730 ng/g ∑ 16 HAP ray-grass : 100– 900 ng/g ∑ 16 HAP mix: 120 – 550 ng/g ∑ 16 HAP trèfle: 130 – 940 ng/g	Killian <i>et al.</i> , 2001

Tableau 7 (suite): Concentrations en PGE et HAP dans les végétaux

Echantillons	Localité	Autres paramètres	Durée d'exposition	Concentrations	Références
Herbe, plantain	Belgique	Proximité d'une raffinerie	Non contrôlée	Σ 8 HAP herbe : 2 ug/g Σ HAP plantain : 8ug/g	Bakker <i>et al.</i> , 2000
Mousse	Finlande	Autoroute (à 5 et 100m)	7 semaines	Σ HAP5m : 494 ng/g Σ HAP100m : 140 ng/g	Viskari <i>et al.</i> , 1997
Chou	Allemagne	Route nationale	2 mois	Σ 14HAP : 79,25 – 328 ng/g	Franzaring <i>et al.</i> , 1992
Ray-grass, chou, tabac, poplar	Europe	Sites urbains	2 à 18 semaines	Σ 16 HAP : 1 – 2,7 ug/g	Klumpp <i>et al.</i> , 2002
Chêne, frêne, noisetier	Royaume Uni	Régions boisées	Non contrôlée	Σ HAP chêne : 41 ng/g Σ HAP frêne : 28 ng/g Σ HAP noisetier : 72 ng/g	Howsam <i>et al.</i> , 2000
<i>Melaleuca Leucadendra</i> (arbre) et herbe	Brisbane (Australie)	Sites rural(S1) et routiers (S2 : 42000 et S3 : 13000 V/J)	5 semaines à 7 mois	Σ 16 HAP arbre (S1): 180 – 280 ng/g Σ 16 HAP arbre (S2): 2100 – 2600 ng/g Σ 16 HAP arbre (S3): 850 – 1800 ng/g Σ 16 HAP herbe (S3): 147 ng/g	Müller <i>et al.</i> , 2001
Azalea (azalée)	Tokyo (Japon)	Sites routiers(49000 V/J)	12 mois	Pyrène : 3,12 – 495 ng/g Pérylène : 0,09 – 11 ng/g benzo(a)pyrène : 0,47 – 39,9 ng/g	Nakajima <i>et al.</i> , 1995
Chou, carotte, laitue, poireau, chicorée	Thessaloniki (Grèce)	Zone industrielle	Non contrôlée	Σ HAP chou : 25 - 108 ng/g Σ HAP carotte : 48 - 94 ng/g Σ HAP poireau : 72 - 116 ng/g Σ HAP laitue : 40 - 294 ng/g Σ HAP chicorée : 112 – 239 ng/g	Kipopoulou <i>et al.</i> , 1999
Carotte	Royaume Uni			Σ HAP carotte : 200 ng/g	

Tableau 8 : Concentrations en PGE dans les sols

Echantillons	Localité	Autres paramètres	Durée d'exposition	Concentrations	Références
Sol	Etats nis	Autoroutes (moyennes des échantillons 0 – 1m de 3 routes)		Pt : 58.3 ng/g Pd : 21.1 ng/g Rh : 5.4 ng/g	Ely <i>et al.</i> , 2001
Sol	Etats Unis	Sol prélevé à différentes distances (0-1m ; 3-4m et 50 m) de la route 933		Entre 0 – 1m ; Pt : 73.25 ng/g ; Pd : 31.48 ng/g ; Rh : 6.68 ng/g Entre 3 – 4, Pt : 16.95 ng/g ; Pd : 6.61 ng/g ; Rh : 1.75 ng/g A 50 m, Pt : 5.17 ng ; Pd : 2.51 ng/g ; Rh : 0.34 ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1998
Sol (120um)	France (Grenoble et Aix)	Routes et autoroutes de densités de trafic différentes (10000 – 80000 véhicules/jour)		Pt : 2.1 – 350 ng/g Pd : 1.3 – 532 ng/g Rh : 0.3 – 54 ng/g Ir : 0.02 – 0.54 ng/g	Amossé et Delbos, 2002
Sol normal (non exposé)	Allemagne			Pt : 0.5 - 4 ng/g Pd : < 0.4 – 1.2 ng/g Rh : < 0.1 – 0.6 ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1998
Sol prélevé entre 0 – 2 cm de profondeur et à différentes distances de la route	Allemagne	Autoroute (120000 véhicules/jour)		A 0 m Pt : >100ng/g ; Pd : 10 ng/g et Rh : 35 ng/g A 5 m Pt : 9 ng/g ; Pd : 0.9 ng/g et Rh : 1ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1998
Sol prélevé entre 2 – 5 cm de profondeur et à différentes distances de la route	Allemagne	Autoroute (120000 véhicules/jour)		A 0 m Pt : 100ng/g ; Pd : 3 ng/g et Rh : 30 ng/g A 5 m Pt : 5 ng/g ; Pd : 0.6 ng/g et Rh : 0.5ng/g A 20 m Pt : 0.8 ng/g ; Pd : nd ; Rh : 0.3 ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1998
Sol	Italie	Sites naturels, urbains, routiers		Pt sol naturel (1992) : 0.1 – 8.4 ng/g ; Pt sol urbain (1992) : 0.8 – 6.3 ng/g ; Pt sol urbain (2001) : 7 – 19.4 ng/g	Cinti <i>et al.</i> , 2002
Sol	Mexique	Sites routiers (Site1 : 200 véhicules /mn et Site 2 : 60 véhicules /mn aux heures de pointe)		Site1, Pt : 307.5 – 332.7 ppb ; Pd : 46.8 – 74 ppb et Rh : 26 – 39.1 ppb Site2, Pt : 2.2 – 8.5 ppb ; Pd : 12.2 – 32.4 ppb et Rh : 0.7 – 2.7 ppb	Morton <i>et al.</i> , 2001
Sol	Allemagne	Autoroute (1 prélèvement en 1994 et 1 autre en 1996)		En 1994, Pt 46 ng/g ; Pd : 6ng/g et Rh : 7ng/g. En 1996, Pt : 330 ng/g et Rh : 45 ng/g	Schäfer <i>et al.</i> ; 1999
Sols	Royaume uni	Routes et autoroutes		Pt : 0.3 – 40.1 ng/g et Pd : 2.1 – 57.9 ng/g	

2. Les facteurs influençant la contamination des végétaux

La contamination des végétaux par les polluants routiers, en particulier PGE et HAP, peut être influencée par de nombreux facteurs. Le schéma 1, établi à partir d'une synthèse de travaux de plusieurs auteurs, permet de distinguer deux grands groupes de facteurs : les facteurs abiotiques et les facteurs biotiques. Les paramètres abiotiques regroupent : les facteurs climatiques et édaphiques, et les propriétés physico-chimiques du polluant. Quant aux facteurs biotiques, ils sont liés aux caractéristiques intrinsèques du végétal (morphologie, composition chimique, stade de développement).

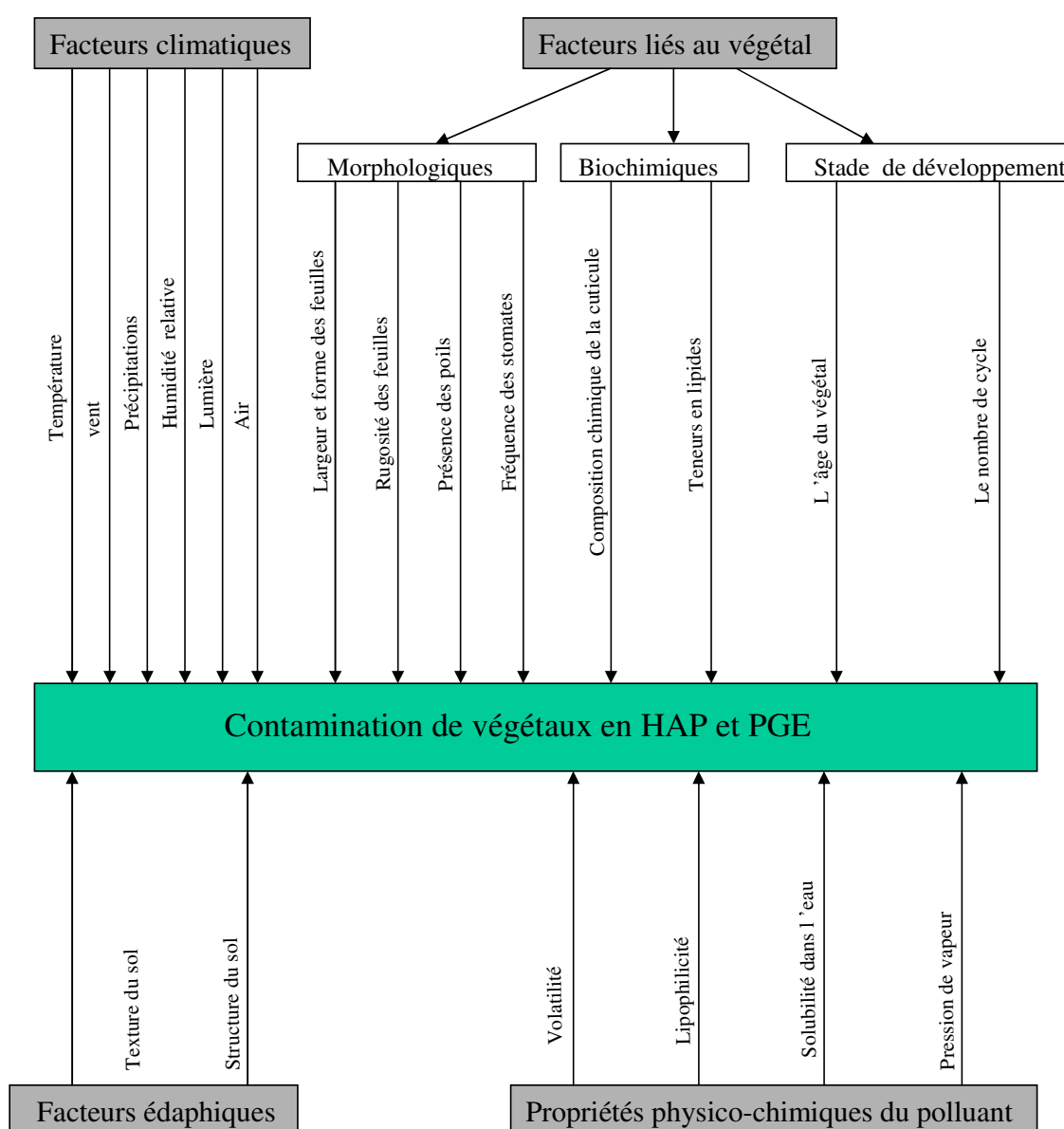


Schéma 1: Principaux facteurs influençant la contamination des végétaux

2.1. Les facteurs abiotiques

2.1.1. Les facteurs climatiques

2.1.1.1. Le vent

Le vent est le facteur fondamental de la dispersion des polluants. Il agit sur la dispersion des polluants en favorisant leur transport, leur dilution, leur diffusion horizontale. Le vent et plus précisément, sa vitesse et sa direction, affecte également la concentration de HAP des végétaux (Bakker *et al.*, 2001 ; Smith *et al.*, 2001) en modifiant la répartition des composés dans l'atmosphère. Le vent est le facteur principal de dispersion des polluants tels que les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques au niveau des routes avec une chaussée en enrobé classique. Des études (Bennouna, 1988 ; Piron-frenet *et al.*, 1994) sur les teneurs en polluants gazeux et métalliques ont montré que, quel que soit le site, les teneurs maximales se retrouvent du côté au vent quand ce dernier est perpendiculaire à la route. Ceci montre une dissymétrie du profil des pollutions de part et d'autre de la route. Un vent fort favorise la dispersion alors qu'un vent faible ou calme provoque la stagnation des polluants ; et l'influence des vents moyens est plus importante au niveau d'un site plat que d'un site en déblai (Garrec et Parmentier, 1994). L'influence de la vitesse du vent est généralement moins significative que celle de la direction (Esser, 1981 cité par Bennouma, 1988). Les vents de directions Nord – Est favorisent plus les dépôts de HAP que les vents de directions Nord – Ouest (Mastral *et al.*, 2003).

2.1.1.2. Les précipitations et l'humidité

Les précipitations limitent le transport des polluants : elles peuvent modifier le dépôt en agissant par lessivage ou en favorisant les dépôts humides. Par exemple, les temps pluvieux limitent le transport des polluants particuliers en les entraînant vers les sols (Garrec et Parmentier, 1994). L'importance du transport varie selon les types des polluants. D'après Granier et Chevreuil (1991), les retombées de micropolluants métalliques sont moins dépendantes des précipitations que les polluants organiques : cela serait dû à une grande importance des dépôts secs, l'essentiel de la pollution atmosphérique de ces métaux est associé à des aérosols. Toutefois Jarvis *et al.* (2001) ont montré que les pluies de forte intensité engendrent une baisse de concentrations en PGE due au lessivage des particules à la surface des feuilles. Le rôle des précipitations sur le lessivage des composés dépend de leur nature et du végétal concerné : une laitue lavée à l'eau entraîne l'extraction d'une part importante des HAP de haut poids moléculaire, tandis que sur un maïs, l'eau n'entraîne que

l'extraction d'une faible part des HAP (Bakker *et al.*, 2001). Plusieurs études mettent en évidence des corrélations positives entre l'humidité relative et les concentrations totales en HAP (Dickut and Gustafson, 1997 ; Sanusi *et al.* 1999 ; Mastral *et al.*, 2003). En période humide, la végétation est plus sensible aux polluants qu'en période sèche, d'une part parce que l'humidité permet une dissolution des dépôts de surface et leur pénétration à travers la cuticule et d'autre part parce qu'elle augmente le degré d'ouverture des stomates (Garrec et Parmentier, 1994).

2.1.1 3. La température et la lumière

La température est le facteur de variation de la forme sous laquelle les HAP sont présents dans l'atmosphère : gaz ou particules (Howsam *et al.*, 2000). Le coefficient de répartition octanol-air (K_{oa}) des HAP est thermo-dépendant, il détermine la forme (gazeuse ou particulaire) des composés selon la température ambiante. Quand les températures sont élevées, la pression de vapeur augmente, engendrant de ce fait une volatilisation des composés particuliers tandis qu'à température basse la contribution aux concentrations totales en HAP de la phase particulaire, particulièrement pour les composés lourds, sera plus grande par condensation (Dickut and Gustafson, 1997). La concentration en HAP des végétaux est également fonction de la température : elle augmente d'un facteur de 30 à 2000 quand la température passe de 5 à 50°C (Bakker *et al.*, 2001). La contamination en HAP du couvert végétal est directement liée à la concentration de ces composés dans l'air ambiant (Wagrowski et Hites, 1997). Le jour, les HAP de faible poids moléculaire se détachent des surfaces foliaires en se volatilisant et la nuit quand la température baisse, ils se déposent (Franzaring *et al.*, 1992).

La lumière agit au travers de la photo-dégradation des composés organiques. La photolyse est une voie importante de transformation de HAP dans l'environnement (Kamens *et al.*, 1990 ; Niu *et al.*, 2003). Plusieurs auteurs rapportent des variations saisonnières des teneurs en HAP particuliers dues à la photodégradation accentuée en été (Nakajima *et al.*, 1994 ; Bodzek *et al.*, 1993 cité par Nakajima *et al.*, 1994).

La photooxydation des HAP semble le processus le plus important, permettant de diminuer la concentration en HAP dans l'atmosphère et dans les eaux de surface : des expériences d'irradiation par des UV de solutions contenant des HAP (Miller et Olejnik, 2001), ont révélé de temps de décomposition de HAP très courts (en 20 secondes pour 50% du benzo(a)pyrène, en 1 minute pour le chrysène et en 7 minutes pour le fluoranthène). Cette rapide photodégradation de HAP poserait des problèmes expérimentaux.

Concernant les PGE, il n'y a pas d'études publiées sur l'influence de la température et de la lumière sur les concentrations en PGE des végétaux.

2.1.2. Les facteurs édaphiques : la texture et la structure du sol

Il existe une grande incertitude dans la connaissance de l'influence de la texture et de la structure du sol sur la contamination en PGE et HAP des végétaux. Cependant, l'étude de Djingova *et al.* (2003) révèle que le coefficient de transfert de Pt du sol vers la plante varie en fonction de la nature du sol : pour un sol de type « dépôts alluviaux de fleuve », le coefficient est significativement plus élevé que celui d'un sol de type « gisement quaternaire de carbonate ». Pour les HAP, peu d'études se sont focalisées sur l'effet de type de sol sur les teneurs en HAP de la plante car le transfert du sol à la plante est négligeable (Kipopoulou *et al.*, 1999).

2.1.3. L'intensité du trafic

Le trafic routier agit sur la quantité de polluants émis, sur leur dispersion et sur leur dépôt, et par conséquent sur le niveau de contamination des végétaux de bord de route. Des études ont mis en évidence de relations significatives entre les teneurs en PGE (Wäber *et al.*, 1996) ou en HAP (Müller *et al.*, 2001) des matrices végétales et la densité du trafic. Cependant cette relation entre l'intensité du trafic et les concentrations en polluants des végétaux n'est pas systématiquement établie. La corrélation entre les niveaux de contamination des végétaux et le trafic peut aussi dépendre des espèces concernées. Une étude réalisée par Ward *et al.* (1977) montre qu'une telle corrélation existe pour *Poa annua* et *Holcus Lanatus* mais pas pour *Dactylis glomerata* et *Paspalum dilatatum*. De même, Laaksovitra (1976), cité par Ho et Tai (1988), mentionne bien que les concentrations de l'écorce de *Pinus sylvestric* soient corrélées avec le trafic, une telle corrélation ne s'observa pas pour le lichen *Hypogymnia physode* qui pousse épiphytiquement sur l'écorce. L'effet du trafic peut aussi être masqué par d'autres facteurs intervenant sur l'émission et la dispersion des polluants ainsi que par le style de conduite. La température et la vitesse de conduite déterminent la quantité d'émission et de la distribution de HAP (Caddle *et al.*, 2001 ; Jensen et Hites, 1983).

2.1.4. La topographie du site

La géométrie de la route ou de l'autoroute a des répercussions sur le comportement des polluants et donc sur la contamination des végétaux. L'influence de la direction du vent et de la vitesse du vent sera différente selon que l'on soit sur une route en déblai, en remblai ou à

niveau. Ainsi, une route en remblai permet des conditions favorables à la dispersion et donc à la dilution des substances nocives : si la route est en remblai, les polluants seront évacués plus facilement jusqu'à 30 m par rapport au cas où la route est à niveau (Promeyrat, 2001). Par contre une route en déblai diminue la diffusion des polluants (Garrec et Parmentier, 1994).

2.1.5. La distance à la route

Des études traitant des mesures de polluants dans des échantillons d'air, de sol, de neige ou de végétaux, en fonction de la distance aux voies de circulation, s'accordent à dire que les concentrations sont plus importantes au niveau du terre-plein central, puis elles décroissent souvent de façon exponentielle avec l'éloignement à l'autoroute ou à la route (Flückiger *et al.*, 1979; Ward, 1990; Harrison et Jonhston, 1985; Hautela *et al.*, 1994 Bakker *et al.*, 2000). Les teneurs en PGE (Schuster *et al.*, 2000 ; Helmers *et al.*, 1997) et HAP (Viskari *et al.*, 1997) de végétaux diminuent avec la distance à la route. Pour les HAP, la contamination est beaucoup plus importante dans les 50 premiers mètres (Koeleman *et al.*, 1999) alors que pour les PGE, l'essentiel de la contamination semble s'effectuer entre 0 et 5 mètres de la voie routière (Schäfer *et al.*, 1998). Cependant, cette diminution de la contamination avec l'éloignement de la route n'est pas toujours vérifiée. En effet Crépineau *et al.* (2003) n'ont pas trouvé de différences significatives des concentrations totales en HAP dans les échantillons d'herbe prélevés à différentes distances (0 – 10 ; 10 – 50 et 50 – 150 mètres) de l'autoroute A 31 de la région lorraine. L'éloignement à la route est un facteur de variation de profil en HAP : de manière générale les composés les moins volatils (5 cycles et plus) se déposent majoritairement dans une zone restreinte autour de la zone d'émission et les composés les plus volatils (2 à 4 cycles) peuvent être transportés sur de longues distances (Crépineau *et al.*, 2003).

2.1.6. La durée d'exposition

En dehors de la concentration en polluant, la durée d'exposition à ce polluant peut avoir un effet sur la charge en polluant à laquelle le végétal va être soumis. La plupart des études traitant de la contamination en HAP ou en PGE des végétaux ne mentionnent pas la durée d'exposition au contaminant (Tableau 7). Seules quelques études abordent le temps d'obtention de l'équilibre air-plante, qui varie fortement selon les espèces (Thomas *et al.*, 1998 ; Bakker *et al.*, 2001). Les échantillons sont souvent prélevés systématiquement sur les différents sites sans tenir compte de leur durée d'exposition à la source polluante (Djingova *et al.*, 2003 ; Lesniewska *et al.*, 2004 ; Bakker *et al.*, 2000 ; Grova *et al.*, 2000), ce qui ne permet

pas de faire une comparaison très fiable des concentrations entre les différents sites d'exposition. L'idéal serait d'obtenir des échantillons homogènes dont la durée d'exposition à la charge polluante est connue ou contrôlée.

2.1.7. Les propriétés physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques sont également parmi les principaux facteurs influençant la contamination de végétaux. La part de la phase gazeuse ou particulaire est fonction des caractéristiques des molécules (Howsam *et al.*, 2000) et en particulier de leur volatilité (Bakker *et al.*, 2001), de leur lipophilicité, de la pression de vapeur, de la valeur de la constante de Henry (Meneses *et al.*, 2002) et de leur demi- vie (Kipopoulou *et al.*, 1999). La répartition gaz-particules est donnée par la constante de dissociation octanol-air (Koa) corrélée à la lipophilicité des HAP. (Lohmann et Jones, 1998). Lorsque la valeur du Koa est élevée, le dépôt particulaire augmente. La variation de concentration d'un végétal sera affectée directement par les variations dans la répartition des composés entre les deux modes de dépôt (gaz ou particule).

2.2. Les facteurs liés au végétal

Toutes les espèces végétales, et même les variétés d'une espèce évoluant dans une zone affectée par une pollution ne réagissent pas de la même manière aux polluants. Les caractéristiques morphologiques (l'architecture de la plante, la pilosité de la feuille...) et les caractéristiques chimiques (la composition de la cuticule, la teneur en lipides des feuilles..) sont parmi les principaux facteurs de variation à l'origine des différences de concentrations en PGE ou en HAP des végétaux. L'étude de Djingova *et al.* (2003), déterminant la distribution des métaux liés au trafic dont 5 PGE dans 8 espèces végétales à proximité d'autoroutes allemandes montre bien une différence d'accumulation de PGE en fonction des espèces. Par exemple au niveau de l'autoroute A1, les teneurs en Pt sont de 30 ng/g MS ; 10,1 ng/g MS et 4,6 ng/g MS respectivement dans *Taraxacum officinale* (pissenlit), *Plantago lanceolata* (plantain) et *Lolium multiflorum* (ray-grass annuel). La rugosité des feuilles augmente le dépôt de HAP de forme particulaire (Howsam *et al.* 2000), les particules sont piégées et se décrochent difficilement (Bakker *et al.*, 2001). Le rendement et la densité d'une pâture sont des facteurs de la variation des niveaux de concentration par une incidence sur la surface d'échange avec la phase gazeuse (Smith *et al.*, 2001). Par exemple, la surface de dépôt des végétaux est 6 à 14 fois supérieure à celle du sol sur lequel ils se développent (Simonich et Hites, 1994). Une feuille avec une fréquence de stomates élevée sera plus affectée par la

contamination : plus de stomates sont autant de sites de pénétration des polluants supplémentaires (Garrec et Parmentier, 1994). Toutefois, la part des stomates dans la variation de concentration de HAP reste limitée même si elle n'est pas nulle (Barber *et al.*, 2002). L'aptitude d'une plante à accumuler les HAP n'est pas exclusivement liée à des facteurs structuraux ou à sa capacité à limiter ses échanges gazeux. Ainsi sur un même site et pour une même exposition à la pollution automobile, les feuilles de *Pyrus Calleryana* (poirier) et *Tiliaeuchlora* (tilleul), qui sont morphologiquement identiques, présentent des concentrations en HAP significativement différentes (Venera *et al.*, 2002). Muller *et al.* (2001) révèlent qu'en atmosphère polluée, à proximité d'une autoroute en Australie, les feuilles de l'espèce arbustive (*Melaleuca leucadendra*) accumulent plus de HAP que l'herbe. Une différence nette des profils est d'ailleurs observée entre les feuilles de ces deux espèces, avec des concentrations élevées de HAP de faible poids moléculaire et des faibles concentrations pour les composés de haut poids moléculaire dans *Melaleuca leucadendra* par rapport à l'herbe. Cette différence interspécifique dans l'accumulation est expliquée par les auteurs comme étant due au format et à la teneur en lipides des feuilles. La concentration en lipides des plantes a une influence sur la concentration en HAP des tissus végétaux. Simonich et Hites (1994) montrent en prélevant dans le centre d'une ville américaine avec un trafic routier moyen, des échantillons qui diffèrent par leur contenu en lipides, que ce sont les tissus avec le plus de lipides qui ont aussi le plus de HAP par unité de MS. Il est montré en effet que les cires cuticulaires sont de très bons accumulateurs de composés organiques (Müller *et al.*, 2001). La cutine composant la cuticule est responsable de 70 à 90% de l'adsorption (Thomas *et al.*, 1998) et c'est la qualité des cires présentes plutôt que l'épaisseur qui modifie la concentration (Smith *et al.*, 2001).

D'autres facteurs biotiques liés à l'âge, au stade physiologique de la plante peuvent affecter la contamination des végétaux par les polluants, même si pour les PGE et les HAP, aucune étude n'a traité de cet aspect à notre connaissance. Signalons que la différence de contamination entre les espèces n'est pas toujours vérifiée : les travaux de Killian *et al.* (2001) n'ont pas trouvé de différences significatives dans l'accumulation de HAP par plusieurs espèces végétales (ray-grass, trèfle, fétuque, mélange herbacée et houlque laineuse) exposées sur un site semi rural, dans le nord ouest de l'Angleterre.

3. Les méthodes d'évaluation de la contamination des végétaux

L'utilisation des méthodes standardisées d'évaluation de la contamination des végétaux potentiellement ingérés par les ruminants est primordiale car elle permet d'obtenir dans des conditions quasi maîtrisées des données fiables et comparables. Les données bibliographiques relatant les contaminations des fourrages ou des sols sont souvent difficilement valorisables, du fait de milieux discontinus et hétérogènes quant aux polluants suivis, mesurés dans des matrices incompatibles avec l'extrapolation aux pâtures (chou, mousses ou aiguilles de pin comme bioindicateurs). Afin d'évaluer les modalités de la contamination des fourragères par les PGE et les HAP, nous utiliserons la bioindication végétale avec le ray-grass comme bioaccumulateur, qui présente l'avantage d'être la principale espèce fourragère française; et aussi les SIG (Systèmes d'Informations Géographiques) qui permettent d'établir des cartes de pollutions pour anticiper ainsi les risques sanitaires liés à une contamination des fourrages. Les définitions et les principes de ces deux méthodes sont décrits ci-dessous.

3.1. La bioindication végétale

La bioindication existe depuis plusieurs dizaines d'années, mais avec l'apparition croissante des lois environnementales en France et en Europe, visant à protéger les écosystèmes et les espèces qui les peuplent, son utilisation est de plus en plus fréquente.

3.1.1. Définition et principes de la bioindication végétale

La bioindication est définie de manière générale selon Blandin (1986) comme « un organisme ou ensemble d'organismes qui, par référence à des variables biochimiques, cytologiques, ou éthologiques, permet de façon pratique et sûre, de caractériser l'état d'un écosystème ou d'un écosystème, et de mettre en évidence aussi précocement que possible leurs modifications naturelles ou provoquées ».

Ainsi la bioindication végétale fait appel à l'usage de végétaux ou d'organes végétaux. L'effet d'un polluant sur les végétaux est fonction de sa dose, de sa nature et aussi de l'espèce et de la variété autrement dit de leur sensibilité au polluant. Ce sont ces réactions particulières des feuilles de végétaux vis à vis des polluants qui sont mises à profit dans le cadre de la bioindication végétale.

Les objectifs principaux de la bioindication végétale sont :

- de détecter rapidement la présence d'un polluant,
- de délimiter sa zone d'impact (cartographie),

- et d'avoir une idée de ses concentrations dans le milieu (Garrec et Parmentier, 1994).

3.1.2. Les différents concepts de la bioindication végétale

Il existe deux approches de bioindication végétale : l'approche passive et l'approche active :

- L'approche passive consiste à utiliser la végétation endémique (végétaux en place). Si elle a pour avantage la disponibilité permanente de la végétation utilisée, elle présente par contre les inconvénients de ne pouvoir choisir ni les sites, ni les espèces, ni leur environnement. Il s'agit d'une intégration rétroactive, sur une plus ou moins longue durée de la pollution, des paramètres stationnels (climat, gestion) et des facteurs propres au végétal (variabilités génétiques).
- L'approche active sous-entend la mise en place sur un site choisi pendant une période donnée de végétaux sélectionnés et cultivés dans des conditions standardisées. Même si elle nécessite une procédure de mise en place et de surveillance, elle permet de se dégager des variabilités liées aux facteurs génétiques et stationnels.

Afin d'augmenter la performance du diagnostic, l'utilisation simultanée de ces deux approches est souhaitable.

La bioindication végétale active ou passive fait toujours appel à des types de végétaux: des bio-indicateurs, des bio-accumulateurs, des bio-moniteurs ou des bio-marqueurs.

- Les bioindicateurs sont des végétaux sensibles aux polluants qui vont présenter des nécroses caractéristiques et feront l'objet d'observations sur le terrain. L'avantage de cette forme de bioindication réside dans sa simplicité et sa rapidité, en revanche il existe des possibilités de confusion sur l'origine des nécroses. Garrec et Parmentier (1994) notent que l'estimation ou la cartographie des différents niveaux de pollution pourra se faire soit en utilisant l'apparition des nécroses sur les feuilles des végétaux de sensibilités différentes, soit en établissant des classes à partir de la taille des nécroses sur la même espèce sensible.
- Les bioaccumulateurs sont des plantes résistantes pouvant accumuler le polluant sans endommager les fonctions vitales. Ce qui permet d'évaluer ou d'estimer la quantité totale d'un polluant dans la plante au bout d'un temps donné car le polluant ne perturbe pas l'accumulation. Les avantages de cette méthode sont la précision sur la nature du polluant et sur sa concentration dans le végétal mais elle présente les inconvénients du coût des analyses et de la non-disponibilité immédiate des résultats. La cartographie des différents

niveaux de pollution pourrait se réaliser à partir des concentrations mesurées dans le végétal. Cela permet de tracer des courbes de même niveau de pollution ou « Isopols ».

- Les biomoniteurs sont des végétaux dont on va noter la présence (abondance) ou l'absence, la composition relative dans les écosystèmes. Les bio-moniteurs font l'objet d'identification, de comptages et d'études statistiques de populations. Les lichens et les mousses sont généralement utilisés dans ce cas.
- Les bio-marqueurs sont définies par Lagadic *et al.* (1997) cité par Garrec et Van Haluwyn (2002) comme un changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique qui révèle l'exposition présente ou passée d'un individu à au moins une substance chimique à caractère polluant.

La bioindication végétale active fait nettement diminuer la variabilité naturelle au niveau des végétaux et utilise différents types de végétaux. Dans cette étude, seuls les bio-accumulateurs seront utilisés.

3.2. Système d'information géographique (SIG)

3.2.1. Définition

L'information géographique peut être définie comme : «la représentation d'un objet ou d'un phénomène réel, localisé dans l'espace à un moment donné » (Quodverte, cité par Bordin, 2002). Cependant, dès 1990, deux types d'informations géographiques sont distinguées : l'information géographique par nature, laquelle concerne la représentation et la caractérisation du terrain et l'information géographique par destination, qui ne donne pas une description physique du territoire mais est utile à son exploitation (Didier, 1990).

L'information géographique par nature est toute information intrinsèquement géographique dont on possède explicitement les informations d'emprise sur le territoire (Exemples : une route, une commune, un cours d'eau, une parcelle, un point kilométrique, etc.).

Parmi les informations géographiques par destination, on peut encore distinguer deux types d'informations : les informations venant enrichir la connaissance d'informations géographiques par nature, (comme le classement d'une route, le taux de pollution d'un cours d'eau ou le nombre d'enfants d'une commune) et les informations moins naturellement perçues comme géographiques mais susceptibles de le devenir grâce à une caractéristique (comme par exemple un lien avec une commune, une adresse, un point kilométrique)

permettant de le localiser. Ainsi pour différencier ces deux types d'informations géographiques par destination, on pourrait parler :

- d'information géographique par destination localisée : une information qui participe à la description d'une information géographique par nature (exemples : un nom, une référence, des caractéristiques, etc.) ;
- et d'information géographique par destination localisable : une information localisée en référence à une information géographique par nature (exemples : un habitant, un client, une entreprise etc.).

Conclusions de la synthèse bibliographique

Le trafic routier est à l'origine d'émissions de PGE et HAP, molécules potentiellement toxiques, vers l'atmosphère, et des risques de dépôts sur l'ensemble de la surface terrestre. Ces dépôts, affectant aussi les zones de pâturages, peuvent engendrer une contamination du fourrage situé à proximité de ces sources et, par conséquent, un risque de transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire du ruminant. Les données bibliographies mettent en évidence la présence de ces polluants aussi bien dans les végétaux que dans le sol, seuls les niveaux de concentrations et les profils diffèrent. Les modalités du dépôt de PGE et HAP sur les fourrages sont liés aux conditions environnementales, aux propriétés physicochimiques des molécules et aux caractéristiques morphologiques et chimiques du végétal concerné. Cependant les modalités de dépôts de ces polluants ne sont pas suffisamment explorées. Il faut souligner aussi que, dans les études effectuées sur la pollution des végétaux à proximité des routes, l'homogénéité des facteurs de variations n'est pas systématiquement vérifiée. Par exemple, la durée d'exposition aux polluants n'est pas toujours connue, la végétation n'est pas homogène sur tous les sites de prélèvement. La non maîtrise de ces éléments ne permet pas de visualiser aisément les effets de facteur de variation de la contamination de fourrages et d'effectuer une comparaison fiable.

L'originalité de notre travail réside dans le suivi de dépôt en simultané des polluants métalliques (PGE) et organiques (HAP) sur du fourrage à partir d'une méthode standardisée permettant la prise en compte de l'homogénéité des facteurs.

Il s'agit :

- d'établir une comparaison dans des conditions identiques sur le comportement de deux groupes de familles de molécules distinctes, métalliques (PGE) et organiques (HAP) vis-à-vis du ray-grass.
- de déterminer la cinétique de dépôt de PGE et de HAP sur le ray-grass.
- de mesurer l'effet de la densité du trafic sur la contamination en PGE et HAP du ray-grass
- de réaliser une mesure spatialisée de l'exposition du ruminant laitier à l'échelle d'une exploitation agricole par la détermination des teneurs en PGE et HAP dans le ray-grass.

2^{ième} Partie : Etudes expérimentales

Chapitre 3

Chapitre 3

Cinétique de dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass exposé en bordure d'autoroute

1. Introduction

Le trafic routier est à l'origine d'émissions de polluants métalliques et organiques susceptibles de contaminer les matrices environnementales à proximité des voies routières. Les PGE proviennent de l'abrasion du revêtement des pots catalytiques des véhicules, et sont principalement le platine, le palladium et le rhodium (Ravindra *et al.*, 2004). Un lien a été établi entre l'augmentation de l'utilisation des catalyseurs automobiles et l'augmentation des concentrations de PGE dans l'environnement (Barbante *et al.*, 2001 ; Cinti *et al.*, 2002 ; Amossé et Delbos, 2002 ; Djingova *et al.*, 2003). Des travaux ont aussi montré que ces éléments étaient susceptibles d'être assimilés par les plantes (Pallas et Jones, 1978 ; Schäfer *et al.*, 1998) et des concentrations de Pt, allant de 1,2 à 30 ng/g MS ont été détectées dans l'herbe à proximité d'autoroute (Ely *et al.* 2001 ; Djingova *et al.* 2003) alors que la concentration en Pt dans l'herbe isolée de toute source d'émission était inférieure à 0,03 ng/g MS (Helmers et Mergel, 1998). Certains composés de platine sont cytotoxiques et ont des effets mutagènes et carcinogènes et agissent sur les microorganismes à très petites doses (WHO, 1991, Bünger *et al.*, 1996 ; Gebel *et al.*, 1997). Le Pd et le Rh ainsi que leurs composés sont potentiellement allergéniques (Van Ketel et Niebber, 1981 ; Castelain et Castelain, 1987).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont produits lors de combustion incomplète de matières organiques à haute température (Shabad *et al.*, 1980 ; Moll, 1995). Le trafic routier est l'une de principales sources d'émissions lors de la combustion du carburant dans les moteurs des véhicules (Duran *et al.*, 2001 ; Hautela *et al.*, 1995 ; Hewitt et Rashed, 1991). Plusieurs études ont permis de détecter des concentrations totales en HAP allant de 120 à 950 ng/g MS dans de l'herbe à proximité des routes et autoroutes (Bryselbout *et al.*, 2000 ; Crépineau *et al.*, 2003 ; Crépineau-Ducoulombier *et al.*, 2004), la contamination étant plus importante dans les 50 premiers mètres à partir de la route. Les HAP sont des composés potentiellement mutagènes et persistants dans l'environnement.

Les émissions de PGE et HAP dues aux trafics autoroutiers représentent une source de contamination potentielle de fourrage. Ces composés entrent dans la chaîne alimentaire suite à l'ingestion massive de fourrages contaminés par les ruminants laitiers (par exemple, 15 à 20

kg de matière sèche /jour/vache laitière). L'objectif de ce travail est d'étudier les cinétiques de dépôt de PGE et HAP sur un fourrage modèle (ray-grass).

2. Matériel et Méthodes

2.1. Culture du ray-grass

Dans le but de limiter la variabilité interspécifique sur terrain et de disposer d'un point témoin, nous avons adapté et utilisé une méthode de culture standardisée (German VDI 3957), utilisant l'espèce monocotylédone *Lolium perene* (Garrec et Haluwyn, 2002). Le ray-grass est un fourrage couramment employé dans l'alimentation des ruminants, ce qui permet de se rapprocher au mieux des conditions de terrain. De plus, il est souvent utilisé en bioaccumulation dans le contrôle des concentrations en divers polluants dont les polluants organiques (Crépineau-Ducoulombier *et al.*, 2004) et métalliques (Klump *et al.*, 2002). Dans un phytotron maintenu sous des conditions standardisées de température (15°C), de lumière (14H/24H) et d'humidité (60 à 80%), les cultures sont effectuées dans des pots de 22,5 cm de diamètre contenant 5 litres de terreau universel (NF U 44-571, 23% de matière organique) et 1,35 g de graine (Photo 1). Les pots sont conservés dans ces conditions durant un mois. Chaque fois que les plants de ray-grass atteignent 10 à 12 cm de hauteur, ils sont coupés en leur milieu afin de les renforcer. Les plants sont régulièrement arrosés tous les deux jours avec une dose de 250 ml d'eau ordinaire par pot. Les teneurs en PGE du terreau sont vérifiées car un transfert de PGE du sol vers la plante est suspecté (Schäfer *et al.*, 1998). Elles sont de 0,25 ; 2,1 et 18,3 ng/g MS respectivement pour le Pt, Pd et Rh. Pour les HAP, les teneurs n'étaient pas contrôlées car le transfert du sol vers la plante est négligeable (Kipopoulou *et al.* 1999).



Photo 1 : Culture du ray-grass au phytotron

2.2. Caractéristiques des sites d'étude

Deux sites sont choisis dans l'Est de la France (Lorraine) pour l'exposition des pots de ray-grass. Un site routier (autoroute A33) avec un trafic moyen de 65000 véhicules par jour. Aux heures de pointe, la vitesse moyenne se situe entre 50 et 60 km/h à cause du trafic élevé et la présence d'une pente. Un site isolé, la pâture réservée aux vaches laitières de la ferme expérimentale (la Bouzule) de l'ENSAIA, étant éloignée des axes routiers (la route la plus proche se situe à 700 m).

2.3. Exposition de pots de ray-grass sur site

Après 4 semaines de culture dans des conditions contrôlées au phytotron, 91 pots de ray-grass sont préalablement placés le long de l'autoroute A33 pour une durée d'exposition de 8 à 90 jours. La fréquence du prélèvement est de 15 jours et chaque prélèvement est effectué sur 7 pots. A l'issue du 90^{ème} jour d'exposition à l'autoroute, les 49 pots de ray-grass restant sont transférés vers le site isolé (la Bouzule) pour une période d'exposition de 5 semaines. Le prélèvement est effectué chaque semaine (7 pots par prélèvement). Des mesures d'air ont été préalablement effectuées sur le site isolé et les résultats ont révélé des teneurs en HAP inférieures aux limites de détection. Les feuilles de ray-grass sont coupées avec une cisaille préalablement rincée avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'hexane à 6 cm du sol, afin d'éviter toute interférence tellurique, et emballées dans du papier aluminium étiqueté. Les concentrations en PGE et HAP sont déterminées dans tous les échantillons du ray-grass exposés ainsi que dans les échantillons témoins.

2.4. Mesures des paramètres du milieu

En vue de déterminer l'influence des paramètres du milieu sur les niveaux de concentration en PGE et en HAP du ray-grass ainsi que les éventuelles interactions, des mesures des paramètres climatiques et du trafic routier sont effectuées durant toute la campagne d'exposition. La densité du trafic journalier est relevée chaque semaine avec un compteur manuel. Les paramètres climatiques font partie des facteurs les plus importants dans la dispersion des polluants atmosphériques. Pour limiter leur grande variabilité, les sites sont choisis dans la même région « le Plateau Lorrain » et sont à moins de 20 km l'un de l'autre. Les données météorologiques sont fournies par les stations de Météo France. Ce sont pour le site A33, la station de Nancy – Essey, et pour la Bouzule, la station d'Amance. Au niveau de ces stations, les données fournies à un pas de temps journalier concernent les températures moyennes et les précipitations cumulées.

2.5. Préparation des échantillons et dosage de PGE et HAP

Après les prélèvements, les échantillons sont mis séparément à sécher dans un phytotron réglé à 30°C pendant 5 jours et sont broyés en petits morceaux de 1,5 mm de longueur (Crépineau *et al.*, 2003). Le séchage permet d'assurer une valeur de référence constante en déterminant le poids sec.

2.5.1. Extraction et analyse de PGE

Le dosage a lieu à l'Etablissement Public des Laboratoires Départementaux (EPLD) de Lagor (France). Après le séchage, les échantillons d'herbe sont minéralisés dans un système fermé avec chauffage au micro-onde ETHOS 1600 de Thermoélectron. Une prise d'essai de 1g est prélevée et placée dans le récipient de digestion. 2,5 ml d'acide nitrique 69%, 1 ml d'eau oxygénée 30% et 5 ml d'eau déionisée sont ajoutés par la suite. Après agitation, le mélange est laissé au repos jusqu'à l'arrêt de toute réaction visible. En général, il est préférable de laisser agir 12 heures pour que la digestion commence à froid et éviter ainsi la dépressurisation lors du chauffage. Le bouchon est fermé et les réacteurs sont placés dans le micro-onde. Après le lancement du programme de la digestion, une montée progressive de la température est effectuée pour arriver à un palier de minéralisation de 160°C. Ce palier est maintenu pendant 15 minutes. A la fin de digestion, le minéralisat est repris dans une fiole jaugée de 25 ml.

L'analyse est effectuée par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP/MS) VARIAN UltraMass utilisant des étalons internes : Iridium 194 pour le Pt (194-195-196-198); Inadium 115 pour le Pd (106-108) et pour le Rh (104-105). Les limites de quantification sont de 0,20 ng/g MS pour le Pt et le Rh, et de 0,5 n/g MS pour le Pd.

2.5.2. Extraction et analyse de HAP

Le dosage de HAP est effectué à l'UR AFPA-INPL (Nancy - France) et concerne 12 molécules : 3 HAP comportant 2 à 3 cycles aromatiques (acénaphthène, phénanthrène, anthracène), 4 HAP à 4 cycles (fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène) et 5 HAP à 5 cycles et plus (benzo[b]fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)perylène et dibenzo(a,h)anthracène). La méthode d'extraction (Schéma 2) utilisée repose sur la procédure décrite par Dugay *et al.* (2002) modifiée. 2 g d'herbe séchée sont introduits dans 50 ml de toluène et placés dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. Le mélange est filtré avec des filtres GFA de 50 mm de diamètre pour éliminer les résidus d'herbe. Le liquide recueilli subit une évaporation rotative avec une température maximale de

40°C pour éviter la volatilisation de HAP. 50 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium 1N, de méthanol et d'eau (80 : 20) sont ajoutés puis on procède à une saponification à 60°C pendant 30 mn. Le conditionnement des cartouches Oasis HLB se fait en utilisant successivement 5 ml de chlorure de méthylène, 5 ml de méthanol et 5 ml d'eau distillée à une vitesse de 10 ml/mn. Le passage des échantillons saponifiés à travers ces cartouches à la vitesse de 1ml/mn permet de retenir les HAP. Les cartouches sont ensuite lavées avec 10 ml d'eau distillée. Les HAP sont récupérés par élution avec 8 ml de chlorure de méthylène. Le sulfate de sodium est ajouté à l'extrait pour piéger l'eau avant de procéder à une évaporation à sec. Les HAP sont récupérés dans 1 ml d'acétonitrile, filtrés avec des filtres minisart RC et conservés à - 20°C avant d'être analysés.

Les extraits sont analysés par chromatographie liquide à haute pression (HPLC). Le système HPLC est composé d'un passeur d'échantillons (Water 717 plus), d'une pompe (Waters 600) comprenant une boucle d'injection de 20 µl, un four de colonne (Treater), un détecteur fluorimétrique (Waters 2475) et un logiciel d'intégration (Millennium 32). L'analyse HPLC est effectuée en utilisant une colonne Vydac 201TP (54 250 x 4,6 mm, 5µm) avec un programme de gradient d'élution utilisant l'acétonitrile (CH₃CN) et l'eau (H₂O) permettant une bonne séparation de pics de HAP (Tableau 9). La détection est effectuée par fluorimétrie (Tableau 10). Les résultats d'analyse sont exprimés en ng/g de matière sèche et les limites de quantifications sont de 0,2 ng/g MS.

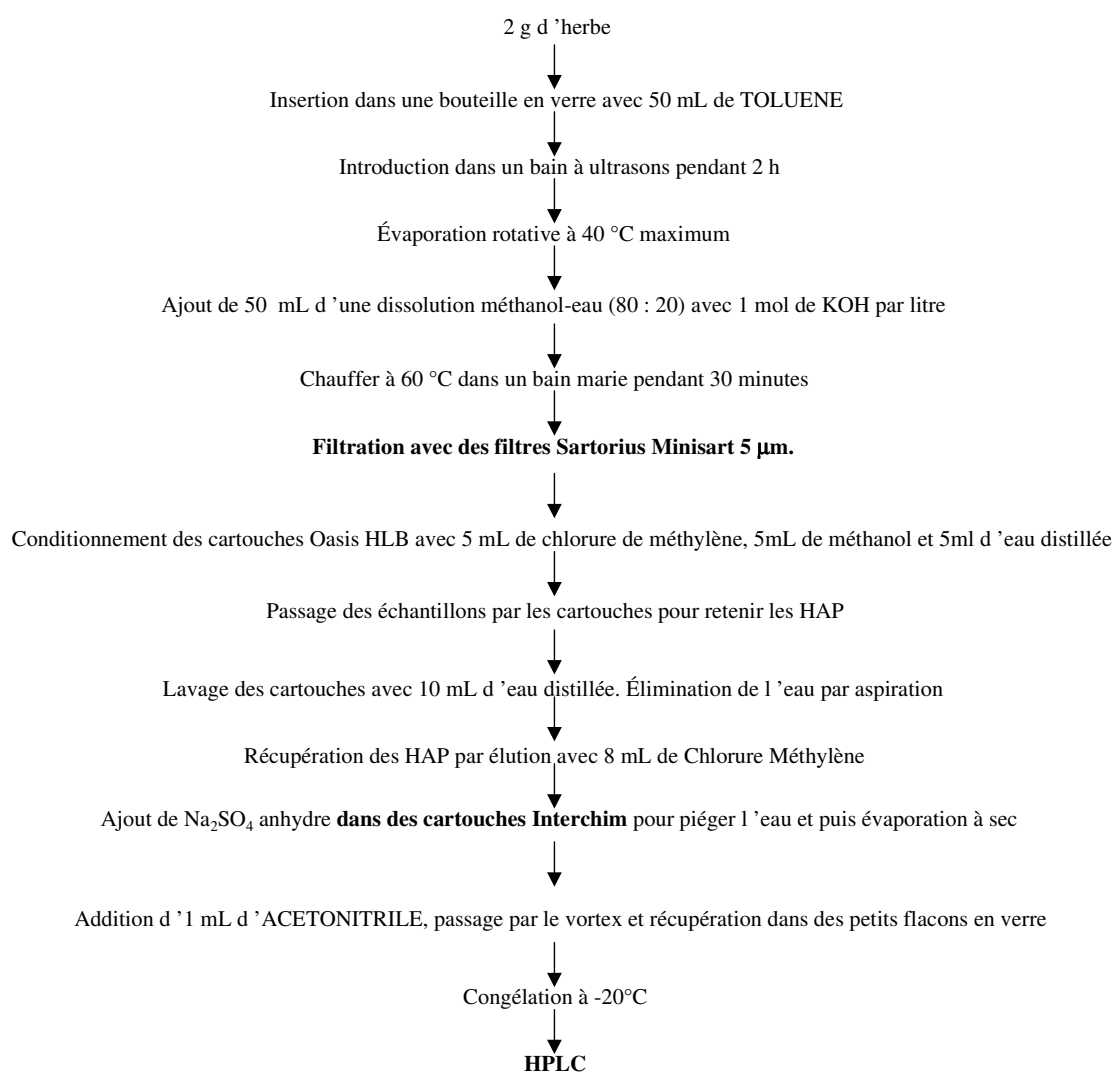


Schéma 2 : Méthode d'extraction des HAP de l'herbe (Dugay *et al.*, 2002) modifiée

Tableau 9 : Programme de gradient d'élution (HPLC)

Temps (minute)	Acétonitrile (%)	Eau ultrapure (%)
0	40	60
20	80	20
30	80	20
40	95	5
50	95	5
51	40	60
65	40	60

Tableau 10 : Détection fluorimétrique

	Temps de Rétention (minute)	Longueur d'ondes d'excitation (nm)	Longueur d'ondes d'Emission (nm)	Temps (minute)
Acénaphène	18.6	280	355	0-21.5 min
Phénanthrène	20.7			
Anthracène	22.1	250	420	21.5-26 min
Fluoranthène	23.7			
Pyrène	24.7			
Benzo[<i>a</i>]anthracène	28.8	270	405	26-30.5 min
Chrysène	29.8			
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène	34.6	295	405	30.5 – 65 min
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène	37.9			
Benzo[<i>a</i>]pyrène	40.1			
Dibenz[<i>a,h</i>] anthracène	45.7			
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylène	46.6			

2.6. Exploitation statistique

Sur les concentrations en Pt, Pd et Rh et les concentrations totales en HAP obtenues, nous avons effectué une analyse de variance (Procédure GLM du logiciel SAS) à un facteur (le temps d'exposition), 13 modalités et 3 répétitions par modalité (au risque de 5%) suivie d'une comparaison de moyennes basée sur le test de Student (au risque de 5%).

3. Résultats

3.1. Paramètres du milieu

Durant toute la campagne d'expérimentation, des mesures de précipitations, de température, d'hygrométrie et du trafic routier sont effectuées. Pendant la période d'exposition à l'autoroute (J0 à J90), la température moyenne sur deux semaines de mesure est comprise entre 17 et 26°C, le trafic routier entre 59000 et 74500 véhicules par jour. Les précipitations sont comprises entre 0 et 50 mm. Durant les 5 semaines d'exposition à la Bouzule (S1 à S5), la température moyenne est comprise entre 3 et 12°C et les précipitations entre 3 et 30 mm. (Tableau 11).

Tableau 11 : Variation de la densité du trafic, de la température et des précipitations en fonction de la durée d'exposition à l'autoroute (J8 à J90) et à la Bouzule (S1 à S5)

Sites d'exposition	Autoroute								Pâturée isolée				
Paramètres	J0	J8	J15	J30	J45	J60	J75	J90	S1	S2	S3	S4	S5
Température (°C)	15	21	20	19	25	26	22	17	9	12	10	4	3
Précipitations (mm)	0	0	25	26	4	50	7	37	29	19	31	9	3
Trafic routier (véhicule/jour)	0	70080	70752	72720	74160	58992	71904	74688	-	-	-	-	-

3.2. Cinétique du dépôt de Pt, Pd et Rh sur le ray-grass

3.2.1. Les concentrations en Pt, Rh et Pd en fonction de la durée d'exposition

La figure 4 donne l'évolution des concentrations en Pt, Pd et Rh détectés sur le ray-grass durant l'exposition à l'autoroute (J0 à J90) et après l'arrêt d'exposition (S1 à S5). Les concentrations en Pd sont plus élevées que celles du Rh et du Pt. Les concentrations en Pd varient de 1,5 à 6,8 ng/g MS alors que celles de Rh se situent entre 1,5 et 3 ng/g MS et les concentrations du Pt varient entre 0,3 et 1,4 ng/g MS.

L'exposition des pots du ray-grass à l'autoroute entraîne une augmentation de concentrations dans les échantillons étudiés. L'analyse de variance montre un effet durée d'exposition significatif pour le Pd et le Rh. Les cinétiques de dépôt de Pd (Fig 4a) et de Pt (Fig 4c) permettent de distinguer deux phases :

- une première phase de J0 à J8 durant laquelle les concentrations en Pd et Pt du ray-grass augmentent rapidement d'un facteur 3 ;
- et une seconde phase de J8 à J90 où le facteur de variation est inférieur à 2.

Pour le Rh (Fig 4b), le facteur de variation entre le ray-grass exposé et non exposé est relativement faible (<2).

Les figures 4a et 4c indiquent aussi une absence de décroissance de concentrations en Pd et Pt suite à l'arrêt de l'exposition. Pour le Rh, les concentrations baissent quand les pots de ray-grass sont placés sur la pâture isolée.

3.2.2. Le Profil en PGE

La répartition de PGE dans les plants du ray-grass est différente entre le ray-grass exposé et le ray-grass non exposé. Dans le ray-grass non exposé (J0), les concentrations en Pd (1,5 ng/g) et en Rh (1,6 ng/g MS) sont similaires, et supérieures à celle du Pt (0,2 ng/g MS). Dans le ray-grass exposé (J8 à J90), les concentrations en Pd augmentent de 4,5 à 6,8 ng/g MS. Ces teneurs en Pd sont plus élevées que celles de Rh ou Pt qui augmentent aussi de 1,6 à 3,1 ng/g MS et 0,7 à 1,5 ng/g MS respectivement. Ainsi le profil en PGE varie considérablement durant l'exposition à l'autoroute : le Pd est le composé majoritaire comparé au Rh et au Pt, et représente jusqu'à 60% du total des PGE à J90.

Après le transfert en milieu non exposé (S1 à S5), les concentrations en Pd (4 à 4,7 ng/g MS) restent toujours supérieures à celles de Pt (0,6 à 1,1 ng/g MS) et Rh (0,7 à 1 ng/g MS) qui deviennent similaires (Figure 4).

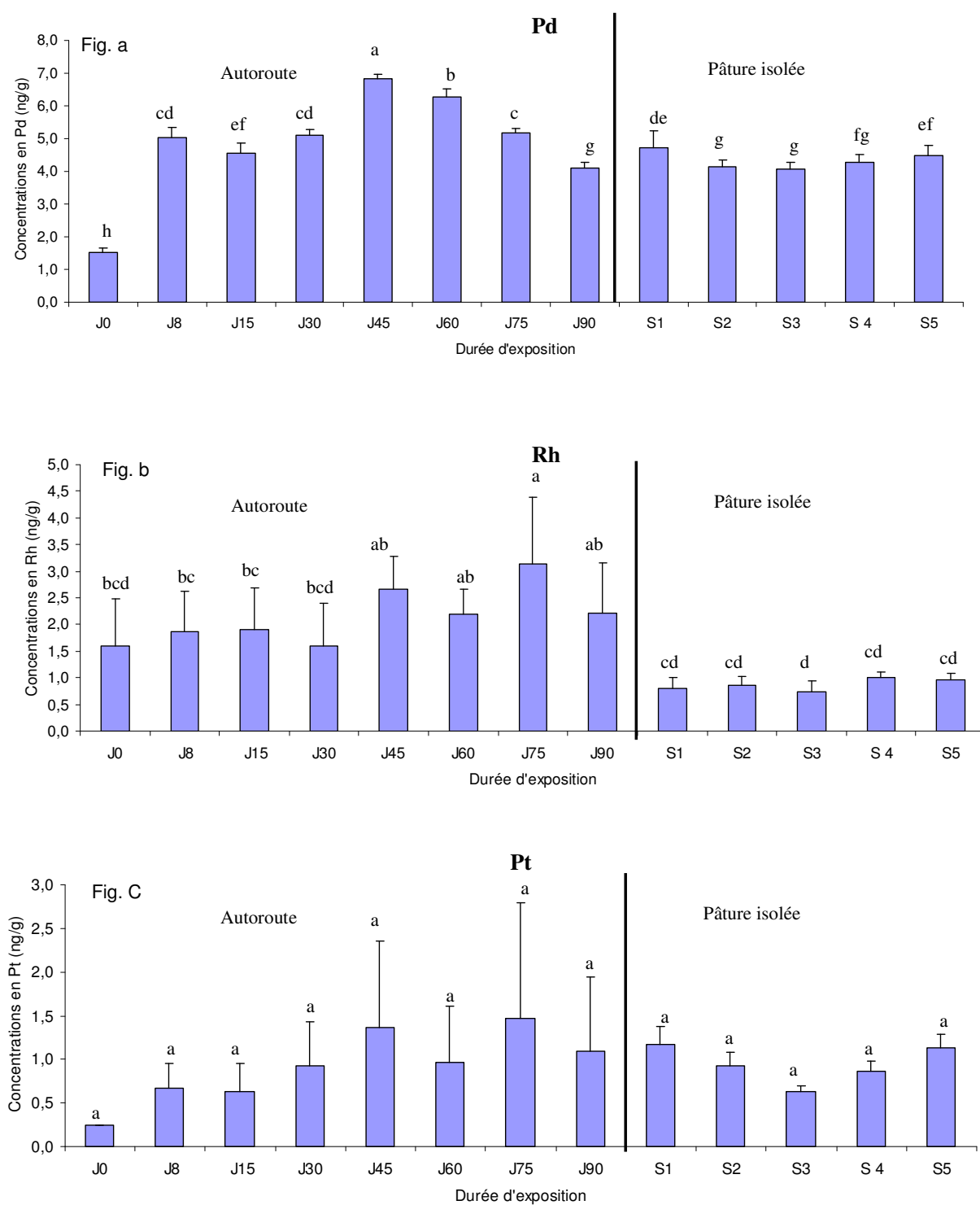


Figure 4 : Cinétique d'évolution de concentrations de Pd, Rh et Pt du ray-grass exposé à l'autoroute (J0 à J90) et à la pâture isolée (S1 à S5)

Au niveau de chaque graphique, les colonnes portant des lettres distinctes sont significativement différentes, $P < 0,05$.

3.3. Cinétique du dépôt de HAP sur le ray-grass

3.3.1. Les concentrations totales en fonction de la durée d'exposition

L'évolution des concentrations totales en HAP en fonction de la durée d'exposition est donnée à la figure 5. Les concentrations totales en HAP varient de 6 ng/g MS (J0) à 175 ng/g MS (J90). Deux phases se distinguent : la première phase correspondant aux deux premières semaines d'exposition, durant laquelle les concentrations augmentent significativement d'un facteur 23; et la deuxième phase de J15 à J90 au cours de laquelle les concentrations restent similaires. Les concentrations totales en HAP à la fin de l'exposition (J90) sont de même niveau de celles détectées après l'arrêt de l'exposition (S1 à S5).

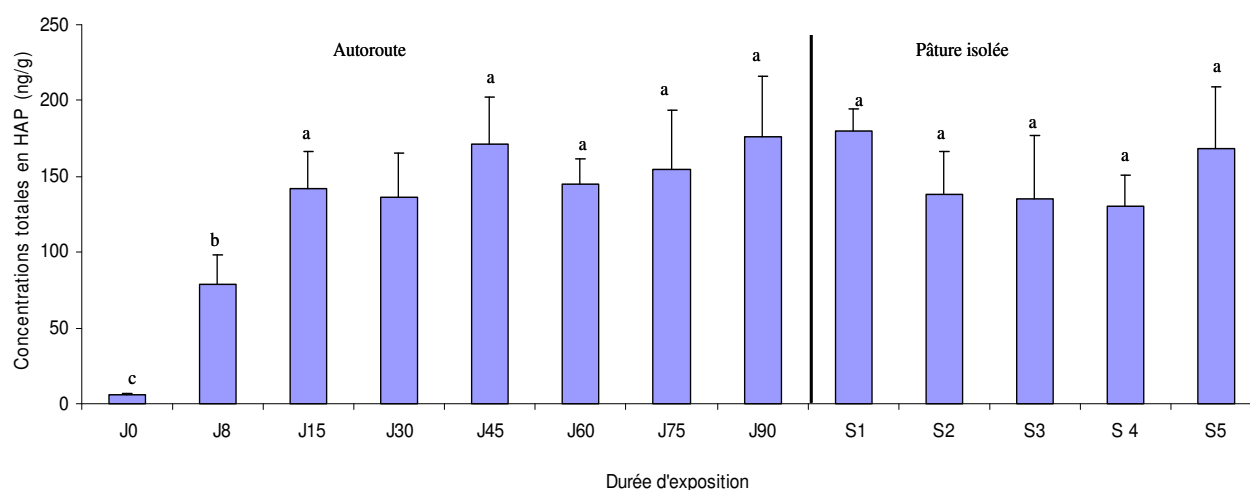


Figure 5 : Cinétique d'évolution de concentrations totales en HAP du ray-grass exposé à l'autoroute (J0 à J90) et à la pâture isolée (S1 à S5)

Les colonnes portant des lettres distinctes sont significativement différentes, $P < 0,05$.

3.3.2. Les profils en HAP du ray-grass

Le profil en HAP du ray-grass témoin (J0) est différent de celui du ray-grass exposé à l'autoroute (J8 à J90). Seuls 3 composés sont détectés dans le ray-grass non exposé, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène alors que dans le ray-grass exposé, les 12 molécules recherchées sont détectées. Concernant les 3 HAP détectés sur les 2 sites, les teneurs sont significativement inférieures pour le ray-grass non exposé.

Les HAP à fort poids moléculaire (5 et 6 cycles) sont détectés dès le 8^{ème} jour d'exposition et représentent jusqu'à 23% des concentrations totales (Figure 6). Pour toute la période d'exposition à l'autoroute (J8 à J90), la répartition des HAP n'évolue plus : de l'ordre de 15 à 20% pour les HAP lourds (5 cycles et plus), de l'ordre de 17 à 33% pour les HAP légers (2 à 3 cycles) et entre 46 et 62 % pour les HAP intermédiaires (4 cycles).

Au niveau de la pâture isolée, le ray-grass présente le même profil de la première à la cinquième semaine d'exposition. Ce profil n'est pas différent du profil de HAP durant la période d'exposition à l'autoroute. Pour chacun des points de la cinétique, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène sont les composés majoritaires.

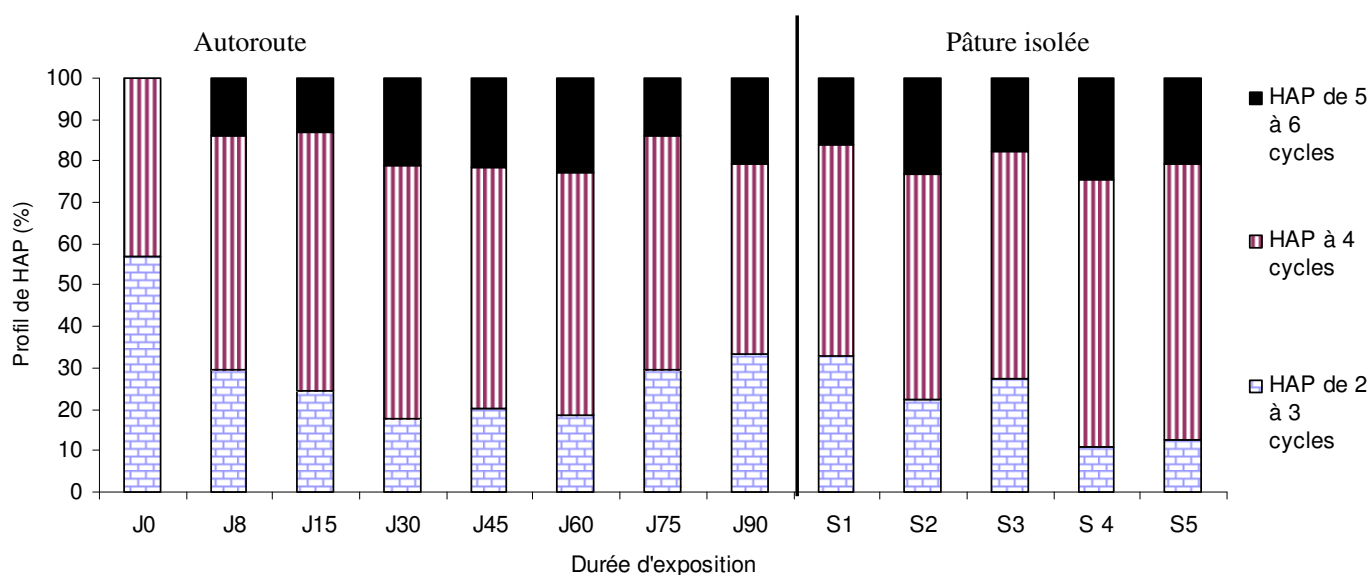


Figure 6: Profils en HAP en fonction de leur poids moléculaire

Faible poids moléculaire (HAP de 2 à 3 cycles) : acénaphthène, phénanthrène, anthracène; Poids moléculaire moyen (HAP à 4 cycles) : fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène; Poids moléculaire élevé (HAP de 5 à 6 cycles): benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène.

4. Discussion

4.1. Une saturation rapide du Ray-Grass

Les figures 4 et 5 indiquent une augmentation des concentrations en PGE et HAP du ray-grass dans les premières semaines d'exposition. Les teneurs en PGE et en HAP montrent une stabilisation des concentrations après une rapide augmentation suggérant l'obtention d'un équilibre air - ray-grass. En effet le ray-grass se comporte comme une espèce bioaccumulatrice, qui soumise à un polluant, aurait tendance à le fixer jusqu'à ce que l'équilibre air - plante soit atteint (Bakker *et al.*, 2001 ; Thomas *et al.*, 1998 ; Garrec et Parmentier, 1994). Le temps d'obtention de cet équilibre varie fortement selon les espèces végétales : de 24 à 240 secondes pour le genre *Citrus* et de 58 à 580 jours pour le genre *Ilex* (Bakker *et al.*, 2001). Pour le ray-grass (*Lolium perenne*) cet équilibre serait atteint après 15 jours pour les HAP et après 45 jours pour les PGE, en condition de terrain.

L'essentiel du dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass s'effectue en l'espace de 8 - 15 jours suggérant une obtention du niveau de contamination du ray-grass suite au dépôt et l'accumulation de ces composés. En effet, entre J15 et J90, les concentrations totales de PGE et HAP n'ont pas augmenté et sont respectivement de 8 ng/g MS et 150 ng/g MS. Des niveaux de concentrations totales en HAP bien plus élevés (1100 ng/g MS) ont été détectés sur de l'herbe prélevée à 5 mètres d'autoroute (Crepineau *et al.*, 2003) : dans ce cas, les HAP se trouvaient sur un mélange herbacé comportant plusieurs espèces : *Festuca pratensis*, *Dactylis glomerata* et *Plantago lanceolata*. Concernant les PGE, Djingova *et al.* (2003) ont trouvé des concentrations totales en PGE dans le *Plantago lanceolata* collecté en bordure d'autoroute supérieures (16 ng/g MS) à celles détectées dans le ray-grass.

Les niveaux de concentrations en PGE et HAP du ray-grass révèlent un faible risque de transfert dans la chaîne alimentaire dans ces conditions, d'autant plus que les taux de transfert « fourrage-lait » de ces contaminants sont de l'ordre de 1 à 7% pour les HAP (Grova *et al.*, 2000) et de 0,02% pour les sels de Pt et de Pd (Crépineau *et al.*, 2005).

4.2. Une accumulation différentielle de contaminants

Les résultats de dépôt des PGE sur le ray-grass exposé indiquent une accumulation plus importante du Pd par rapport au Pt et au Rh, suggérant un dépôt différent des molécules. Cette dominance du Pd ne suit pas la tendance d'émissions de PGE par les voitures. En effet, les travaux de plusieurs auteurs (Moldovan *et al.*, 1999 ; Rauch *et al.* 2002) ont montré que les véhicules émettent davantage de Pt sur les routes. A titre d'exemple, des valeurs d'émissions

pour un véhicule Diesel sont de : 223 ng Pt/km, 75,8 ng Pd/km et 33,7 ng Rh/km (Rauch *et al.*, 2002). Les teneurs supérieures de Pd pourraient s'expliquer par les propriétés physicochimiques des composés de Pd qui sont plus solubles et plus mobiles dans l'environnement que le Rh et le Pt (Moldovan *et al.*, 2001) et par conséquent plus biodisponibles pour la plante.

Les résultats de dosage des PGE montrent aussi des teneurs non négligeables de Pt, Pd et Rh dans le ray-grass non exposé suggérant une contamination par le sol. Le transfert de PGE du sol vers la plante a été précédemment démontré par Schäfer *et al.* (1998) sur plusieurs espèces végétales (épinards, cresson, phacelia, ortie). Ainsi la contamination en PGE des plants du ray-grass pourrait être induite à la fois par un dépôt atmosphérique et par un apport *via* le sol. Cependant en appliquant les coefficients de transfert de PGE du sol vers la plante obtenus par Schäfer *et al.* (1998), qui varient de 0,001 à 0,01 ; ce transfert semble négligeable dans notre étude. Toutefois, il serait nécessaire de bien déterminer la contamination en PGE par le sol.

Concernant les HAP, la contamination provient essentiellement du dépôt aérien. Le transfert de HAP du sol à la plante est considéré comme négligeable par de nombreux auteurs (Kipopoulou *et al.* 1999 ; Wild et Jones, 1992) car les HAP sont des composés très lipophiles et peu solubles dans la sève des végétaux (Simonich et Hites, 1994). La figure 3 montre une modification du profil en HAP du ray-grass exposé par rapport au ray-grass témoin : le nombre de molécules passe de 3 à 12 et les HAP à 5 cycles et plus (benzo(b)fluorantène, benzo(k)fluorantène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène) sont détectés. Les trois HAP (phénanthrène, fluoranthène et pyrène) détectés dans le ray-grass à J0 sont de faible poids moléculaire et, du fait de leur caractère ubiquitaire et de leur forte volatilité, ils sont détectés dans les végétaux cultivés en serre mais leurs concentrations sont faibles (Bakker *et al.*, 2001 ; Crépineau *et al.*, 2004). La détection de HAP à haut poids moléculaire, potentiellement plus toxiques, dans le ray-grass exposé indique une possible contamination des fourrages évoluant à proximité des autoroutes (Crépineau *et al.*, 2004 ; Hewitt et Rashed, 1991, Pathirana *et al.*, 1994).

4.3. Une fixation durable de PGE et HAP sur le ray grass

L'arrêt de l'exposition n'entraîne ni modification de profil ni baisse significative des concentrations totales en PGE (figure 4) et HAP (figures 5 et 6). Cette absence de décroissance suggère que les PGE et les HAP ne restent pas seulement à la surface mais peuvent pénétrer à l'intérieur des tissus végétaux. La pénétration de HAP dans les cires

cuticulaires et dans les tissus internes des feuilles a été démontrée par Bakker *et al.* (2001) sur deux espèces de plantain : *Plantago major* et *Plantago media*. L'adhésion du Pd et du Rh aux tissus du ray-grass semble aussi forte que celle de HAP bien que leur comportement soit inconnu. Pour déterminer la localisation de PGE sur les feuilles du ray-grass, nous avons traité le ray-grass au chloroforme pour extraire les cires cuticulaires des feuilles, selon la procédure décrite par Garrec et Renard (1996). Après ce traitement, plus de 50% de PGE restent fixés au ray-grass. Ce résultat contribue à expliquer pourquoi les concentrations ne décroissent pas considérablement même lorsque les échantillons de ray-grass contaminés sont placés loin de la source de contamination (autoroute).

5. Conclusions

Les cinétiques du dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass en bordure d'autoroute ont montré que l'essentiel du dépôt s'effectue durant les premières semaines d'exposition à des niveaux de concentrations de 8 ng/g MS pour les PGE et 175 ng/g MS pour les HAP. Le profil en PGE du ray-grass change considérablement durant l'exposition : le Pd est le composé majoritaire comparé au Rh et au Pt, et représente jusqu'à 60% du total de PGE à J90. Pour les HAP, les composés à 5 cycles et plus : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, digenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène ont été détectés uniquement sur le ray-grass exposé.

L'absence de décroissance observée suite à l'arrêt d'exposition a montré que les contaminants sont fortement fixés au ray-grass. D'autres investigations sont nécessaires pour mieux caractériser ce phénomène de fixation mais aussi de déterminer la part de la contamination de PGE provenant du sol. En outre le trafic routier étant variable d'une voie routière à l'autre, il serait souhaitable d'évaluer la contamination en PGE et en HAP en fonction de la densité du trafic.

2^{ième} Partie : Etudes expérimentales

Chapitre 4

Chapitre 4

Influence des conditions du trafic routier sur la contamination du ray-grass en éléments du groupe platine (PGE) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

1. Introduction

Les PGE et les HAP issus du trafic routier entraînent une contamination de l'environnement de proximité des routes et autoroutes par des phénomènes de dépôt et d'éclaboussures par les eaux de ruissellement chargées en ces éléments. Après avoir déterminé les durées d'exposition à l'autoroute au bout de laquelle l'essentiel de contamination du ray-grass se produit, l'intérêt se porte sur l'influence des conditions du trafic sur la contamination en PGE et en HAP du ray-grass. Les conditions du trafic, notamment la densité du trafic et la vitesse de conduite, peuvent varier en fonction de type de voies routières (route nationale ou autoroute).

L'objectif de ce travail est de comparer, à partir d'une méthode standardisée prenant en compte l'homogénéité des facteurs, les niveaux et les profils de contamination en PGE et en HAP du ray-grass exposé à proximité des voies routières différentes par les conditions du trafic.

2. Matériel et méthodes

2.1. Culture de bioaccumulateurs (modèle ray-grass)

La méthode de culture de bioaccumulateurs est détaillée dans le Chapitre 3 (Référence 2.1, Page 57)

2.2. Choix des sites d'exposition

L'étude de l'influence du trafic routier sur la contamination en PGE et HAP de fourrages s'effectue le long d'une section autoroutière (A31), d'une section routière (RN 74), d'une pâture isolée et d'une serre, localisées en Lorraine. Ces sites sont choisis en fonction des critères suivants : le volume du trafic, la topographie, la proximité des zones agricoles et l'éloignement d'autres sources de PGE et HAP.

2.2.1. Le site autoroutier 31 (A 31)

Il est situé aux environs de l'aire de repos de Lesmenils sur l'axe de l'A 31 reliant Nancy à Metz. Ce site est retenu à cause du volume du trafic routier de l'ordre de 57000 véhicules par jour (DDE 54 : Communication orale). Le site ne se trouve ni en déblai, ni en remblai. De part et d'autre de l'autoroute, se trouvent des surfaces en prairie (Carte 1 et photo 2).

2.2.2. Le site route nationale 74 (RN 74)

Il est situé à l'extrémité Ouest de la commune rurale de Champenoux, au niveau du cimetière militaire. La fréquence routière journalière à ce niveau est de 7200 véhicules (DDE 54 : Communication orale). La topographie est à plat. De chaque côté de ce site, se trouvent des cultures et des prairies.

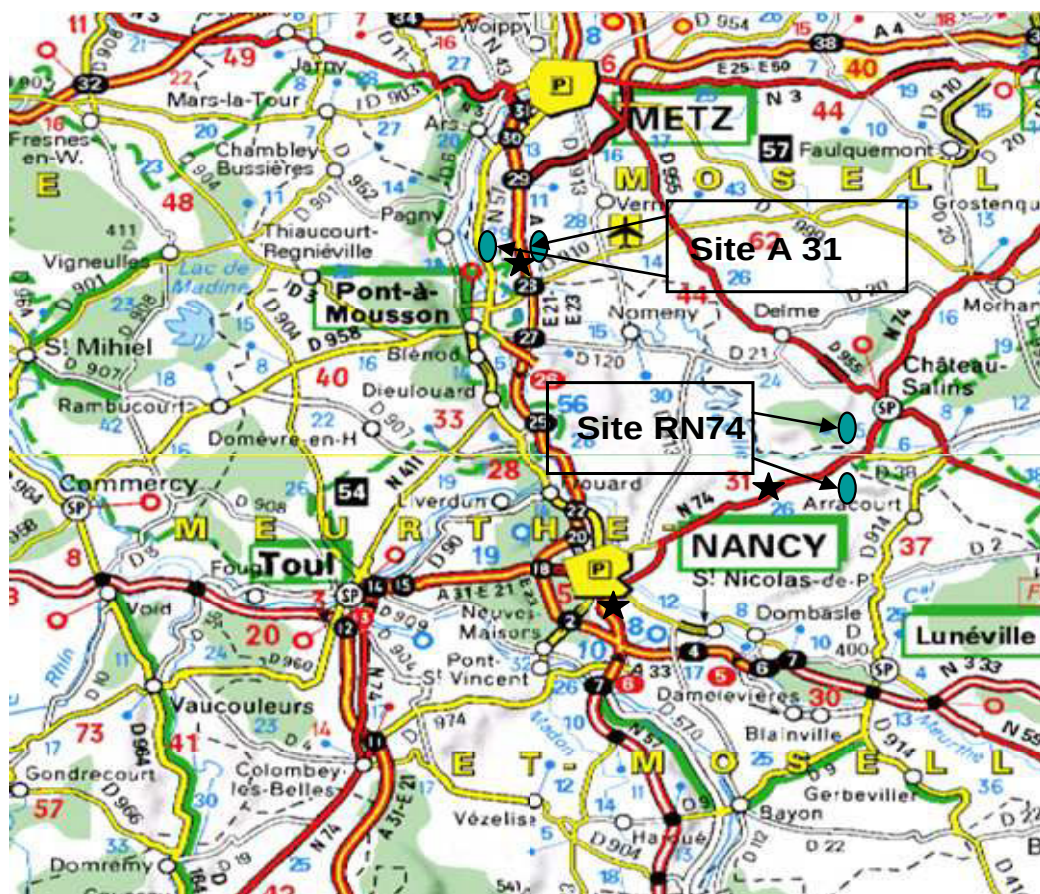
2.2.3. Le site témoin extérieur : la pâture isolée de la Bouzule (commune de Champenoux)

Le site se trouve au milieu d'une pâture de 7,2 ha réservée aux vaches laitières de la ferme expérimentale (la Bouzule) de l'ENSAIA et à 700 mètres de la RN 74. A ce niveau, il n'y a pas de passages de véhicules. La topographie est à plat. La surface en herbe est de type prairie.

2.2.4. Le site témoin intérieur : la serre de l'ENSAIA

La serre est localisée dans les locaux de l'ENSAIA (Photo 3). C'est un enclos fermé en verre permettant de contrôler les échanges gazeux avec le milieu extérieur. Elle permet aussi une régulation de la température et de l'hygrométrie et sert de lieu d'expérimentation agricole.

L'intérêt et la pertinence de ces sites témoins sont de pouvoir comparer les teneurs en HAP dans l'herbe exposée sur les sites routiers avec celles dans l'herbe maintenue hors du trafic, afin de faire ressortir l'effet du trafic routier.



Carte 1 : Localisation des sites d'étude (A 31 et RN 74) (Source Mappy)



Photo 2 : Site autoroutier A31



Photo 3 : Pots de ray-grass exposés dans la serre

2.3. Disposition des pots sur les sites

La démarche expérimentale adoptée dans cette étude a consisté à placer les bioaccumulateurs (ray-grass) de part et d'autre de la voie routière orientés, perpendiculairement aux axes routiers (Schéma 3). Ainsi sur chaque site routier (RN 74 et A 31), 12 pots de ray-grass sont placés à 5 m de la chaussée, 6 de chaque côté et la distance latérale entre deux pots successifs est de 1,5 m. Sur la pâture isolée de la Bouzule, 6 pots sont placés au milieu de la pâture réservée aux vaches laitières de la ferme expérimentale ; ils sont protégés par une cage en métal afin de les mettre à l'abri des animaux, lors du pâturage. Dans la serre, 3 pots sont également placés. Sur chaque site, les pots sont enterrés à 10 cm afin de se rapprocher le plus de conditions de terrain, c'est à dire des conditions de développement de l'herbe en plein champ. En outre les pots sont arrosés 3 fois par semaine avec une dose de 250 mL.

Au vu de nos résultats précédents sur la cinétique de dépôt des PGE et des HAP, la durée d'exposition des pots de ray-grass sur ces sites a été fixée à 4 semaines. A la fin de l'exposition, les feuilles de ray-grass sont coupées avec une cisaille préalablement rincée avec de l'eau distillée, à 6 cm du sol afin d'éviter toute interférence tellurique et emballés dans du papier aluminium avant séchage et broyage. Les échantillons sont mis dans des bouteilles et stockés dans le noir (à l'abri de la lumière) pour éviter la photodégradation des HAP. Les concentrations en PGE et HAP des différents échantillons du ray-grass sont déterminées par la suite.

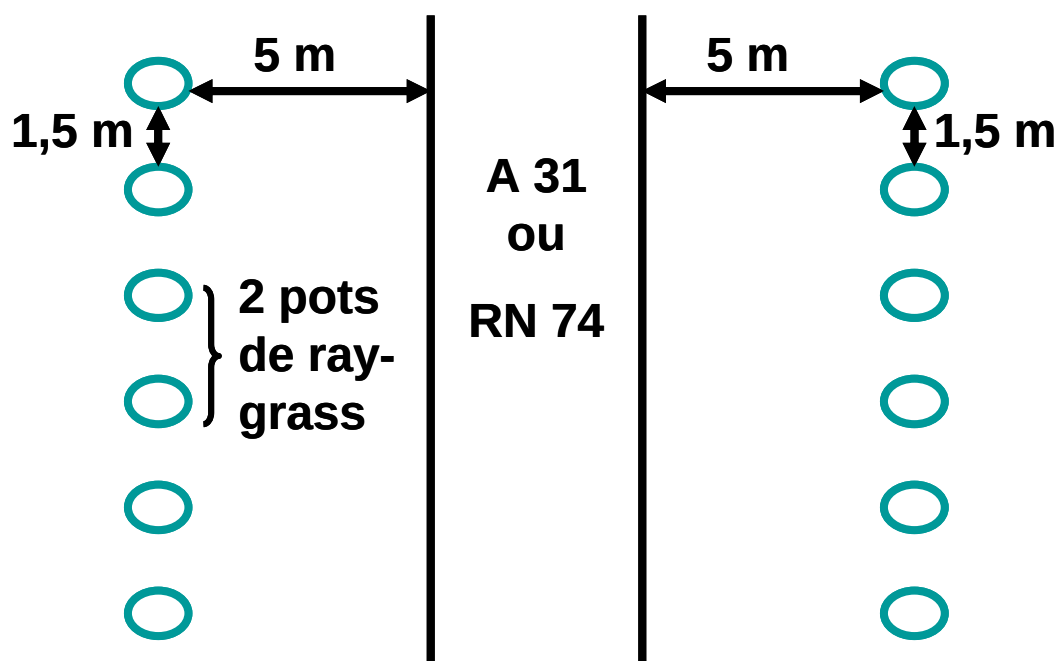


Schéma 3 : Disposition des pots de ray-grass à proximité des voies routières A31 et RN 74

2.4. Préparation des échantillons et dosage de PGE et HAP

Les procédures d'extraction et dosage de PGE et HAP sont décrites dans le chapitre 3 (Référence 2.5, Pages 59 - 62).

2.5. Exploitation statistique

Sur les concentrations en Pt, Pd et Rh et les concentrations totales en HAP obtenues, nous avons effectué une analyse de variance (Procédure GLM du logiciel SAS) à un facteur, 4 modalités et 3 répétitions par modalité (au risque de 5%) suivie d'une comparaison de moyennes basée sur le test de Student (au risque de 5%).

3. Résultats

3.1. Les PGE

3.1.1. Les concentrations en Pt, Pd et Rh du ray-grass en fonction de la densité du trafic

Les concentrations en Pt, Pd et Rh dans les plants de ray-grass en fonction des différents sites d'exposition figurent dans le tableau 12. L'analyse de ce tableau montre des variations de teneurs à plusieurs niveaux. Les teneurs en PGE des échantillons du ray-grass atteignent 0,7 ng/g MS pour le Pt, 10,4 ng/g MS pour le Rh et jusqu'à 12,4 ng/g MS pour le Pd. L'analyse statistique (Figure 7) montre que les concentrations en Pd et Rh du ray-grass exposé sur la RN 74 et l'A 31 sont significativement supérieures à celles des témoins Serre et Bouzule. La teneur en Pd est significativement plus élevée dans les plants exposés à La Bouzule (5,5 ng/g MS) que dans la serre (3,5 ng/g MS). Le Pt n'est détectable que sur le site RN 74 ; sur les trois autres sites, les concentrations en Pt étaient inférieures à la limite de détection (0,2 ng/g MS). Au niveau de deux sites routiers, les concentrations en Rh sont similaires. Pour le Pd, les concentrations sont significativement plus élevées sur la route nationale 74 que sur l'autoroute A31.

Tableau 12 : Concentrations moyennes $\pm$ écartypes (ng/g MS) en Pt, Pd et Rh du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition (n=4).

	Témoin serre	Pâturée isolée (Bouzule)	Autoroute A31	Route nationale 74
Platine (Pt)	nd	nd	nd	0,7 $\pm$ 0,0
Palladium (Pd)	3,5 $\pm$ 0,1	5,5 $\pm$ 0,7	9 $\pm$ 0,7	12,4 $\pm$ 1,1
Rhodium (Rh)	5,6 $\pm$ 0,9	5,9 $\pm$ 0,6	10,3 $\pm$ 1,8	10,4 $\pm$ 1,1

MS : matière sèche ; **nd :** non détecté.

3.1. 2. Le profil en PGE en fonction des sites d'exposition

La répartition du Pt, Pd et Rh dans les plants du ray-grass est différente en fonction du site d'exposition. Dans les plants du ray-grass exposé sur le site RN 74, tous les éléments recherchés (Pd, Pt et Rh) sont détectés. Le Pd est le composé majoritaire, suivi du Rh et enfin du Pt. Au niveau du site A31, seuls le Pd et le Rh sont détectés, avec des valeurs de concentrations similaires. Cette même situation est observée aussi sur le site de la Bouzule. Dans les plants de ray-grass maintenus en serre, le Pt n'est pas détecté ; et les teneurs en Pd sont inférieures à celles de Rh. Les concentrations en Pd et Rh détectées au niveau des sites routiers sont significativement supérieures à celles des témoins (serre et Bouzule). Le ratio Pd/Rh est de 1,24 pour le site RN 74 et de 0,93 ; 0,87 et 0,62 respectivement pour la Bouzule ; l'A31 et la serre.

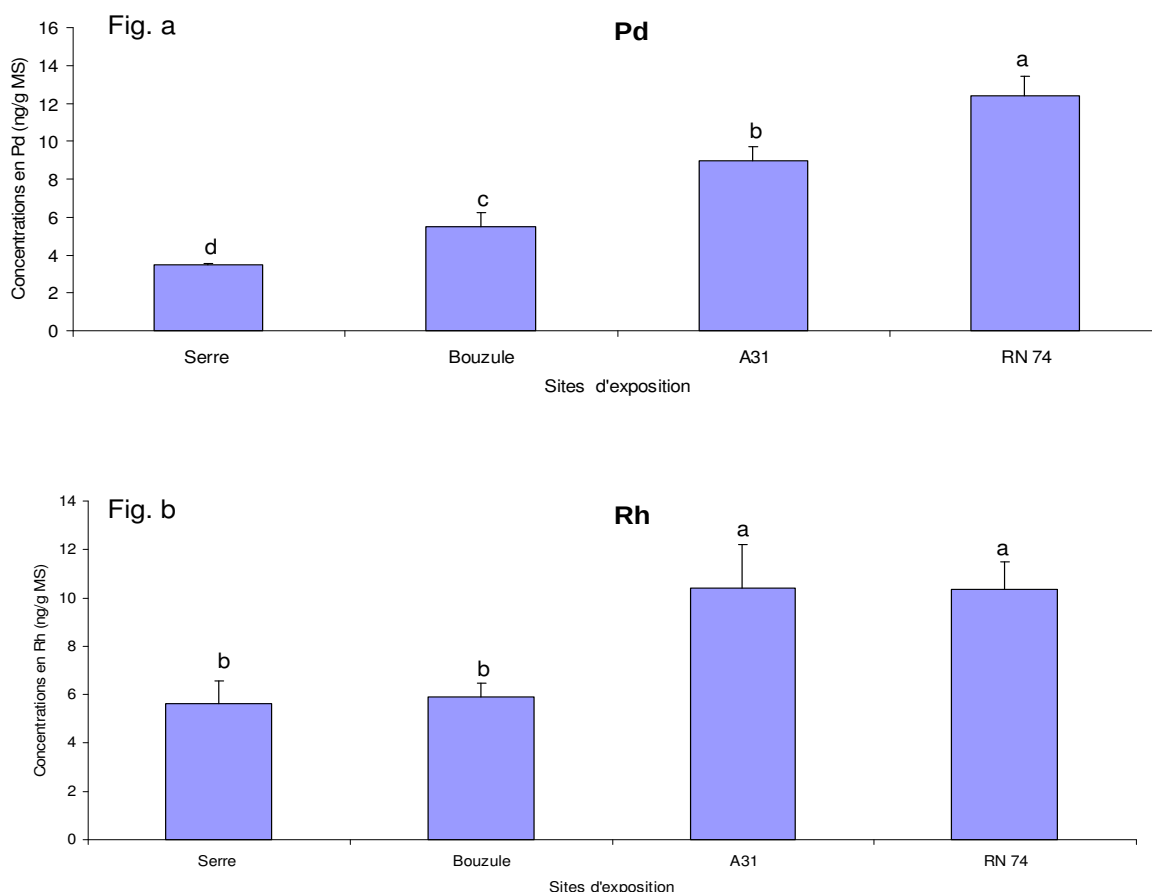


Figure. 7 : Concentrations moyennes en Pd et Rh du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition

$P < 0,05$ (a,b,c,d) ; au niveau d'un même graphique les colonnes avec des lettres distinctes sont significativement différentes. Serre : témoin ; Bouzule (pâturée isolée) ; A31 : autoroute ; RN 74 : route nationale.

3.2. Les HAP

3.2.1. Les concentrations totales en HAP dans l'herbe en fonction de la densité du trafic

Les concentrations totales en HAP détectés dans le ray-grass sont données dans la figure 8 et varient de 13 ng/g MS à 346 ng/g MS en fonction des sites d'exposition. Les valeurs les plus élevées sont obtenues au niveau des sites routiers avec 116 ng/g MS pour l'A31 et 346 ng/g MS pour la RN 74. La concentration totale en HAP est plus faible dans la serre (12 ng/g MS) par rapport à la Bouzule (86 ng/g MS). Les analyses statistiques montrent une différence significative de concentrations totales en HAP entre la RN 74 et les deux témoins (serre et Bouzule) mais pas de différence significative entre A31 et la RN 74 et entre A31 et les deux témoins.

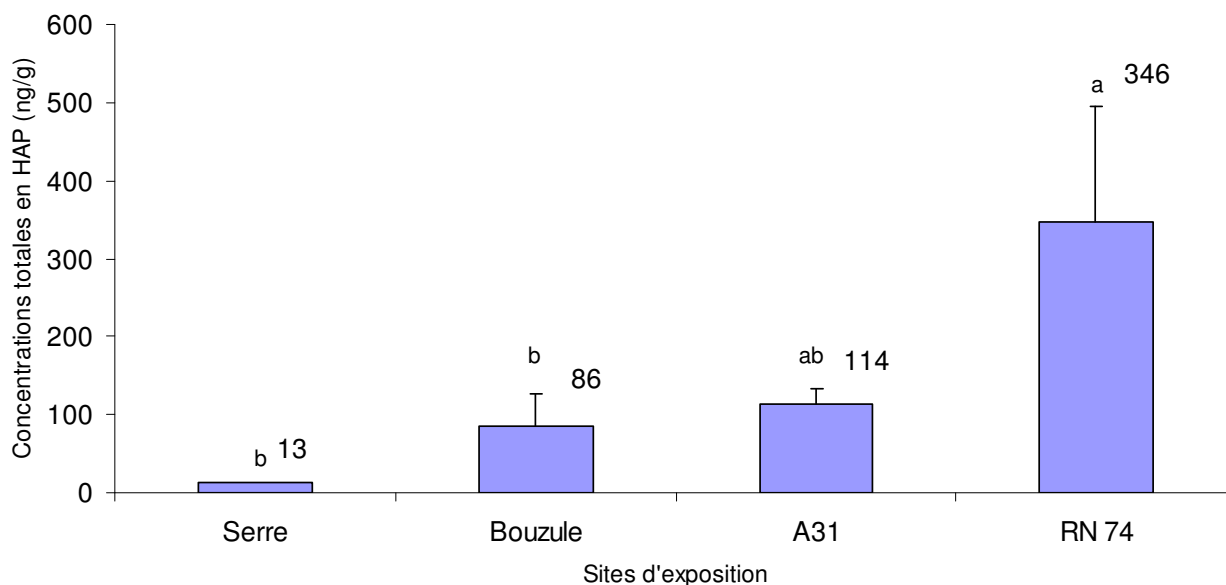


Figure 8. Concentrations totales moyennes de HAP du ray-grass en fonction des différents sites d'exposition

$P < 0,05$ (a,b), les colonnes avec des lettres distinctes sont significativement différentes. Serre : témoin intérieur ; Bouzule (pâturage isolée) : témoin extérieur; A31 : autoroute ; RN 74 : route nationale.

3.2.2. Les profils en HAP du ray-grass en fonction de la densité du trafic

Les résultats relatifs aux concentrations des différents HAP détectés sont donnés dans le tableau 13. L'analyse de ce tableau révèle des profils en HAP différents en fonction des sites d'exposition. Dans les échantillons du ray-grass exposé au niveau de la route nationale N 74, les 12 HAP recherchés ont été détectés. Au niveau du site autoroutier A31, 7 HAP sont identifiés : phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, et benzo(g,h,i)perylène. Au niveau de la serre, seuls 2 HAP ont été retrouvés, il s'agit du phénanthrène et du pyrène. Sur le site de la Bouzule, en plus de ces deux HAP, l'anthracène et le fluoranthène ont été détectés.

Les composés majoritaires au niveau de la route nationale sont le pyrène (21,5%), le fluoranthène (18,3%) et le phénanthrène (13,8%). Le phénanthrène (31 ng/g MS) et le pyrène (30 ng/g de MS) prédominent sur le site autoroutier et leurs concentrations représentent plus de la moitié (60%) de la teneur totale. La situation est la même au niveau du témoin Bouzule : le phénanthrène (34,5 ng/g MS) et le pyrène (31,5 ng/g MS) sont les plus présents et représentent 76 % de la concentration totale. Dans la serre, le phénanthrène est majoritaire. Le pyrène est le composé commun majoritaire au niveau de tous les sites mais sa concentration au niveau de la route nationale N 74 (74,23 ng/g MS) est 2 à 14 fois plus élevée que sur les autres sites : autoroute A 31 (30 ng/g MS), Bouzule (32 ng/g MS) et serre (5 ng/g MS).

Tous les HAP cancérigènes listés par l'agence américaine de la protection de l'environnement (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluorantène, benzo(k)fluorantène, benzo(a)pyrène et benzo(g,h,i)perylène) sont détectés au niveau de la route nationale N 74 et représentent 45% de la teneur totale. Dans les échantillons du ray-grass du site autoroutier A 31, 3 composés cancérigènes (benzo(a)anthracène, chrysène et benzo(g,h,i)perylène) sont identifiés et représentent 18 % de la teneur totale. Aucun de ces composés cancérigènes n'est détecté sur les deux sites témoins.

Tableau 13 : Concentrations des différents HAP détectés dans le ray-grass en ng HAP/g de MS et % en fonction de la densité du trafic

Congénères	Témoin serre		Témoin Bouzule		A 31		RN 74	
	ng/g Ms	%	ng/g MS	%	ng/g MS	%	ng/g MS	%
Acénaphthène	nd	-	nd	-	nd	-	1,1	0,3
Phénanthrène	7,5	58,7	34,5	39,9	30,6	31,1	47,8	13,8
Anthracène	nd	-	2,15	2,5	1,9	1,9	1,8	0,5
Fluoranthène	nd	-	18,2	21,1	21,6	21,2	63,1	18,3
Pyrène	5,3	41,3	31,6	36,5	29,6	29,2	74,2	21,5
Benzo(a)anthracène	nd	-	nd	-	2,1	2,1	14,2	4,1
Chrysène	nd	-	nd	-	5,3	5,2	22,2	6,4
Benzo(b)fluorantène	nd	-	nd	-	nd	-	44,2	12,8
Benzo(k)fluorantène	nd	-	nd	-	nd	-	17,0	4,9
Benzo(a)pyrène	nd	-	nd	-	nd	-	22,6	6,5
Dibenzo(a,h)anthracène	nd	-	nd	-	nd	-	2,6	0,8
Benzo(g,h,i)perylène	nd	-	nd	-	10,65	10,4	34,8	10,1

4. Discussion

4.1. Une augmentation des concentrations en PGE et en HAP à proximité des voies routières

Les échantillons du ray-grass exposés à proximité des sites routiers A31 et RN 74 présentent des concentrations en PGE et en HAP plus élevées comparativement aux échantillons des sites témoins. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes sur les végétaux poussant localement en bordure de routes (Müller *et al.*, 2001 ; Ely *et al.*, 2001). Quand les pots de ray-grass ne sont pas exposés à proximité de voies routières, les PGE et HAP sont faiblement détectés dans ce fourrage. En effet, la concentration totale en HAP du ray-grass exposé à la RN 74 est 27 fois plus élevée que celle du ray-grass maintenu en serre. Concernant les PGE, la teneur en Pd est 4 fois supérieure à celle du témoin serre. Ces résultats confirment que la contamination en PGE (Helmers et Mergel, 1998 ; Ely *et al.*, 2001) et en HAP (Crépineau *et al.*, 2003 ; Hewitt et Rashed, 1991 ; Pathirana *et al.*, 1994 ; Shabad *et al.*, 1980) du fourrage se produit lorsque qu'il est situé à proximité des voies routières.

Comparées aux PGE, les concentrations totales en HAP sont plus élevées quelque soit le site d'exposition considéré. Ces résultats s'expliquent par le fait qu'il y a plus d'émissions de HAP que de PGE.

4.2. Une différence de profils en PGE et en HAP selon les sites d'exposition

Nos résultats montrent une différence de répartition aussi bien en PGE qu'en HAP dans le ray-grass en fonction du site d'exposition. Pour les PGE, le Pt n'est détecté que sur le site RN 74 alors que les deux autres éléments (Pd et Rh) sont présents sur tous les sites. Au niveau des sites routiers, le Pd est le composé majoritaire. Chez le témoin intérieur, le Rh est le composé majoritaire alors qu'au niveau du témoin extérieur, les teneurs en Pd et Rh sont similaires. Le même type de répartition de PGE (dominance du Pd) dans le ray-grass a été observé lors de nos travaux antérieurs (Tankari *et al.*, 2005).

Pour les HAP, ceux détectés au niveau des témoins (serre et Bouzule), sont de faible poids moléculaire, de plus leur nombre de cycles aromatiques est compris entre 2 et 4 (le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène), et ils présentent une toxicité faible (TEF : 0,001) (Nisbet et Lagoy, 1992). Ce sont des composés volatils ou semi-volatils, plus stables à la photodégradation (Bryselbout *et al.*, 2000) retrouvés généralement sous forme gazeuse dans l'environnement. Cet état gazeux et le faible poids moléculaire facilitent leur transport loin de la source d'émission, d'où leur détection à faible quantité dans les

échantillons maintenus en serre ou exposés à la Bouzule. Au niveau des sites routiers, il y a plus de HAP lourds (plus de 4 cycles) sur la route nationale N 74 que sur l'autoroute A31 suggérant que l'émission de ces composés serait plus importante sur la RN 74. La présence de HAP lourds, composés se présentant généralement sous forme particulaire et difficiles à transporter, est révélatrice d'une source d'émissions proche (Crépineau *et al.* 2003 ; Grova *et al.* 2000 ; Brysebout *et al.*, 2000). La détection de HAP à haut poids moléculaire s'explique par leur comportement dans l'air ambiant : ils sont principalement détectés sous forme particulaire. Sachant que l'accumulation de HAP par la plante est régie par le coefficient de répartition octanol-air, ce résultat est en accord avec celui de Böhme *et al.* (1999).

4.3. Une contamination en PGE et HAP du ray-grass plutôt influencée par la conduite routière

Les concentrations en PGE et en HAP du ray-grass exposé à l'autoroute (57000 véhicules/jour) ne sont pas supérieures à celles du ray-grass exposé à proximité de la route nationale (7200 véhicules/jour), suggérant que la densité du trafic n'est pas le principal facteur affectant le dépôt de PGE et de HAP sur le ray-grass et que la contamination est liée aux propriétés d'émissions des véhicules. Des études précédentes ont montré que les émissions de polluants par les véhicules sont surtout influencées par les conditions de conduite : vitesse, accélération, décélération. Par exemple, Jensen *et al.* (1983) ont montré que la concentration en HAP diminue au fur et à mesure que la température du cylindre augmente. Les émissions de HAP sont moins importantes quand les véhicules circulent à grande vitesse (Caddle *et al.*, 2001). Les conditions de conduite (vitesse, rétrogradation, accélération...) expliqueraient les teneurs élevées de PGE et de HAP obtenues sur le ray-grass exposé à la RN 74. En effet, les échantillons du ray-grass exposé sur le site RN 74 sont situés à l'entrée de la commune de Champenoux et à proximité d'un virage. Cela obligerait les automobilistes à rétrograder et à réduire leur vitesse entraînant une émission plus importante de polluants. La vitesse moyenne des véhicules à proximité du site RN 74 peut être estimée à 50 Km/h alors qu'elle est au-dessus de 100 Km/h sur l'autoroute A 31. Cette réduction de vitesse serait l'une des raisons de l'augmentation des teneurs en PGE et HAP dans les plants de ray-grass exposés à la RN 74. La vitesse, les phases d'accélération-décélération seraient donc à l'origine de cette variation.

5. Conclusions

L'utilisation de la bioindication végétale (modèle ray-grass) a permis une réelle comparaison de la contamination en PGE et en HAP du ray-grass entre les différents sites. L'étude a démontré que des concentrations totales en PGE et HAP atteignant respectivement jusqu'à 23 ng/g MS et 345 ng/g MS sont détectées sur le ray-grass exposé à la RN 74. Les profils obtenus aussi bien en PGE qu'en HAP, révèlent que la contamination du fourrage n'est pas similaire en fonction des sites d'exposition. Le Pt n'est détecté qu'au niveau de la RN 74. Les HAP ayant plus de 4 cycles aromatiques (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluorantène, benzo(k)fluorantène, benzo(a)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène) et qui présentent une plus grande toxicité (TEF : 0,01-1) ne sont trouvés que dans le ray-grass exposé à proximité de sites routiers. L'étude a montré aussi un faible impact de l'autoroute sur la contamination du ray-grass par comparaison avec les niveaux de contamination observés sur la route nationale, suggérant que le dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass est beaucoup plus lié aux propriétés de leurs émissions par les véhicules que par le nombre de véhicules.

Afin d'étendre ces connaissances au-delà de la simple bande jouxtant les voies routières, une étude de spatialisation de la contamination à l'échelle d'une parcelle agricole est à présent menée, et ce en bordure de la voie la plus émettrice, la RN 74.

2^{ième} Partie : Etudes expérimentales

Chapitre 5

Spatialisation de niveaux d'exposition de fourrages en HAP et PGE à l'échelle d'une exploitation agricole

1. Introduction

Les deux précédentes études (chapitre 3 et 4) ont mis en évidence une augmentation significative de la concentration en PGE et HAP dans le ray-grass exposé à proximité des voies routières, entraînant par conséquent un risque de transfert dans la chaîne alimentaire du ruminant. Cette augmentation peut être affectée par la durée d'exposition et par les conditions du trafic.

Cependant ces études ont été réalisées dans des conditions de contamination maximum (distance < 10 m des voies routières). Cela peut induire un manque de connaissances dans la mesure du niveau de contamination de fourrages dans la mesure où les pâtures ne se trouvent pas qu'à proximité des voies routières.

Ainsi, en vue de compléter notre connaissance, nous avons effectué une étude de spatialisation de la contamination en PGE et en HAP, à l'échelle d'une parcelle fourragère située à proximité d'une route nationale. L'objectif est de mieux comprendre la répartition de la pollution en PGE et en HAP et les niveaux réels des concentrations en plein champ. La détermination des teneurs en PGE et HAP dans le ray-grass exposé sur toute la parcelle permet de cartographier ces niveaux d'exposition.

2. Matériel et méthode

2.1. Culture de bioaccumulateurs (modèle ray-grass)

La méthode de culture de bioaccumulateurs est détaillée dans le chapitre 3 (Référence 2.1, Page 57)

2.2. Choix de la parcelle fourragère

La parcelle fourragère retenue fait partie du Domaine Expérimental de l'ENSAIA (la Bouzule). Ce domaine comporte 9 parcelles fourragères réparties sur une surface totale de 61 ha. Notre choix s'est porté sur cette parcelle à cause de sa proximité et de sa position par rapport à la RN 74, route la plus émettrice de PGE et de HAP (Schéma 4). Elle s'étend sur

une surface d'environ 3 ha sur deux sites (RN 74 Nord et RN 74 Sud) séparés face à face par la RN 74. La partie Nord se trouve en déblai par rapport à la route, et ne comporte pas de grillage. Elle est bordée à intervalles réguliers (environ une dizaine de mètres) par 4 arbres de 5 - 6 m de haut (Photo 4). Le côté sud est grillagé et bordé à l'extrémité Est par une friche arbustive ; la topographie est d'abord à plat, puis en pente en s'éloignant de la route (Photo 5)



Photo 4 : RN 74 Nord



Photo 5 : RN 74 Sud

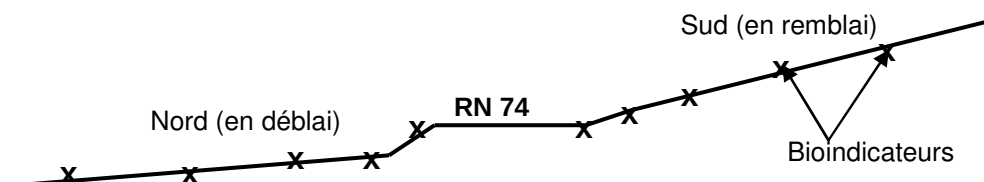


Schéma 4 : Profil de la parcelle fourragère de part et d'autre de la RN 74

2.3. Mise en place des bioaccumulateurs

Les pots de ray-grass sont placés dans la parcelle fourragère selon le dispositif indiqué sur la carte 2. Les pots sont disposés sur des transects distant de 30 m l'un de l'autre. Sur chaque transect, les pots sont placés à 0 m (le plus près possible de la route), 10 m, 25 m, 50 m et jusqu'à 75 m. Nous obtenons un maillage permettant ensuite de procéder au traitement spatialisé. Les pots de ray-grass sont exposés sur cette parcelle durant 4 semaines compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre 3.

2.4. Localisation par GPS des positions de pots sur la parcelle

Utilisant l'appareil GPSmap 60C (marque Garmin), nous avons déterminé les coordonnées UTM (Universel Transverse Mercator) pour chaque position de pot. Les coordonnées UTM fournis par le GPS permettent de localiser une position ou un emplacement donné. La localisation des pots de ray-grass sur la parcelle fourragère à l'aide des coordonnées GPS est donnée sur la carte 2.

2.5. Préparation et dosage des échantillons

Les procédures de préparation, d'extraction et de dosage de PGE et HAP sont décrites dans le chapitre 3 (Référence 2.5, Pages 59 - 62).

2.6. Exploitation des résultats

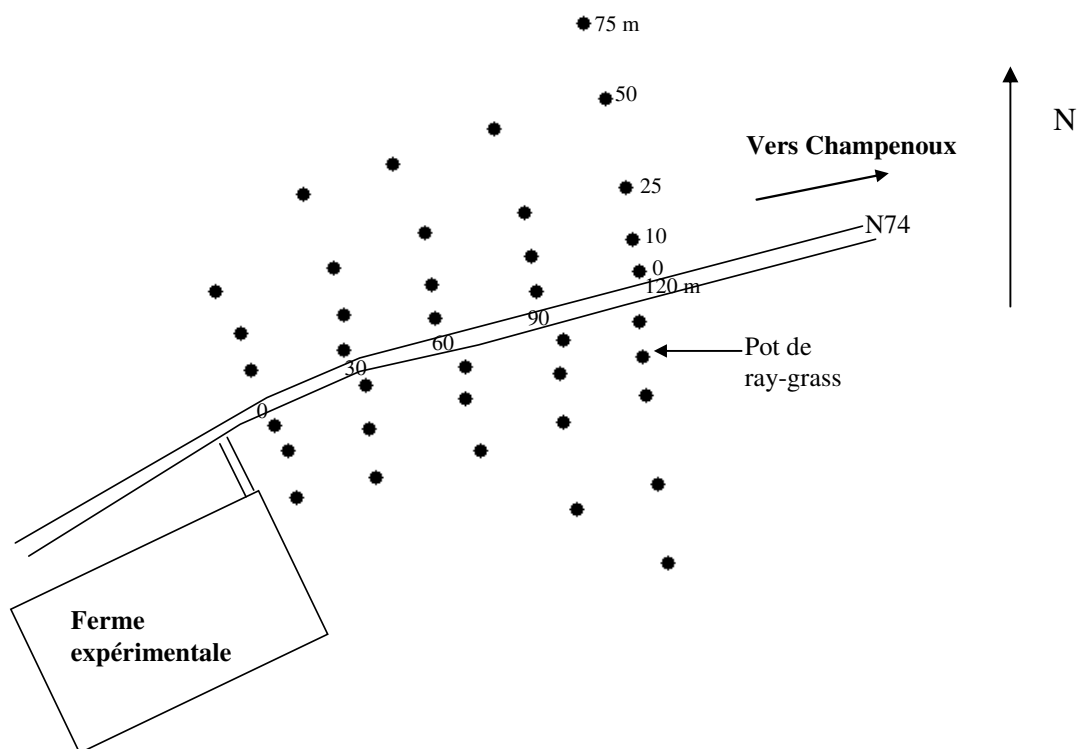
2.6. 1. Exploitation statistique

Sur les concentrations moyennes en Pt, Pd et Rh et les concentrations totales en HAP obtenues à la même distance, nous avons effectué une analyse de variance (procédure GLM du logiciel SAS) à 3 facteurs (distance, versant, point) et une interaction distance*versant (Carte 2 et schéma). Pour le facteur distance, nous avons 4 modalités (0, 10, 25, 50 m); 2 modalités (nord et sud) pour le facteur versant (position par rapport au côté de la route : nord ou sud) et 5 modalités (0, 30, 60, 90 et 120 m) pour le facteur point (c'est-à-dire la position des pots au niveau des différents transects : 0, 30, 60, 90 et 120 m). Le seuil de signification est 5% ($P < 0,05$).

2.6.2. Utilisation du logiciel Système d'informations géographiques (SIG MapInfo)

Le SIG MapInfo attribue à chaque coordonnée UTM, les concentrations en PGE et en HAP correspondantes. Il permet de géoréférencer les niveaux d'exposition en PGE et en HAP sur toute la parcelle à partir des concentrations mesurées dans le ray-grass (emplacement par

emplacement). Cela permet de tracer des courbes ou des classes de même niveau de pollution ou « isopols » par des mesures d'interpolation entre les concentrations de même valeur. Ce traitement permet d'obtenir une représentation par coloris continu.



Carte 2 : Localisation des bioaccumulateurs (ray-grass) sur la parcelle fourragère

3. Résultats

3.1. Les PGE

3.1.1. Evolution des concentrations et du profil en PGE du ray-grass en fonction de la distance à la route

La figure 9 présente la variation des teneurs moyennes en Pd, Rh et Pt du ray-grass en fonction de la distance à la route. Les concentrations moyennes en Pd et en Rh du ray-grass diminuent significativement avec l'augmentation de la distance à la route (Tableau 14). Pour le Pt, une tendance significative ($P < 0,06$) de baisse des concentrations avec l'éloignement à la route est observée. Les teneurs maximales en Pd et en Rh s'observent ainsi le plus près de la route (0-10 m) et atteignent respectivement jusqu'à 26 ng/g MS et 2,2 ng/g MS. Les teneurs en Pt varient entre 0,2 ng/g MS et 0,3 ng/g MS en moyenne.

Tableau 14 : Effet des différents paramètres étudiés sur les concentrations en PGE

Paramètres Molécules	Distance	Versant (côté de la route)	Point	Distance*versant	ETR
Rh	$P < 0,0002$	$P < 0,002$	NS	NS	0,22
Pd	$P < 0,0001$	$P < 0,01$	NS	NS	2,39
Pt	$P < 0,06$	$P < 0,09$	NS	$P < 0,054$	0,24

Le profil des PGE du ray-grass (Tableau 15) varie en fonction de la distance à la route. Quelque soit la distance considérée, le Pd est le composé majoritaire, il représente entre 85% et 89 % des concentrations totales en PGE. La part de Rh dans la concentration totale en PGE se situe entre 9,4% et 12,5%. Quelque soit la distance, le Pt est le composé minoritaire ; il représente 1,4 à 2,04% de la concentration totale en PGE.

Tableau 15: Distribution de PGE (en ng/g et en %) dans le ray-grass en fonction de la distance à la route

Distance (en mètres)	Pd		Rh		Pt		Somme PGE	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
0	17,31	89,18	1,83	9,43	0,27	1,39	19,41	100
10	14,09	89,02	1,51	9,53	0,23	1,45	15,83	100
25	10,89	85,41	1,6	12,55	0,26	2,04	12,75	100
50	11,08	86,63	1,5	11,73	0,21	1,64	12,79	100

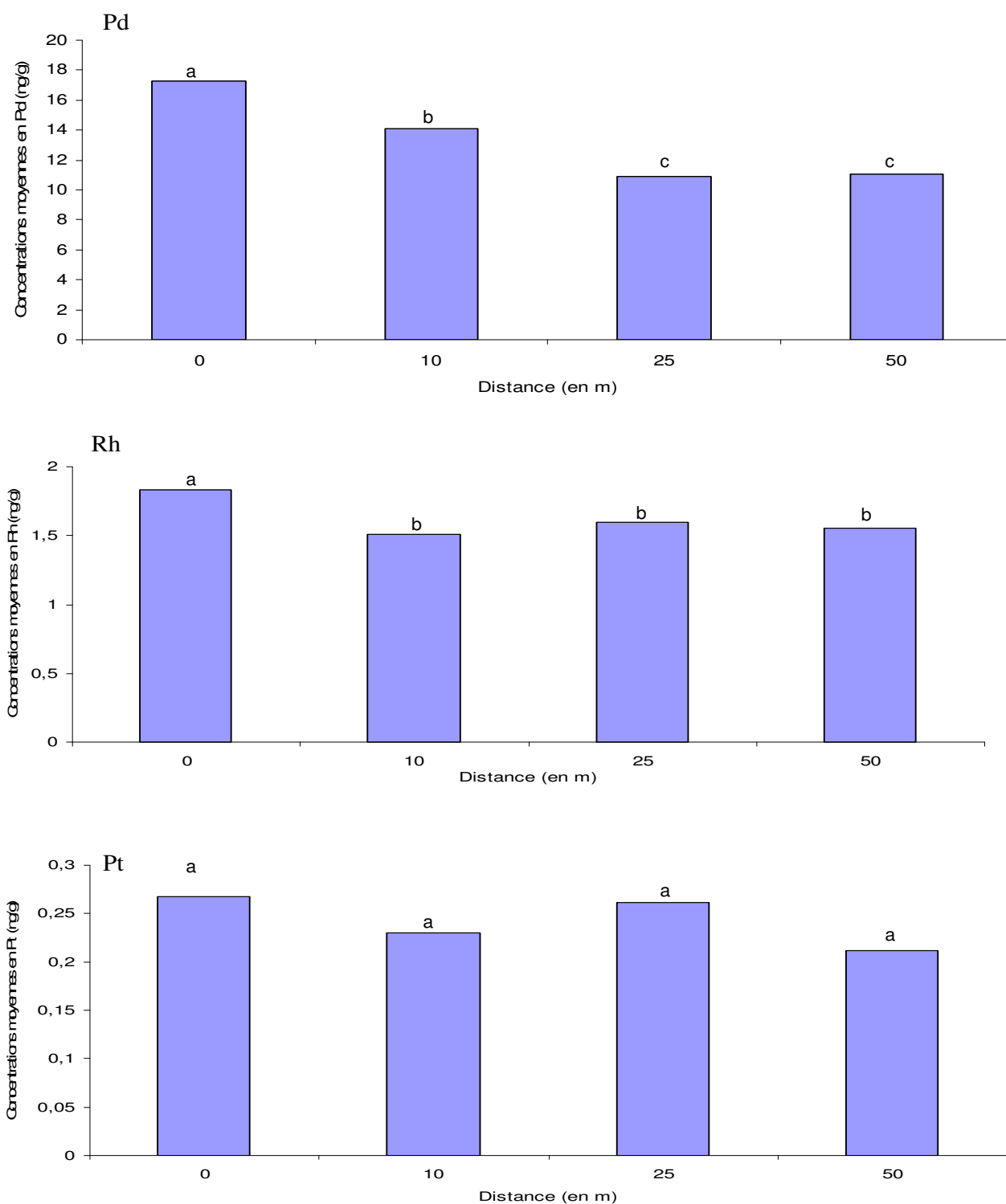


Figure 9 : Variation des concentrations en Pd, Rh et Pt du ray-grass en fonction de la distance à la route.

a, b, c : sur un même graphique, les colonnes avec des lettres différentes sont significativement différentes ($P < 0,05$)

3.1.2. Evolution des concentrations en PGE du ray-grass selon le côté de la route (nord ou sud)

L'évolution des concentrations moyennes en Pd, Rh et Pt du ray-grass en fonction du côté de la route est visualisée sur la figure 10. L'effet de l'emplacement des pots par rapport à la route (versant) sur les concentrations en PGE du ray-grass dépend du polluant. Les analyses statistiques montrent que le côté à la route est un facteur significatif du dépôt du Pd et du Rh sur le ray-grass. Les concentrations en Pt ne varient pas de part et d'autre de la route quelque soit la distance considérée même si une tendance significative est obtenue au seuil de 10%. Le point ainsi que l'interaction distance-versant n'ont pas d'effet significatif sur les concentrations moyennes en Pd et en Rh du ray-grass.

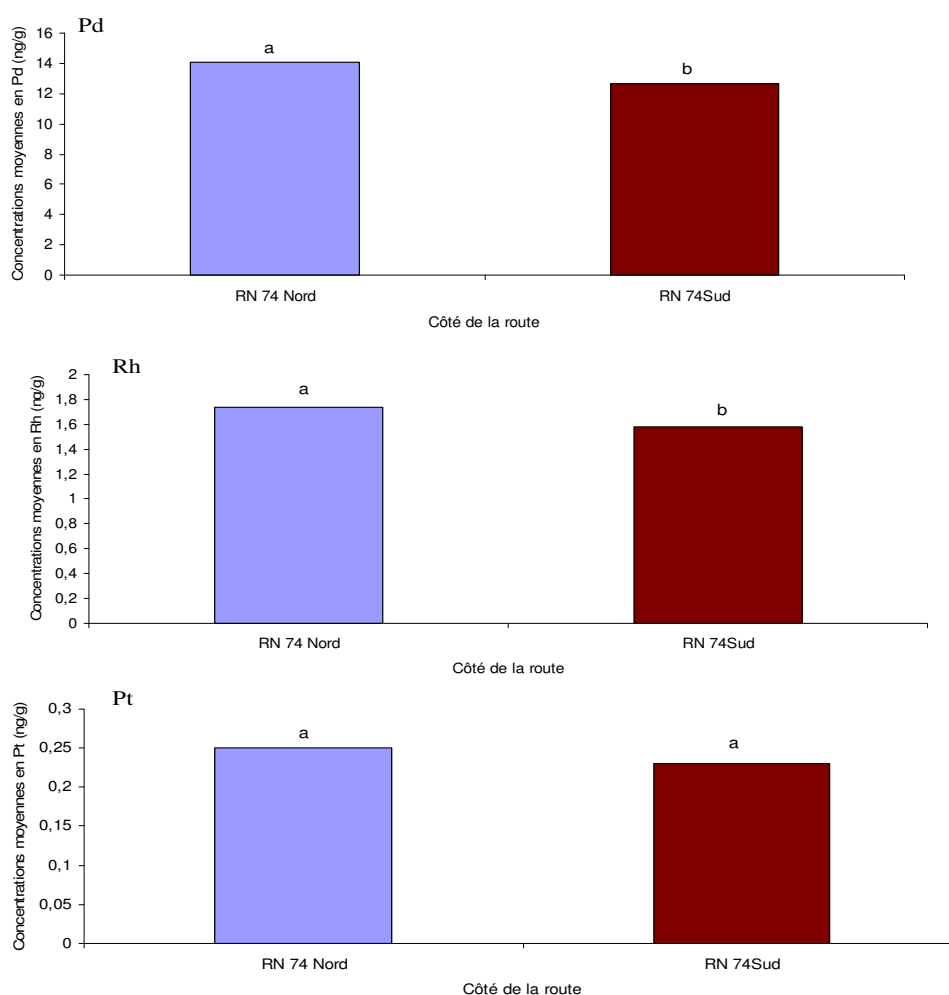


Figure 10 : Comparaison des concentrations en Pd, Rh et Pt du ray-grass selon le côté de la route et la distance à la route

a, b, c : sur un même graphique, les colonnes avec des lettres différentes sont significativement différentes ($P < 0,05$)

3.2. Les HAP

3.2.1. Evolution des concentrations totales et du profil en HAP du ray-grass en fonction de la distance à la route

La figure 11 présente la variation des concentrations totales en HAP du ray-grass en fonction de la distance à la route. Les analyses statistiques montrent un effet distance significatif sur les concentrations totales en HAP (Tableau 16). Les concentrations totales en HAP décroissent entre 0 m (186 ng/g MS) et 25 m (74 ng/g MS). A partir de 25 mètres, elles restent similaires jusqu'à 50 mètres (77 ng/g MS).

Tableau 16 : Effet des différents paramètres étudiés sur les concentrations en HAP du ray-grass

Paramètres Molécules	Distance	Versant (côté de la route)	Point	Distance*versant	ETR
Somme des concentrations des 12 HAP (ng/g)	P<0,0001	NS	NS	NS	43,7
Pourcentage des HAP lourds (%)	P<0,059	P<0,091	NS	NS	4,5
Somme des Concentrations de 5 HAP lourds (ng/g)	P<0,0001	P<0,055	NS	NS	11,6

NS : non significatif

L'évolution des concentrations moyennes en HAP lourds (en pourcentage et en somme) en fonction de la distance à la route est donnée à la figure 12. Pour la somme, un effet distance significatif est observé alors que pour le pourcentage en HAP lourds, une tendance significative de baisse de valeurs est obtenue au seuil de 6%. Entre 0 et 10 mètres, les concentrations en HAP lourds passent de 36 ng/g MS à 20 ng/g MS soit une diminution de 44% avant de stabiliser à 12 ng/g MS entre 25 et 50 mètres. En pourcentage, la diminution des HAP lourds est moins marquée : les valeurs décroissent de 19% à 15% entre 0 et 50 mètres.

Pour les autres paramètres à savoir le côté de la route, le point et l'interaction distance-versant, aucun effet significatif n'est observé aussi bien sur les concentrations totales en HAP que sur les HAP lourds.

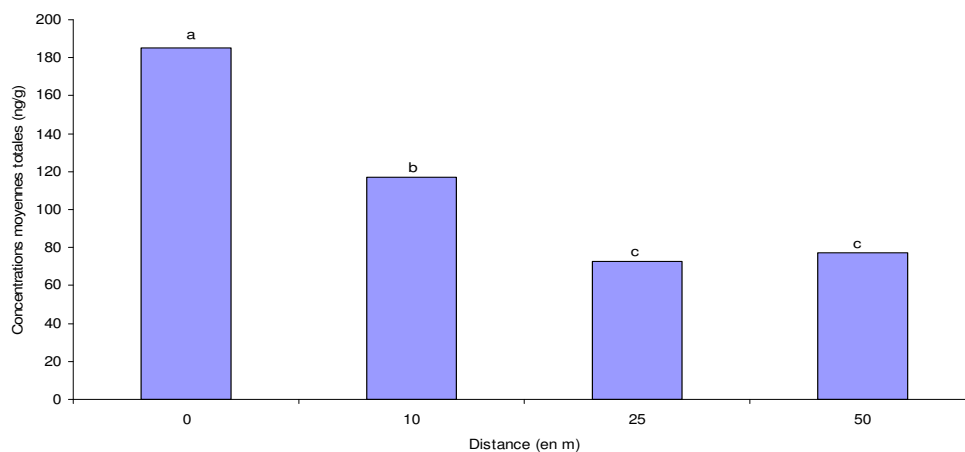


Figure 11 : Evolution des concentrations moyennes totales en HAP du ray-grass en fonction de la distance à la route

a, b, c : sur un même graphique, les colonnes avec des lettres différentes sont significativement différentes (P<0,05)

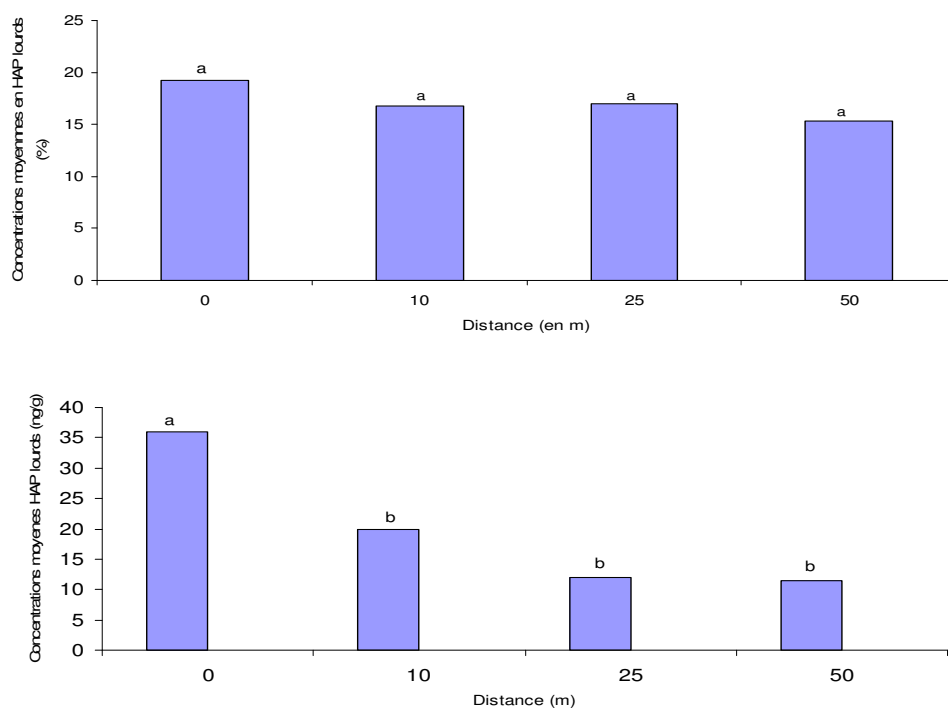
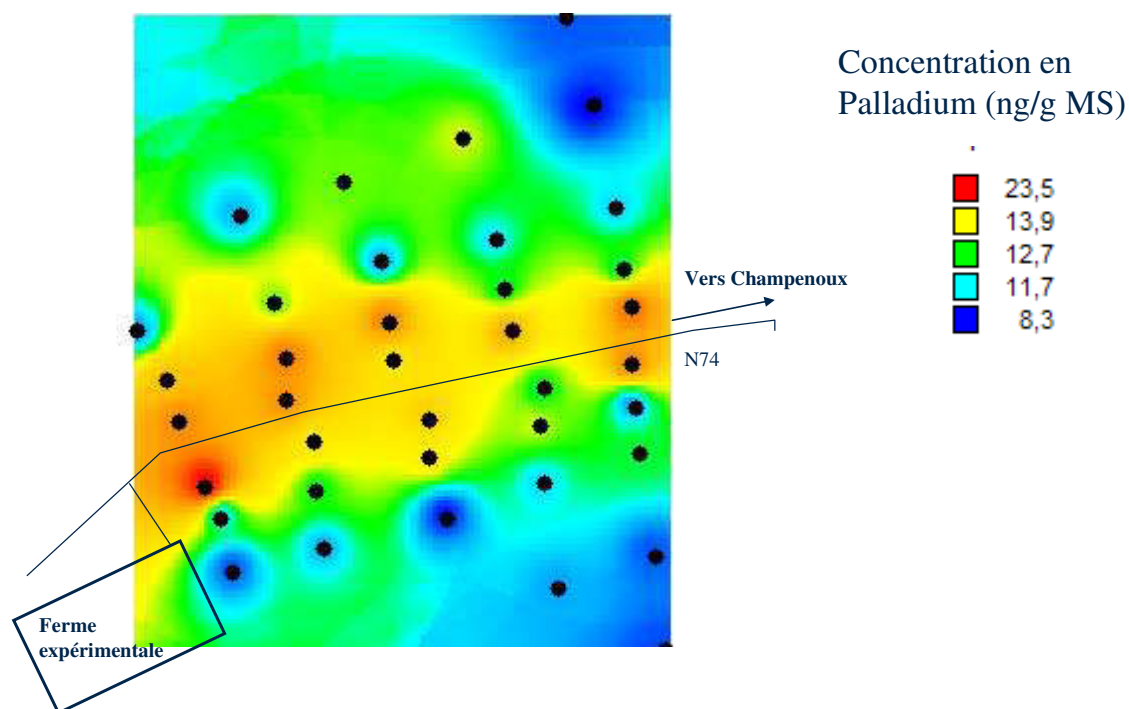


Figure 12 : Evolution des concentrations en HAP lourds du ray-grass (en % et ng/g MS) en fonction de la distance à la route

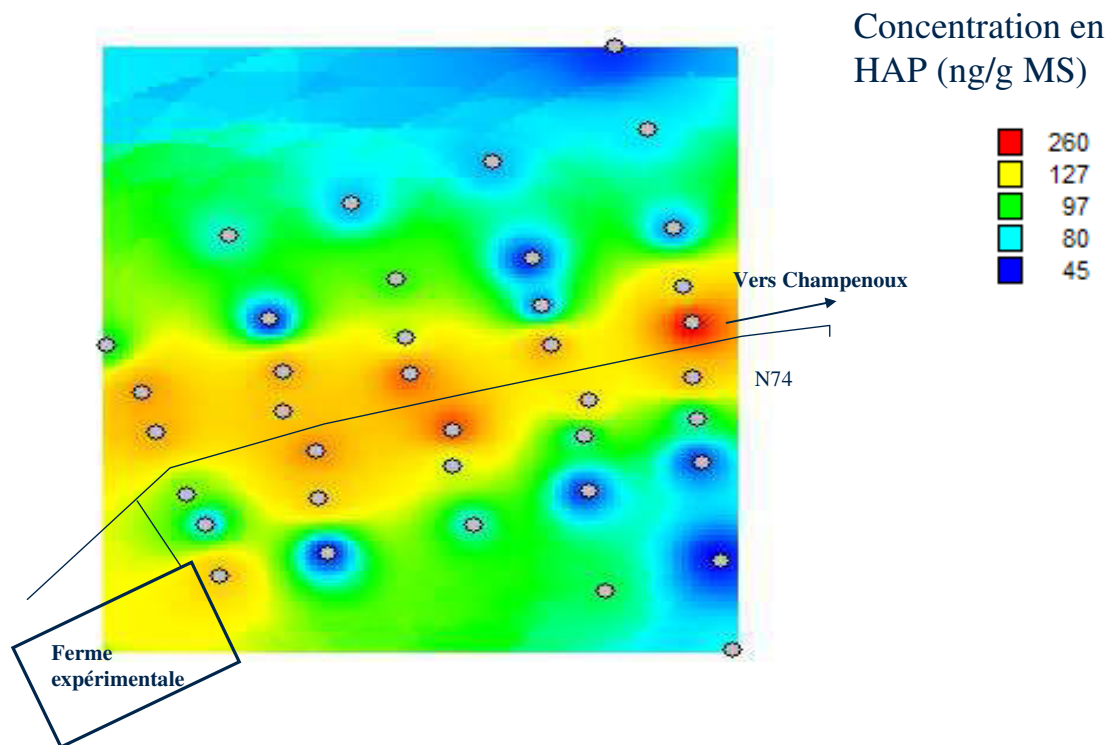
a, b: sur un même graphique, les colonnes avec des lettres différentes sont significativement différentes (P<0,05)

3.3.3. Cartographie du niveau d'exposition en PGE et HAP du ray-grass

Les répartitions des concentrations en Pd et en HAP dans la parcelle fourragère sont représentées respectivement sur les cartes 3 et 4. Pour chaque type de polluant, il a été établi 5 classes de concentrations décroissantes symbolisées par 5 couleurs différentes (rouge, jaune, vert, bleu clair et bleu foncé), qui ont servi à établir ces cartes. Les cartes 3 et 4 montrent que les teneurs les plus importantes s'observent le plus près de la route (entre 0 et 10 m) avec un maximum atteignant 23,5 ng/g MS pour le Pd et 260 ng/g MS pour les HAP. La répartition du Pd dans la parcelle fourragère est similaire de part et d'autre de la route : les concentrations diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord de la route. La situation est la même pour les HAP : une baisse des concentrations est observée de part et d'autre de la voie routière avec l'éloignement de la route. Pour le Pt et le Rh, la distribution de leurs concentrations dans la parcelle fourragère est hétérogène : les différentes classes de concentrations ne se démarquent pas en fonction de la distance à la route. Les concentrations de Pt varient de 0,2 à 03 ng/g MS et celles de Rh de 1,5 à 1,8 ng/g MS.



Carte 3 : Répartition de concentrations moyennes en Pd du ray-grass sur la parcelle fourragère



Carte 4 : Répartition de concentrations moyennes totales en HAP du ray-grass sur la parcelle fourragère

4. Discussion

Les résultats de nos travaux indiquent une répartition différente de PGE sur la parcelle fourragère. En effet contrairement au Pd et Rh, les concentrations en Pt du ray-grass ne varient pas significativement avec l'augmentation de la distance à la route selon les mesures effectuées. Cela s'explique par des niveaux très faibles de concentrations du Pt détecté dans le ray-grass (0,2-03 ng/g). Ces teneurs en Pt, à peine supérieures à la limite de quantification (<0,2 ng/g) n'ont pas permis de mettre en évidence l'effet de la distance.

Comparé au Pt et au Rh, le Pd a les concentrations les plus élevées. Cela pourrait s'expliquer d'une part, par les propriétés physicochimiques des composés de Pd qui sont plus solubles et plus mobiles dans l'environnement que le Rh et le Pt (Moldovan *et al.*, 2001), par conséquent plus biodisponibles pour la plante, et d'autre part par l'utilisation de plus en plus importante du Pd dans le secteur des catalyseurs automobiles.

Les résultats de nos travaux révèlent aussi que, pour les composés émis sous forme particulaire (Pd, Rh et HAP lourds), l'effet distance est seulement significatif entre 0 et 10 m alors que pour la somme des concentrations totales en HAP (composés en majorité des HAP sous forme gazeuse), l'effet distance est significatif jusqu'à 25 m. En effet contrairement aux polluants gazeux qui se diffusent rapidement, la dispersion de polluants particuliers (Pd, Rh et HAP lourds) est liée à leur taille et à leur poids moléculaire : une partie est précipitée à la surface de la route, le reste est dispersé par le vent à proximité immédiate de la route.

D'une manière générale les plants du ray-grass exposé du côté nord de la route ont présenté des concentrations en PGE et en HAP relativement supérieures à celles des plants exposés du côté sud à cause de la topographie différente de part et d'autre de la route. Le côté nord se trouvant en déblai, entraîne ainsi une accumulation élevée de polluants à l'intérieur de celui-ci et par conséquent une dispersion faible des polluants aux alentours.

5. Conclusions

La spatialisation de niveaux d'exposition du fourrage en PGE et en HAP réalisée à l'échelle parcellaire montre que l'augmentation de la distance à la source d'émission (RN 74) entraîne une baisse significative des concentrations en Pd, en Rh et en HAP du ray-grass. Les cartes de répartition de Pd et de HAP sur toute la parcelle fourragère confirment pour la première fois ces résultats.

La distance d'impact se décèle jusqu'à une bande d'au moins 50 m de part et d'autre de la route. Toutefois la contamination majeure a lieu au plus près de la route (0 – 10 m). Ainsi le risque potentiel pour l'homme et l'animal semble se limiter à une bande de 10 m de part et d'autre de la route.

3^{ième} Partie : Discussion générale

Chapitre 6

Chapitre 6 : Discussion générale

1. Introduction

Ce travail de thèse apporte des éléments originaux pour la compréhension des modalités de dépôts de PGE et de HAP sur le fourrage. Les trois expérimentations ont été conduites à partir de l'utilisation d'un bioaccumulateur (modèle ray-grass) et ont permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- L'étude de la cinétique de dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass a mis en évidence que l'essentiel de la contamination s'effectue durant les deux premières semaines d'exposition. Le retrait des plants de ray-grass de la zone d'exposition (Autoroute 33) n'a cependant pas entraîné de baisse significative de concentrations (excepté pour le Rh), suggérant un phénomène de fixation durable de Pd, Pt et HAP sur le ray-grass.
- L'évaluation du niveau de contamination en PGE et en HAP du ray-grass à proximité des voies routières a montré non seulement que le transport routier a un effet significatif sur le niveau de contamination et le profil du ray-grass par ces polluants mais aussi que cette contamination n'était pas proportionnelle à la densité du trafic. Les types de conduite, en particulier la vitesse et le régime du moteur, seraient des facteurs clés favorisant le dépôt de ces polluants sur la végétation de proximité de routes.
- La spatialisation de niveaux d'exposition du fourrage en PGE et en HAP a été étudiée à l'échelle d'une parcelle fourragère de la ferme du domaine expérimental de la Bouzule. Les résultats ont montré que, pour le Pd et les HAP, l'éloignement de la source d'émission (RN 74) a entraîné une baisse de concentrations. La distance d'impact, c'est-à-dire la distance au-delà de laquelle on retrouve le bruit de fond, est variable en fonction du polluant.

Nous nous proposons à présent dans ce chapitre de discuter ces principaux résultats. Nous aborderons dans un premier temps une approche globale sur l'omniprésence de la contamination en PGE et en HAP en bordure des voies routières, sur le rôle des catalyseurs

automobiles dans la contamination en PGE du fourrage et sur la place de l'herbe dans l'exposition du ruminant. Dans un second temps, la pertinence et les limites des méthodes utilisées seront discutées avant de terminer par la conclusion générale qui fera le bilan de nos travaux et permettra d'envisager des perspectives.

2. Une contamination omniprésente à proximité des voies routières

Les résultats de nos travaux ont indiqué la présence, à proximité des voies routières, aussi bien de PGE que des HAP à des niveaux de concentration significativement plus élevés comparés aux zones éloignées de toute source d'émission (700 m des voies routières). Ces résultats ont suggéré l'omniprésence des PGE et des HAP sur la végétation de l'environnement immédiat des voies routières. Des travaux antérieurs sur les polluants organiques persistants (POP) ont déjà mis en évidence une augmentation des concentrations en POP dans des végétaux situés à proximité d'autoroute (Koeleman *et al.*, 1999 ; Crépineau *et al.*, 2003). Les niveaux de contamination diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la voie routière jusqu'à atteindre le niveau de bruit de fond. Ce dernier correspond à la moyenne des concentrations obtenues sur des sites éloignés de toute source de contamination, soit 50 ng/g (Crépineau *et al.*, 2003 ; Crépineau *et al.*, 2004 ; Grova, 2003 ; notre étude) pour les HAP et 3 ng/g MS pour le Pd (Dongarra *et al.*, 2003 ; notre étude) . Le tableau 17 donne l'évolution des concentrations en Pd et HAP par rapport au bruit de fond en fonction de la distance à la route. Entre 0 et 10 mètres, les concentrations représentent jusqu'à 370% du bruit de fond pour les HAP et jusqu'à 580% pour le Pd. A partir de 10 mètres, les concentrations totales en HAP décroissent jusqu'à 150 % du bruit de fond (à 50 mètres). Pour le Pd, la diminution de la concentration semble progressive et, à 50 mètres, des valeurs de concentrations 3,7 fois supérieures à celle du bruit de fond sont détectées. Cette différence de vitesse de répartition entre les HAP et le Pd pourrait s'expliquer par les formes de leurs émissions et par leurs poids moléculaires. Deux formes d'émissions existent chez les HAP : gazeuse ou particulaire. La majorité des HAP étant émis sous forme gazeuse, composés volatils, ils peuvent se diffuser rapidement sur des plus grandes distances (au delà de la zone d'impact) tandis que les HAP particulaires notamment les HAP de poids moléculaire élevé, se déposent sur une zone restreinte autour de la zone d'émission. Pour le Pd de poids moléculaire relativement faible comparé au HAP, l'émission est exclusivement sous forme particulaire, son transport est assuré par le vent d'où une diminution progressive au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la route.

Tableau 17 : Variation de concentrations en Pd et en HAP du ray-grass selon la distance à la route (par rapport au bruit de fond)

Distance (mètres) Molécules	0	10	25	50
HAP	3,7X	2,3X	1,5X	1,5X
Pd	5,8Y	4,7Y	3,6Y	3,7Y

X : correspond à la valeur de bruit de fond de HAP ; Y : correspond à la valeur de bruit de fond de Pd

Une autre particularité de la contamination du fourrage exposé à proximité des voies routières réside dans la répartition des contaminants dans le fourrage. En effet, nos travaux ont montré que les plants de ray-grass exposés au niveau de sites routiers (A31 et RN74) présentent des profils en PGE et en HAP différents de ceux des plants exposés sur les sites témoins (Serre et Bouzule). Le Pt dont la toxicité est la plus avérée parmi les PGE, n'a été détecté qu'au niveau de la RN 74. Le tableau 18 compare la répartition des HAP dans les matrices végétales selon le site d'exposition. L'analyse de ce tableau nous permet de faire deux constatations :

- la première est d'ordre quantitatif : le nombre de HAP détecté est plus élevé au niveau des sites routiers comparativement au site témoin.
- La seconde est d'ordre qualitatif : les HAP détectés sur le site isolé sont en majorité de composés de faible poids moléculaire (nombre de cycles < 5) dont le potentiel de toxicité est relativement bas. Par contre au niveau des sites routiers, une part importante de HAP à 5-6 cycles est détectée, en particulier les HAP cancérigènes listés par l'agence américaine de la protection de l'environnement (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène et indeno(1,2,3-c,d)pyrène).

Tableau 18 : Répartition de HAP dans les matrices végétales en fonction du site de prélèvement

Sites et espèces végétales prélevées	Nombre de HAP recherchés	Nombre de HAP détectés	Nombre de HAP cancérigènes
Site isolé (ray-grass) Notre étude	12	4	0
Site isolé (herbe) Crépineau <i>et al.</i> (2003)	16	10	2 (benzo(a)anthracène et chrysène)
RN 74 (ray-grass) Notre étude	12	12	6 (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluorantène, benzo(k)fluoranthène, , benzo(a)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène)
Autoroute A31 (herbe) Crépineau <i>et al.</i> (2003)	16	16	8 (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluorantène, benzo(k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène et indeno(1,2,3-c,d)pyrène)

Différentes expériences visant à évaluer les niveaux de contamination de végétaux en POP et en particulier en HAP, ont démontré que certains de ces composés notamment les plus volatils peuvent être transportés sur de longues distances. Les composés de poids moléculaires les plus élevés se déposent à quelques dizaines de mètres du lieu d'émission (Koeleman *et al.*, 1999 ; Müller *et al.*, 2001).

La contamination de l'herbe est donc réelle, le niveau et le profil de contamination est fonction du lieu d'exposition. Le fourrage situé à proximité de la route présenterait un niveau d'exposition 4 à 6 fois supérieur comparativement au fourrage situé en zone isolée de toute source de contamination. La zone la plus exposée en Pd et en HAP semble se situer (comme le démontrent les résultats obtenus dans le chapitre 5) entre 0 et 10 mètres à partir du bord de la route goudronnée.

Dans le but d'obtenir une indication sur les surfaces de proximité de routes susceptibles d'être potentiellement exposées en Pd et en HAP dans le département de Meurthe et Moselle, nous avons tout d'abord demandé et obtenu auprès du Conseil Général de ce département le

nombre de kilomètres de routes départementales. Ce nombre s'élève à 3000 km. Cependant pour notre estimation, nous n'avons considéré que le kilométrage de routes présentant des caractéristiques similaires (densité de trafic et vitesse) à celle de la RN74, soit 1183 km. Nous avons ensuite pris en compte une distance de 10 mètre de part et d'autre de la route (zone la plus exposée). Ainsi dans le département de Meurthe et Moselle, 236600 ha (1183000 m x 10 m x 2) présenteraient un risque d'exposition en PGE et HAP relativement élevé car susceptibles de contenir des composés cancérigènes par rapport aux zones isolées.

3. Rôle des catalyseurs automobiles dans la contamination du fourrage en PGE

Les résultats de nos travaux indiquent un effet du transport routier sur la contamination en PGE du ray-grass. Par rapport aux plants témoins (maintenus dans la serre), les plants du ray-grass exposé à proximité des voies routières ont bioaccumulé du Pt, du Pd et du Rh. Ce surplus de PGE qui s'est déposé ou incorporé dans les plants du ray-grass, provient de l'abrasion de catalyseurs automobiles (Ravindra *et al.*, 2004). Afin de déterminer le rôle de ces catalyseurs dans la contamination du ray-grass en PGE, nous avons calculé les facteurs de contamination ou plus précisément les facteurs de pollution, du Pt, du Pd et du Rh. Le facteur de pollution (FiP) désigne le rapport entre la concentration du ray-grass exposé et la concentration du ray-grass non exposé (témoin) (Promeyrat, 2001). Le tableau 19 compare l'étendue de facteurs de contamination du ray-grass pour nos trois PGE (Pt, Pd et Rh) et celles de trois métaux lourds (Pb, Zn, Cd) issus des émissions routières également.

Tableau 19 : Comparaison des étendues des facteurs de contamination du ray-grass entre PGE (Pt, Pd, Rh) et métaux lourds (Pb, Zn, Cd)

Eléments	Références	Concentrations du ray-grass non exposé	Concentrations du ray-grass exposé	Facteur de contamination
Pt	Notre étude	0,2	0,7 – 1,6	3,5 – 8
Pd		1,5	4,3 – 25,4	2,9 – 16,9
Rh		1,6	1,8 – 10,4	1,1 – 6,5
Pb	Promeyrat (2001)	-	-	0,9 – 16,3
Zn		-	-	0,9 – 2,9
Cd		-	-	0,9 – 5,1

Comme les valeurs de concentrations, les facteurs de contamination varient en fonction du polluant. Bien qu'ayant des concentrations les moins élevées, le Pt présente des facteurs de contamination supérieurs à ceux de Rh, allant jusqu'à 8 et 6,3 respectivement. Pour le Pd, ce facteur atteint 16,3. Comparés aux métaux lourds, le Pt et le Rh présentent des facteurs de contamination supérieurs à ceux du Zn et du Cd mais inférieures à celui du Pb. Le facteur de pollution du Pd est similaire à celui du Pb. Ces résultats suggèrent que les PGE malgré leur reconnaissance récente (moins d'une vingtaine d'année) en tant que polluants possèdent une capacité de contamination équivalente à celle des polluants anciens (métaux lourds).

Des travaux comparant les niveaux de concentrations en PGE dans les matrices environnementales avant et après introduction des catalyseurs automobiles ont montré également une augmentation significative des concentrations. En effet Alt *et al.* (1993) indiquent une augmentation de 200% de Pt dans l'air à proximité d'autoroutes deux ans seulement après l'introduction de catalyseurs automobiles en Allemagne. Des observations de même type ont été faites dans les échantillons de poussière collectés dans un tunnel où les concentrations en Pd ont augmenté de 500% entre 1994 et 1997 (Schuster *et al.*, 2000). Sur la même période, Helmers et Mergel (1998) ont noté une augmentation de teneurs en Pt de 270% et en Rh de 390% dans les matrices environnementales.

La contribution des catalyseurs automobiles dans la contamination du fourrage à proximité des voies routières est réelle et importante, pouvant s'élever jusqu'à 830% de la teneur obtenue dans le ray-grass non exposé selon le polluant considéré.

4. La place de l'herbe dans l'exposition du ruminant

Plusieurs voies d'exposition du ruminant laitier aux polluants coexistent : l'alimentation, l'inhalation ou le contact dermal. De nombreuses études ont permis de conforter l'hypothèse selon laquelle la voie alimentaire serait la voie majeure d'exposition du ruminant aux polluants notamment en ce qui concerne les HAP. L'animal au pâturage ingère non seulement des quantités conséquentes de fourrage (herbe) mais aussi involontairement une part non négligeable de sol. La quantité de fourrage ingéré par une vache au pâturage est estimée en moyenne à 15 kg MS par jour ; celle du sol se situe entre 0,2 et 1 kg MS par jour. Ces deux matrices peuvent servir de lieux de dépôt ou de stockage des PGE et HAP. Des travaux récents menés à l'Unité de Recherche Animal et Fonctionnalité des Produits Animaux de Nancy (UR AFPA) ont montré d'une part, une biodisponibilité aussi bien des HAP de l'herbe

(Grova, 2003) que du sol (Lutz, 2006 ; Lutz *et al.*, 2006) et d'autre part, un transfert de Pt et de Pd vers le lait (Crépineau *et al.*, 2005). L'herbe et le sol contribuent ainsi à l'exposition du ruminant aux contaminants, mais pour déterminer la place de l'herbe dans cette exposition, il serait nécessaire de comparer les niveaux de contamination en PGE et en HAP dans ces deux matrices (herbe et sol) et de simuler les quantités potentiellement ingérées par l'animal *via* l'herbe et *via* le sol. La connaissance du niveau de concentration de PGE et HAP dans l'herbe et le sol est indispensable pour estimer dans quelle mesure le ruminant laitier est exposé. Les tableaux 20 et 21 rapportent des données sur les concentrations en PGE et en HAP du sol et de l'herbe à proximité des voies routières. De manière générale, les concentrations en PGE et en HAP du sol sont très supérieures à celles mesurées dans l'herbe. Le sol reçoit et accumule ces molécules au cours du temps, contrairement aux végétaux qui ne sont exposés que sur une courte période correspondant à leur durée de vie (Bakker *et al.*, 2000).

Tableau 20 : Niveaux de contamination en HAP et en PGE de l'herbe à proximité des voies routières (en ng/g MS)

Références	Type de sites	Concentrations en HAP	Concentrations en PGE		
			Pt	Pd	Rh
Notre étude	Autoroute et route	110 - 360	0,7-1,5	1,5 – 12,4	1,5 – 10,4
Crépineau <i>et al.</i> (2004)	Autoroute	980	-	-	-
Müller <i>et al.</i> (2001)		150	-	-	-
Bryselbout <i>et al.</i> (2000)	Autoroute	290	-	-	-
Lesniewska <i>et al.</i> (2004)	Route nationale	-	8,9	3,2	0,7
Djingova <i>et al.</i> (2003)	Autoroute	-	3,6 - 30	0,1 - 3	0,5 - 7

Tableau 21 : Niveaux de contamination en PGE et en HAP du sol à proximité des voies routières (en ng/g MS)

Références	Type de sites	Concentrations en HAP	Concentrations en PGE		
			Pt	Pd	Rh
Amossé et Delbos (2002)	Autoroute et route	-	350	33	54
Crépineau <i>et al.</i> (2003)	Autoroute	1080 - 2630	-	-	-
Tuhackova <i>et al.</i> (2001)	Autoroute	110 - 309	-	-	-
Bryselbout <i>et al.</i> (2000)	Autoroute	70000 - 203000	-	-	-
Heinrich <i>et al.</i> (1996)	Autoroute	-	3,6 - 30	0,1 - 3	0,5 - 7
Schäfer <i>et al.</i> (1999)	Autoroute	-			

Connaissant les niveaux moyens de contamination de l'herbe et du sol en PGE et en HAP et sachant aussi les quantités quotidiennes d'herbe (15 kg MS/Jour) et de sol (0,5 kg MS/jour) ingérés par un ruminant laitier, nous avons simulé les quantités de Pd et de HAP susceptibles d'être ingérés par une vache *via* le sol et *via* l'herbe contaminés.

Tableau 22 : Quantités moyennes journalières de Pd et de HAP ingérés par une vache *via* le sol et *via* l'herbe contaminés

	Pd				HAP			
	Concentration moyenne		Quantité moyenne ingérée		Concentration moyenne		Quantité moyenne ingérée	
	ng/g	%	µg	%	ng/g	%	µg	%
Sol	19,8	74	9,9	9	1855	89	927	21
Herbe	6,9	26	103,5	91	235	11	3525	79
Total	26,7	100	113,4	100	2090	100	4452	100

Même si les teneurs dans le sol en Pd (74%) et en HAP (89%) sont très supérieures à celles dans l'herbe, l'apport de ces contaminants dans l'organisme (vache laitière) par voie alimentaire semble s'effectuer essentiellement *via* l'herbe comme le démontre le tableau 22. En effet, 91% de Pd et 79% de HAP ingérés par le ruminant proviendraient de l'herbe. Ce résultat s'explique par la quantité très importante de fourrage (jusqu'à 30 fois supérieure à celle du sol) ingérée quotidiennement par le ruminant laitier. L'herbe occupe donc une place prépondérante dans l'exposition du ruminant aux PGE et HAP. Il faut souligner que la part du sol pourrait continuer à croître car la persistance de ces polluants dans le sol est supérieure à celle dans l'herbe. Cela pourrait conduire, si les émissions continuent, à une augmentation significative des concentrations dans le sol.

Le ruminant laitier est susceptible d'ingérer quotidiennement jusqu'à 113 µg de Pd et 4450 µg de HAP par jour. Etant donné les taux de transfert de ces contaminants vers le lait connus à ce jour, 0,02% pour le Pd (Crépineau *et al.*, 2005) et 1 à 7% selon le HAP considéré (Grova *et al.*, 2000) et les quantités ingérées, le risque de transfert vers le lait est faible. De plus les HAP à 5 cycles et plus, notamment les HAP potentiellement cancérigènes semblent peu transférés vers le lait (Grova *et al.*, 2000). Si le risque de transfert vers le lait est limité, que deviennent donc ces molécules dans l'organisme de l'animal et quelles sont leurs répercussions

sur sa santé? Deux hypothèses sont plausibles : un stockage dans les organes notamment le foie, les reins ou le tissu adipeux ou un rélargage dans l'environnement *via* les produits d'excrétions (urines, fèces). Pour les conséquences sur la santé de l'animal, à ce jour, rien n'est connu.

5. Pertinence et limite des méthodes utilisées

Au cours de la réalisation de ces travaux, nous avons utilisé une méthode de bioindication végétale active ainsi que des techniques analytiques pour extraire et doser les PGE et les HAP dans les échantillons du ray-grass. Nous proposons dans cette partie de discuter de la pertinence et des limites de ces méthodes.

5.1. La bioindication végétale active

La bioindication végétale active tout comme la bioindication végétale passive est souvent utilisée pour évaluer ou contrôler les niveaux de certains polluants (ozone, oxydes d'azote, métaux lourds.. ;) nocifs dans l'atmosphère (Garrec et Parmentier, 1994). Contrairement à la méthode passive (prélèvement direct des échantillons sur place), l'utilisation de la bioindication végétale active nous a permis de nous affranchir de la variabilité interspécifique (par l'utilisation d'une espèce connue), de maîtriser les conditions dans lequel notre ray-grass a évolué (sol, apport d'eau) et de réaliser un véritable suivi de la cinétique de dépôt de PGE (contrôle du temps d'exposition). En outre, elle nous a permis d'effectuer une réelle comparaison (dans des conditions similaires et maîtrisées) des niveaux de contamination en PGE et en HAP des plants du ray-grass exposés sur plusieurs sites différents.

L'utilisation de la végétation endémique (méthode passive) pour déterminer les teneurs en PGE (Ely *et al.*, 2001 ; Djingova *et al.*, 2003) et en HAP (Grova *et al.*, 2000 ; Brysebout *et al.*, 2001 ; Crépineau *et al.*, 2003) a été abordée. Cette méthode n'indique que l'état de contamination ou le niveau de contamination sur un site donné. Elle ne permet en aucun cas de faire une comparaison inter-sites car les espèces végétales échantillonnées sont souvent différentes d'un site à l'autre et les conditions de leur développement ne sont pas maîtrisées. L'utilisation de cette méthode serait en partie responsable de la disparité des résultats analytiques obtenus dans certains travaux.

L'inconvénient de notre méthode (bioindication végétale active), en plus de la nécessité d'une procédure de mise en place et de surveillance, est qu'elle ne donne des indications que pour

une seule espèce végétale sur un polluant ou un groupe de polluants. En effet les valeurs de concentrations en PGE et en HAP obtenues pour le ray-grass ne sont pas directement extrapolables à toutes les espèces fourragères car le niveau de contamination d'un polluant varie selon les caractéristiques morphologiques (Garrec et Parmentier, 1994) et chimiques de l'espèce végétale (Müller *et al.*, 2001). De plus certaines espèces végétales sont spécifiques à des types de polluants en raison de leur sensibilité à ces polluants ou de leur capacité à les bioaccumuler. Ainsi, le chou est un bioaccumulateur de composés organiques et le ray-grass s'accommode bien aux dépôts particuliers (Garrec et Van Haluwyn, 2002). L'idéal serait donc d'utiliser la bioindication végétale passive en complément de la méthode active.

5.2. Les méthodes analytiques

Lors de la réalisation de ces travaux de thèse, nous avons mis au point, pour la première fois dans notre laboratoire en collaboration avec l'équipe technique, une méthode d'extraction et de dosage de HAP. La procédure d'extraction est basée sur la méthode de Dugay *et al.* (2002) et le dosage s'effectue par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) relié à un détecteur fluorimétrique. Grâce à une bonne séparation et quantification de pics de HAP, nous avons pu doser 12 HAP parmi les 16 HAP listés par l'agence américaine pour la protection de l'environnement. Cela nous a permis non seulement d'aborder de façon rigoureuse nos différentes études sur les modalités de dépôt mais aussi d'augmenter nos nombres de répétition des échantillons et de refaire l'extraction ou le dosage (vérifier les valeurs) lorsque les valeurs ou les résultats d'un échantillon donné nous semblaient aberrantes ou surprenantes.

Les PGE sont des métaux complexes à doser. Plusieurs méthodes d'extraction et de dosage de PGE existent : la spectrophotométrie, la méthode radiochimique, l'analyse électrochimique, la chromatographie liquide, l'absorption atomique spectrométrique (ASS), la spectrométrie de masse avec place à couplage inductif (ICP/MS).... (WHO, 1991). Parmi ces méthodes, l'ICP/MS semble la plus utilisée (Schäfer *et al.*, 1998) ; c'est également cette méthode que les Laboratoires de Pyrénées (ancien EPLD de Lagor) ont utilisé pour doser nos échantillons. Cela a permis un bon dosage de nos échantillons.

La méthode est certes fiable et rigoureuse mais délicate. Elle n'est pas complètement affinée : des étapes d'amélioration (par exemple la pré-concentration des PGE sur résine, permettrait d'éliminer les éléments interférants, de concentrer l'échantillon et ainsi d'abaisser les limites

de quantification) sont en cours en particulier pour le dosage du Pt dans l'herbe et les dosages de Pt, Pd et Rh dans les matrices biologiques (lait, foie, muscle, urines, sang et fèces).

Conclusions générales et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail était de comprendre les modalités du dépôt de PGE et de HAP sur le fourrage exposé en bordure de voies routières et de spatialiser les niveaux d'exposition du fourrage. Nos études conduites avec des bioaccumulateurs (ray-grass) ont été menées à deux échelles : du fourrage exposé en bordure de routes à la parcelle fourragère entière.

L'utilisation de la bioindication végétale active a permis une réelle comparaison de la contamination en PGE et en HAP du ray-grass entre les différents sites d'exposition.

Les résultats sur la cinétique de dépôt ont démontré que l'essentiel de la contamination en PGE et en HAP du ray-grass s'effectuait durant les premières semaines d'exposition. En outre le transfert des pots de ray-grass d'une zone contaminée (autoroute) vers une zone isolée de toute source de contamination n'a pas entraîné une baisse significative de concentrations (excepté le Rh) suggérant une fixation durable de ces contaminants sur le ray-grass. La circulation sur les routes et autoroutes sont à l'origine d'une contamination en PGE et HAP de leur environnement immédiat (les végétaux) et les résultats des analyses font apparaître des teneurs en PGE et HAP pouvant atteindre 26 ng/g MS et 414 ng/g MS respectivement. Cette contamination n'est pas proportionnelle à la densité du trafic : les plants du ray-grass exposés sur le site de la route nationale 74 ont présenté des concentrations en PGE et en HAP supérieures à celles des plants exposés sur l'autoroute 31. Tout comme le niveau de contamination, le profil en PGE et en HAP a varié en fonction du lieu d'exposition. Les HAP à 5 cycles et plus : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, digenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène ont été uniquement détectés sur les sites routiers.

La spatialisation de niveaux d'exposition du fourrage en PGE et en HAP a été étudiée à l'échelle d'une parcelle fourragère de la ferme du domaine expérimental de la Bouzule. Les résultats ont montré que pour le Pd, le Rh et les HAP, l'éloignement de la source d'émission (RN 74) a entraîné une baisse significative de concentrations. Les cartes de répartition de ces contaminants sur toute la parcelle fourragère ont confirmé pour la première fois ces résultats. La distance d'impact se décèle jusqu'à une distance d'au moins 50 m ; cependant la

contamination majeure a lieu au plus près de la route (0-10 m). Ainsi, le risque potentiel pour l'homme et l'animal semble se limiter à une bande de 10 m de part et d'autre de la route.

Bien que le risque de transfert de ces contaminants du fourrage vers le lait semble limité, les incidences sur la qualité des produits agricoles (par exemple, légumes et autres produits frais que l'homme consomme directement) poussant à proximité des voies routières mériteraient d'être considérées et évaluées.

En outre pour compléter la connaissance des modalités de contamination du fourrage par les PGE et les HAP, des investigations plus poussées sur les points suivants seraient souhaitables :

- le phénomène de fixation de HAP et en particulier de PGE sur le ray-grass mériterait d'être bien exploré en faisant la part de ce qui est adsorbé et absorbé par la plante. La mise au point d'une méthode de lavage qui rendrait fidèlement compte de cette répartition permettrait de mieux appréhender la voie de contamination des végétaux et du risque potentiel et par la-même d'évaluer le risque potentiel de transfert.
- Certes le ray-grass est la principale espèce fourragère utilisée dans la région mais le choix de l'espèce végétale pourrait ne pas se limiter à la famille des graminées. L'utilisation des espèces fourragères (par exemples, trèfle, luzerne) des autres familles, en plus du ray-grass, permettrait de caractériser les éventuelles différences de modalités et de niveaux de contamination entre les espèces.
- La voie d'entrées des PGE par le sol devrait être explorée car la concentration en PGE du sol va sans doute continuer à augmenter et leur transfert du sol vers la plante est avéré.
- Enfin l'étude de la spatialisation pourrait être élargie à d'autres polluants notamment aux pesticides.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

ADEME, 1997. Les micropolluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Connaître pour agir, guides et cahiers techniques Paris, 16P.

Alt F., Eschnauer H.R., Mergler B., Messerschmid J., Tolg G., 1997. A contribution to the ecology and enology of platinum. *J. Anal. Chem.* 357, 1013 – 1019.

Alt F., Bambauer A., Hoppstock K., Mergler B., Tölg G., 1993. Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *J. Anal. Chem.* 346, 693 –696.

Ames B. N., Maccann J., Yamashaki E., 1975. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian- microsome mutagenicity test. *Mutation Research.* 3, 347- 364.

Amossé J., Delbos V., 2002. Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh émis par les pots d'échappements catalytiques. Etude de la spéciation des éléments. *C.R. Chimie* 5 : 565 – 570.

Artelt S., Kock H., König H.P., Levsen K., Rosner G., 1999a. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmos Environ.* 33, 3559 –3567.

Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich U., Rühle T., Schlögl R., 1999b. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci. Total Environ.* 228, 219 –242.

Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry J.N., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollution* 60, 279-300.

Bakker M.I., Koerselman J.W., Tolls H., Kolloffel C., 2001. Localization of deposited polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of plantago. *Environ. Toxicol. and Chem.* 20, 1112 – 1116.

Bakker, M. I., Casado B., Koerselman J.W., Tolls J., Kollöffel C., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Sci. Total. Environ.* 263, 91-100.

Balgord W.D., 1973. Fine particles produced from automotive emissions-control catalysts. *Sci.*180, 1168 –1169.

Barbante C., Veyseyre A., Ferrari C., Van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C., 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium. *Environ. Sci. Technol.* 35, 835 –839.

Barber J.L., Kurt P.B., Thomas G.O., Kerstiens G., Jones K.C., 2002. Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4282-4287.

Bennouna K., 1988. Etude de l'émission et modélisation des polluants d'origine automobile. Thèse de docteur-ingénieur en chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement, Paris VII.

Blandin P., 1986. Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. *Bulletin d'écologie* 17, 215 – 307.

Böhme F., Welsch-Pausch K., Mclachlan M.S., 1999. Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field Measurements of interspecies variability. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1805 – 1813.

Bordin P., 2002. SIG concepts, outils et données. Ed. Lavoisier Paris, 259P.

Bryselbout C., Henner P., Carsignol J., Lichtfouse E., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect. *Analisis* 28, 32 –35.

Bünger J., Stork J., Stalder K., 1996. Cyto- and genotoxic effects of co-ordination complexes of platinum, palladium and rhodium in vitro. *Int Arch Occup Environ Health* 69, 33 –38.

Caddle S.H., Mulawa P., Groblik P., Laroo C., Ragazzi R.A., Nelson K., Gallagher G., Zielinska B., 2001. In-use light duty gasoline vehicle particulate matter emission on three driving cycles. *Environ. Sci. Technol.* 35, 26 – 32.

Castelain P.Y., Castelain M., 1987. Contact-dermatitis to palladium. *Contact Dermatitis* 16, 46 – 46.

Cicchella D., De Vivo B., Lima A., 2003. Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci. Total Environ.* 308, 121 – 131.

Cinti D., Angelone M., Masi U, Cremisini C., 2002. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latinum (Italy): Significance for pollution by automobile catalytic converter. *Sci. Total. Environ.* 293, 47-57.

CITEPA, 2006. Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>.

Colville R.N., Hutchinson E.J., Mindell J.S., Warren R.F., 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environ.* 35, 1537-1565.

Colwill D.M., Thompson J.R., Rutter A.J., 1982. An assessment of the conditions for shrubs along side motorways TRRL. *Laboratory Report* 1061, 26P.

Crépineau C., Feidt C., Rycken G., 2005. Palladium and Platinum transfer to milk and organs of lactating goats, VI European Meeting on Environmental Chemistry, Belgrade, Serbia and Montenegro, December 6-10.

Crépineau-Ducoulombier C., Tankari D.A., Rychen G. 2004. PAH contamination of the grass *Lolium perenne* exposed to vehicular traffic. *Agronomie* 24: 503 – 506.

Crepineau C., Rychen G., 2003. Assessment of soil and grass Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) contamination levels in agricultural fields located near a motorway and an airport. *Agronomie* 23, 345 - 348

Crépineau C., Rychen G., Feidt C., Le Roux Y., Lichtfouse E., Laurent F., 2003 Contamination of pastures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the vicinity of a highway. *J. Agric. Food Chem.* 51, 4841–4845.

Degobert P., 1992. Automobile et pollution, *Editions Techip*, Paris, 516P.

Dickhut R.M., Gustafson K.E., 1997. Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1518 – 1525.

Didier M., 1990. Unité et valeur de l'information géographique. *Economica*.

Dimitri L., 1981. Influence des sels fondants sur les arbres et autres végétaux. *Fur J. For. Path.* 11, 137- 152.

Djingova R., Kovacheva P., Wagner G., Markert B., 2003. Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Sci. Total. Environ.* 308, 235 – 246.

Dongarra' G., Varrica D., Sabatino G., 2003. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Appl Geochem* 18, 109 – 116.

Dugay A., Herrenknecht, Czok M., Guyon F., Pages N., 2002. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic – mass spectrometric analysis. *J. Chromato.* 958, 1 – 7.

Duran A., de Lucas A., Carmona M., Ballesteros R., 2001. Simulation of atmospheric PAH emissions from diesel engines, *Chemosphere* 44, 921–924.

Edward N.T., 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the terrestrial environment. A review. *J. Environ. Qual.* 12, 427 - 441.

EK H.K., Morrison M. Gregory, Rauch S., 2004. Environnemental routes for platinum group elements to biological materials – a review. *Sci. Total Environ.* 334-335, 21-38.

Ely J., Neal C., Kulpa C., Schneegurt M., Seildler J., Jain J., 2001. Implications of platinum Group element accumulation along US roads from catalytic-convertor attrition. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3816 – 3822.

Fisher, S.W., 1995. Mechanisms of bioaccumulation in aquatic systems. *Rev. Environ. Contam. T.* 142, 87 – 117.

Flückiger K., Flückiger W., Oertelli J.J., 1979. PH values on the vegetation along a motorway. *Water, Air and Soil pollution* 11, 153 – 157.

Fontenelle J.P., 1999. Part relative des transports dans les émissions françaises. Rencontre et Journée Technique de l'ADEME, Méthodes de calcul des émissions de polluants par les transports, 19 Mars 1999, Paris.

Franzaring J., Bierl R., Ruthastz B., 1992. Active biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using kale (*Brassica oleracea*) as a monitor –species. *Chemosphere* 25, 827- 834.

Garrec J.P., Van Haluwyn C., 2002. Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Ed. REC & Doc, 117P.

Garrec J. P.; Renard E., 1996. Foliar absorption of aluminum: Study of the fixation and of the cuticular penetration. *Environ. Exp. Bot.* 36, 365-375.

Garrec J.P., Parmentier C., 1994. Impact de la pollution atmosphérique le long des routes et autoroutes sur la végétation environnante – Utilisation de la bio-indication végétale. Synthèse bibliographique. Rapport d'étude SANEF, 63P.

Gebel T., Lantzsch H., Plesow K., Dunkelberg K., 1997. Genotoxicity of platinum and palladium compounds in human and bacterial cells. *Mutat. Res.* 389, 183 –190.

Gertler A.W., 1994. Preliminary apportionment of the sources of fine particulates impacting on the Israeli coast. *Isr J. Chem.* 34, 425 -433.

Gomez B., Gomez M., Sanchez J.L., Fernandez R., Palacios M.A., 2001. Platinum and rhodium in airborne particulate matter and road dust. *Sci Total Environ.*, 269, 131 –144.

Granier L., Chevreuil M., 1991, Automobile traffic a source of PCB, to the atmosphere. *Chemosphere* 23, 785-788.

Grifoll M., Casellas M., Byona J.M., Solanas A.M., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by new isolates of white rot fungi. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 2219 – 2226.

Grova N., 2003. Transfert et métabolisme des hydrocarbures aromatiques polycycliques chez le ruminant laitier. Thèse de doctorat INPL – ENSAIA, Spécialité Sciences agronomiques, 177P.

Grova N., Laurent C., Feidt C., Rychen G. Laurent F., Lichtfouse E., 2000. Gas chromatography – mass spectrometry study of Polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms. *European Journal of mass spectrometry* 6, 457 – -460.

Harrison R.M., Johnston W.R., 1985. Deposition fluxes of lead and cadmium, copper and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *Sci. Total Environ.* 46, 121 – 135.

- Hautela E.L., Rekilä R., Tarhanen J., Ruuskanen J., 1994. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environ. Pollut.* 87, 45–49.
- Hees T., Wenclawiak B., Lustig S., Schramel P., Schwarzer M., Schuster M., Verstraete D., Dams R., Helmers E., 1998. Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices: Composition, analytical techniques and scientific outlook – Status report. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 5, 105 –111.
- Heinrich E., Schmidt G., Kratz K.L., 1996. Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soils by means of docimasy and INAA. *J. Anal. Chem.* 354, 883 – 885
- Helmers E., Mergel N., 1998. Platinum and rhodium in polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *J. Anal. Chem.* 362, 522-528.
- Helmers E., 1997. Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters. *Environ. Sci. and Poll. Res.* 4, 100-103.
- Hewitt C.N., Rashed M. B., 1991. The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. *Atmosph. Environ.*, 25, 979 – 983.
- Ho Y.B., Tai, 1988. Elevated levels of lead and other metals in roadside soil and grass and their use to monitor aerial metal depositions in Hong Kong. *Environ. Pollut.* 49, 37 – 51.
- Hodge V.F. Stallard M.O., 1986. Platinum and palladium in roadside dust. *Environ. Sci. Technol.* 20, 1058 –1060.
- Hofstra G. Hall G., Lumis G.P., 1979. Studies of salt induced damage to roadside plants in Ontario. *J. Arboric.* 5 (2), 25 – 31.
- Hoppstock K.et Michalitz M., 1997. Determination of trace platinum in gasoline after wicbold combustion. *Analytica chimica Acta*

Howsam M.K., Jones C., Ineson P., 2000. PAHs associated with leaves of three of deciduous tree species. I – Concentrations and profiles. *Environ. Poll.* 108, 413 – 424.

IARC, 1986. Tobacco smoking. IARC Monographs of on the evaluation of carcinogenic risks to humans 32. World Health Organization, Lyon, France.

IARC, 1984. N-Nitrosos compounds: occurrence biological effects and relevance to humans cancer. IARC Scientific publications 57, Lyon.

Jarvis K.E., Parry S.J., Piper J.M., 2001. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1031–1036

Jensen T.E., Hites R.A., 1983. Aromatic diesel emissions as a function of engine conditions, *Anal. Chem.* 55, 594 – 599.

Johnson Matthey, 2001 Precious Metal Division, Johnson Matthey Publishing Company, London, UK, 2001 (webpage: <http://www.matthey.com/divisions/precious>)

Kamens R.M., Guo J., Guo Z., McDow S.R., 1990. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atmospheric Environ.* 24, 1161-1173.

Killian E., Smith C., Gareth O., Thomas K. Jones C., 2001. Seasonal and species differences in the air pasture transfer of PAHs. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2156 – 2165.

Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C., 1999. Bioconcentration of polycyclic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Poll.* 106, 369 – 380.

Klumpp A., Ansel W., Klumpp G., Belluzzo N., Calatayud V., Chaplin N., Garrec J.P., Gutsche H.J. Hayes M., Hentze H.W., Kambezidis H., Laurent O., Penuelas J., Rasmussen S., Ribas A., Ro-Poulsen H., Rossi S., Sanz M.J., Shang H., Sifakis N., Vergne P., 2002.

EuroBionet: A Pan –European Biomonitoring Network for Urban Air Quality Assessment. *Environ. Sci. Poll. Res.* 9, 199 – 203.

Koeleman M., Janssen V.D., Laak W., Ietswaart H., 1999. Dispersion of PAH and heavy metals along motorways in the Netherlands-an overview. *Sci. Total Environ.* 235, 347-349.

Kylander M., Rauch S., Morrison G., 2003. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana. *J. Environ. Moni.* 5, 91 –95.

Kramer P.G.N., Van der Heijden C.A., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): carcinogenicity, data risk extrapolations. In *Environnemental topics* 47 – 57. Edited by J. Rose. New – York, London, Paris, Tokyo: Gordon and Breach Science Publishers.

Lawrence J.F., Weber D.F., 1984. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian samples processed vegetable and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Agr. Food Chem.* 32, 1-6.

Legret M., Pagotto C., 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Sci. Total Environ.* 235, 143 – 150.

Lesniewska B.A., Messerschmidt J., Jakubowski N., Hulanicki A., 2004. Bioaccumulation of platinum group elements and characterisation of their species in *Lolium multiflorum* by size-exclusion chromatography coupled with ICP-MS. *Sci. Total Environ* 322, 95-108.

Liu D., Maquiere R.J., Pacepavius G.J., Nagy E., 1992. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic nitrogen heterocyclics. *Environ. Toxicol. Water quality* 7, 355 – 372.

Lohmann R., Jones K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. *Sci. Tot. Environ.*, 219, 53-81.

Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W., 1996. Transformation behaviour of different platinum compounds in clay humic soil: speciation investigation. *Sci Total Environ.* 188, 195 –204.

Lutz S., 2006. Evaluation du risque de transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier. Thèse de doctorat INPL – ENSAIA, Spécialité Sciences agronomiques, 183P.

Lutz S., Feidt C., Monteau F., Rychen G., Le Bizec B., Jurjanz S., 2006. Transfer assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their principal metabolites to milk after chronic exposure to contaminated soil. *J. Agric. Food Chem.* 54, 263 – 268.

Manziek L. 1990. Precious metal recovery and refining. Texas: Historic Publications, 7P.

Martens D. Maghun J. Spitzauer P. Kettrup A., 1997. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural ecosystem. *J. Anal. Chem.* 359, 546-554.

Mastral, A. M., Lopez J. M., Callén M.S., Garcia T., Murrillo R., Navaro M. 2003. Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *Sci. Total Environ.* 307, 111-124.

Melber C., Keller D., Mangelsdorf I., 2002. Palladium: Environmental Health Criteria. Geneva: World Health Organization, 222 pp.

Meneses M., Schumacher M., Domingo J.L., 2002. A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils. *Chemosphere* 46, 1393-1402.

Miller J.S., Olejnik D., 2001. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Water Research* 35, 233 – 243.

Moldovan M., Gomez M.M., Palacios M.A., 1999. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *J Anal. At Spectrom.* 14, 1163 – 1169.

Moll N., 1995. Evaluations de la contamination des aliments et boissons par les hydrocarbures aromatiques et les amines hétérocycliques. In Moll M., Moll N. (eds). Sécurité alimentaire du consommateur, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 264 – 282.

- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E., 2001. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City . *J. of Geochemical Exploration* 72, 223-227.
- Müller, J. F., Hawker D. W., McLachlan M.S., Connell D.W., 2001. PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. *Chemosphere* 43, 507-515.
- Nakajima D., Yoshida Y., Suzuki J., Suzuki S., 1994. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in Azalea leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere* 30 409 – 418.
- Nisbet I.C.T, LaGoy P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290-300.
- Niu J., Chen J., Martens D., Quan X., Yang F., Kettrup A., Schramm K.W., 2003. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce [*Picea abies* (L.) Karst] needles under sunlight irradiation. *Environ. Poll.* 123, 39 – 45.
- Palayer J., 1997. Le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Agence de l'eau Seine – Normandie, 63P.
- Pallas J.E., Jones J.B. 1978. Platinum uptake by horticultural crops. *Plant Soil* 50, 207–212.
- Paul R., Rose C., 1989. Les sels de déneigement et les plantations ligneuses des voiries. *Ann. Gembloux*, 95: 113-124.
- Pathirana S., Connel W., Peter D., Vowles, 1994. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban roadway system. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 28, 256 - 269.
- Piron-Frenet M., Bureau F., Pineau R., 1994. Lead accumulation in surface roadside soil: its relationships to traffic density and meteorological parameters. *Sci. Total Environ.* 144, 297-304.

Promeyrat S., 2001. Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique autoroutière. Caractérisation des flux de déposition et de la contamination métallique de l'environnement de proximité. Thèse, Université de Metz, 207 P.

Rauch S., Morrison G.M., Moldovan M., 2002. Scanning laser ablation- ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles. *Sci. Total Environ.* 286, 243 –251.

Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R., 2004. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total Environ.* 318, 1 – 47.

Sanusi A., Millet M., Mirabel P., 1999. Wortham H. Gas – particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ.* 33, 4941 – 4951.

Schäfer J., Eckhardt J.D., Berner Z.A., Stüben D., 1999. Time-dependent increase of traffic – emitted platinum – group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3166 –3170.

Schäfer J., Hannker D., Eckhardt J.D., Stüben D., 1998. Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Sci. Total Environ.* 215, 59 – 67.

Schäfer J., Puchelt H., 1998. Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration* 64: 307 – 314.

Scheff P. A., Richard A., Ticho W. K. L., Nakonechniy J.J., ProdanchukDaniel M., Hryhorczuk O., 1997. Toxic air pollutants in Chernivtsi, Ukraine. *Environ. International* 23, 273-290

Schilderman P. A. E. L. Moonen., E. J. C, Maas L. M., Welle I., Kleinjans J. C. S., 1999. Use of Crayfish in Biomonitoring Studies of Environmental Pollution of the River Meuse. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44, 241-252

Schuster M., Schwarzer M., Risse G. 2000. Determination of palladium in environmental samples. In: F. Zereini and F. Alt, Editors, Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment, Springer-Verlag, Berlin, 173–182.

Shabad L.M. 1980. Circulation of carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the human environment and cancer prevention. *J.Nat. Cancer Inst.* 64, 405–410

Simonich S.L., Hites R.A., 1994. Vegetation – atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28, 939 – 943.

Société Française de Sante Publique (SFSP), 1996. La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique. Bilan de 15 ans de recherche internationale, collection Santé et Société, 4, SFSP, Vandoeuvre-lès-Nancy, 251P.

Tankari D.A., Crépineau C., Feidt C., Rychen G., 2005. Cinétique de contamination du ray-grass en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et en éléments du groupe du platine (PGE) en bordure d'autoroute. Séminaire de l'école doctorale RP2E, ISBN 2-9518564-3-1, 363 – 369.

Tankari D.A., 2003. Etude du niveau de contamination en HAP des fourrages à proximité des voies routières : utilisation de la bio-indication végétale active comme moyen de détection. Mémoire DEA Sciences Agronomiques, INPL - ENSAIA, Nancy, 30P.

Thomas G.O., Smith K.E.C., Sweetman A.J., Jones K.C., 1998. Further studies of the air–pasture transfer of polychlorinated biphenyls. *Environ. Poll.* 102, 11-128.

Tuhackova J., Cajthaml T., Novak K., Novotny C., Mertelik J., Sasek V., 2001. Hydrocarbon deposition and soil microflora as affected by highway traffic. *Environ. Poll.* 113, 255 – 262.

Van Ketel W.G., Niebber C., 1981. Allergy to palladium in dental alloys. *Contact Dermatitis* 7, 331.

- Vanera A. J., David L. J., Hassett P.J., Nowak D.J., 2002. Differences in accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tiliaeuchlora* and *Pyrus calleryana*. *Environ. Pollut.* 120, 331 – 338.
- Vaughan G.T., Florence T.M., 1992. Platinum in the human diet, blood, hair and excreta. *Sci. Total Environ.* 111, 47-58.
- Viskari, E. L., Rekilä R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J., Kärenlampi L., 1997. Airborne pollutants along a roadside: assessment using snow analyses and moss bags. *Environ. Pollut.* 97, 153-160.
- Wäber M., Laschka D., Peichl L., 1996. Biomonitoring of traffic related platinum-emissions: the method of the standardized culture of grass in the area of Munich. In Ravindra *et al.* 2004.
- Wagrowski D.M., Hites R.A., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 31: 279-282.
- Wang D.T., Meresz O., 1981. Occurrence and Potential uptake of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Highway Traffic origin by proximally grown food crops (Abstract). Sixth international Symposium of PAH, Batelle columbus Laboratory, Columbus OH.
- Ward N.I., 1990. Lead contamination of the London orbital (M25) motorway (since its opening in 1986). *Sci Total. Environ.* 86, 239-250.
- Ward N.I., Brooks R.R., Roberts E., Boswell C.R., 1977. Heavy metal pollution from automotive emissions and its effect on roadside soils and pasture species in New Zealand. *Environ. Sci. Technol.* 11, 917 – 920.
- Ward N.L., Savage J. M., 1994. Metal dispersion and transportation activities using food crops as biomonitors. *Sci. Total Environ.* 146/147, 309 – 319.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.

White K.L., 1986. An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Environ Sci. Heal. C., Environ. Carcinog. Rev.* 4, 163-202.

WHO, 2002: Environmental Health Criteria 226 – Palladium. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 201P.

WHO, 1991. Environmental Health Criteria 125 – Platinum. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 167P.

Wild S.R., Jones K.C., 1994. The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the U.K. *Waste Management & Research* 12, 49-59

Wild S.R., Jones K.C., 1992. Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening for their potential to transfer to crop plants and livestock. *Sci. Tot. Environ.* 119, 85-119.

Wilson S.C., Jones K.C. 1993. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environ. Poll.* 81, 229-249.

Zereini. F., Wiseman C., Alt F., Messerschmidt J., Muller, J., Urban H., 2001a. Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1996–2000.

Zereini F., Wiseman C., Beyer J.M., Artelt S. Urban H. 2001b. Platinum, lead and cerium concentrations of street particulate matter (Frankfurt am Main, Germany), *J. Soils Sediments* 3, 188–195.

Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E. H. 1997. Urban, Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations, *Sci. Total Environ.* 206, 137–146.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Pierre GARREC, Directeur de Recherche, INRA, Champenoux

Monsieur Eric LICHTFOUSE, Chargé de Recherche, INRA-CMSE-PME, Dijon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur TANKARI DAN-BADJO Abdourahmane

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modalités de contamination du ray-grass par les éléments du groupe platine et les
hydrocarbures aromatiques polycycliques à proximité des voies routières"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Sciences agronomiques** »

Fait à Vandoeuvre, le 10 janvier 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Résumé

Les éléments du groupe platine (PGE) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des polluants toxiques issus des émissions routières notamment. Suite à leurs dépôts sur les végétaux et le sol, le fourrage devient une voie d'exposition potentielle du ruminant laitier à ces contaminants. Dans ce travail, les modalités de dépôts de PGE et de HAP sur le fourrage ont été étudiées à partir d'un bioaccumulateur végétal (ray-grass). Les cinétiques du dépôt de PGE et de HAP sur les plants de ray-grass exposé en bordure d'autoroute ont montré que l'essentiel de la contamination s'effectue durant les premières semaines d'exposition. Le transfert de ces plants d'une zone contaminée (autoroute) vers une zone isolée de toute source de contamination n'a pas entraîné une baisse significative de concentrations (excepté le Rh) suggérant une fixation durable de ces contaminants sur le ray-grass. Les travaux sur l'influence des conditions du trafic sur la contamination en PGE et en HAP du ray-grass ont montré un faible impact de l'autoroute sur la contamination du ray-grass par comparaison avec les niveaux de contamination observés sur une route nationale, suggérant que le dépôt de PGE et HAP sur le ray-grass est beaucoup plus lié aux propriétés de leurs émissions par les véhicules que par le nombre de véhicules. L'étude de la spatialisation des niveaux d'exposition du fourrage en PGE et en HAP réalisée à l'échelle d'une parcelle fourragère a révélé une diminution significative des concentrations en Pd, en Rh et en HAP du ray-grass avec l'éloignement de la source d'émission (route nationale). Les teneurs maximales sont observées le plus près de la route atteignant, 26 ng/g MS et 260 ng/g MS respectivement pour le Pd et les HAP.

Mots clés: PGE, HAP, trafic routier, cinétique, dépôts, spatialisation, modalités.

Summary

The platinum group elements (PGE) and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are toxic pollutants resulting from the road emissions in particular. Owing to their deposits on the plants and soil, fodder becomes a potential way of dairy ruminant exposure to these contaminants. In this work, the deposit modalities of PGE and PAH on fodder were studied using a plant bio-indicator (rye-grass). PGE and PAH deposit kinetics on the plants of the ryegrass alongside a highway showed that deposit mainly occurs during the first weeks of exposure. The transfer of these plants from a contaminated area (the highway) towards an area isolated from any contamination source did not involve a significant decrease of concentration (except for the Rh) suggesting a durable fixation of these contaminants on the rye-grass. Study on the influence of the traffic conditions on the PGE and PAH contamination of the rye-grass showed a weak impact of the highway on the rye-grass contamination by comparison with the contamination levels observed on a rural road, suggesting that the PGE and PAH deposits on the rye-grass are much related to the emission properties from the vehicles than to the number of vehicles. The study of the spatialization of exposure levels of fodder in PGE and PAH carried out on a fodder plot scale revealed a significant reduction of the Pd, Rh and PAH concentrations of the rye-grass with the distance of the emission source (rural road). The maximum concentrations are observed the closest to the road, reaching 26 ng/g DW and 260 ng/g DW respectively for Pd and PAH.

Key words: PGE, PAH, road traffic, kinetic, deposits, spatialization, modalities.