



Absorption foliaire des métaux présents dans des particules atmosphériques issues d'une usine de recyclage de batteries : biotest laitue

Gaëlle Uzu, Géraldine Sarret, Roseline Bonnard, Sophie Sobanska, Anne Probst, J. Silvestre, Philippe Pradere, Camille Dumat

► To cite this version:

Gaëlle Uzu, Géraldine Sarret, Roseline Bonnard, Sophie Sobanska, Anne Probst, et al.. Absorption foliaire des métaux présents dans des particules atmosphériques issues d'une usine de recyclage de batteries : biotest laitue. 2. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Oct 2009, Paris, France. ADEME Editions. Angers, pp.NC, 2009. <ineris-00973359>

HAL Id: ineris-00973359

<https://hal-ineris.ccsd.cnrs.fr/ineris-00973359>

Submitted on 4 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Absorption foliaire des métaux présents dans des particules atmosphériques issues d'une usine de recyclage de batteries : biotest laitue.

**G. Uzu^{1,2}, G.Sarret³ R. Bonnard⁴, S. Sobanska⁵, A. Probst^{1,2},
J.Silvestre^{1,2}, P. Pradere⁶ et C. Dumat^{1,2}**

¹Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle); ENSAT
Avenue de l'Agrobiopôle - 31326 Castanet-Tolosan

²CNRS ; EcoLab -31326 Castanet-Tolosan
gaelle.uzu@ensat.fr & camille.dumat@ensat.fr

³ LGIT, Equipe de Géochimie de l'Environnement, Univ. J. Fourier et CNRS, BP 53
38041 Grenoble Cedex 9

⁴Ineris, parc Alata, BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

⁵LASIR, UMR 8516 USTL, Bâtiment C5 - 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

⁶STCM, Société de traitements chimiques des métaux, 30 Avenue de Fondeyre -31200 Toulouse

Résumé

Les flux de polluants émis dans l'environnement ont été considérablement réduits en particulier par la mise en place par les industriels de système de filtres performants. Cependant les particules très fines et particulièrement réactives sont toujours émises dans l'environnement. De nombreuses études décrivent le transfert sol-plante des métaux mais très peu concernent la voie de transfert atmosphère-plante. Pourtant, selon le rapport parlementaire de Miquel (2001), l'enrichissement actuel des sols en plomb provient pour 68% des retombées atmosphériques qui sont aussi interceptées par les plantes.

Le transfert foliaire direct via des aérosols particuliers a été démontré pour des radionucléides (¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ¹³³Ba et ^{123m}Te) par Madoz-Escande *et al.* (2004). Or les voies de transport des radionucléides et métaux sont aussi celles des «oligoéléments» (Zn, Co, Mo, Cu) dans les plantes. C'est pourquoi il paraît pertinent de s'intéresser au transfert foliaire des métaux.

De nombreuses questions scientifiques se posent en effet concernant le transfert foliaire des métaux. Est-il possible? Si oui sous quelle forme sont les métaux? Quels sont les mécanismes physico chimiques et biologiques impliqués? Quelle est l'importance de cette voie vis-à-vis du transfert sol plante? Pour répondre à ces questions, le transfert du plomb et du cadmium vers les parties aériennes des plantes via le dépôt atmosphérique de particules industrielles riches en métaux a été expérimenté et modélisé.

Matériel & Méthodes

1) Approche expérimentale

Une expérience de cultures de salades a été mise en place dans l'enceinte d'une usine de recyclage de batteries au plomb (STCM, Toulouse). Le contexte de la pollution engendrée par l'activité de cette entreprise a été décrit par Uzu et al. (2008). 40 salades cultivées en pots sur sols non contaminés ont été exposées sur des durées croissantes de 10 à 45 jours. Après lavage, les parties aériennes des végétaux ont été minéralisées et les concentrations en plomb et cadmium ont été mesurées par ICP-AES. En parallèle, les dépôts atmosphériques de Pb ont été mesurés par capteurs passifs et jauges Owen. Afin de localiser le plomb (polluant principal) dans les feuilles, des cartographies ont été réalisées par micro-fluorescence X au LGIT, les feuilles ont été observées par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse chimique (MEB-EDS) et la spéciation du plomb dans les feuilles a été déterminée par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) au synchrotron Soleil à Saclay.

2) Modélisation

Un modèle multimédia prédisant la concentration en polluant dans les végétaux et développé par l'INERIS a été utilisé. Dans le contexte de cette étude, la contamination des végétaux par le plomb est calculée comme la résultante de deux phénomènes : (i) dépôt particulaire direct à partir de l'atmosphère et (ii) transfert racinaire à partir du sol. Les résultats obtenus lors de l'expérience de cultures décrite ci-dessus fournissent les paramètres d'entrées du modèle.

Résultats

La figure 1 présente les concentrations totales en plomb et cadmium dans les feuilles de salades mesurées sur la période des 45 jours d'exposition. On observe une corrélation positive et linéaire entre la concentration en plomb ou cadmium et le temps d'exposition. L'accumulation journalière de plomb calculée est de $7.34 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$ (Matière Sèche) et de $0.08 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$ pour le cadmium. Ainsi, le seuil de consommabilité des végétaux défini par l'Union Européenne (0.3 mgPb.kg^{-1} Matière Fraîche et $0.2 \text{ mgCd.kg}^{-1} \text{ MS}$) est atteint après 2 jours d'exposition dans l'enceinte de l'usine pour le plomb et 22 jours pour le cadmium.

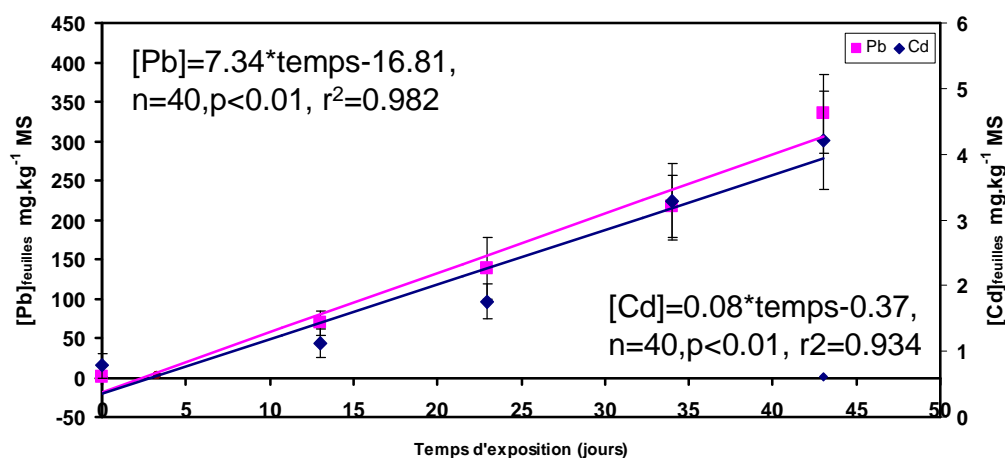
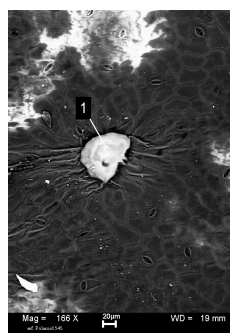


Fig 1 : Concentrations de plomb et cadmium dans les feuilles de salades ($\text{Pb}_{\text{feuilles}}$, $\text{Cd}_{\text{feuilles}}$, 5 réplicats) après lavage en fonction du temps d'exposition dans l'usine STCM.



L'observation visuelle des feuilles de salades exposées 45 jours montre des nécroses caractérisées par une densification des tissus. L'analyse de ces nécroses par MEB-EDS a montré qu'elles correspondent à des zones enrichies en plomb (zone 1 brillante). Des cartographies de micro-fluorescence X ont montré que le plomb s'accumulait préférentiellement le long de la nervure centrale à la base de la feuille. L'élimination de la base des feuilles avant consommation pourrait donc être préconisée afin de réduire le risque d'ingestion de plomb.

Fig 2 : nécrose de plomb (zone 1) sur la feuille de salade exposée 45 jours. Image MEB-EDS (image en électrons rétrodiffusés)

Perspectives

Des expériences en EXAFS réalisées en décembre 2008 auront pour objectif de comparer la spéciation du plomb dans les particules sources, les feuilles (pour le transfert atmosphère-plante) et les racines (pour le transfert sol-plante) de salades. Ces résultats apporteront un éclairage supplémentaire au mécanisme d'absorption directe du plomb par voie atmosphérique. Les concentrations mesurées seront comparées aux résultats modélisés. Le modèle devrait également permettre d'évaluer la part du transfert racinaire par rapport au transfert par dépôt particulaire.

1. CONTEXTE & OBJECTIFS

Les flux de polluants émis dans l'environnement ont été considérablement réduits en particulier par la mise en place par les industriels de système de filtres performants. Cependant les particules très fines et particulièrement réactives sont toujours émises dans l'environnement et peuvent interagir avec l'ensemble des compartiments abiotiques et biotiques. De nombreuses études décrivent le transfert sol-plante des métaux, mais très peu concernent la voie de transfert atmosphère-plante. Pourtant, l'enrichissement actuel des sols en plomb provient pour 68% des retombées atmosphériques qui sont aussi interceptées par les plantes [1].

Le transfert foliaire direct via des aérosols particulières a été démontré pour des radionucléides (^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{133}Ba et $^{123\text{m}}\text{Te}$) [2]. Or les voies de transport des radionucléides et métaux sont aussi celles des «oligoéléments» (Cu, Zn, Mo, Co) dans les plantes. C'est pourquoi il paraît pertinent de s'intéresser au transfert foliaire des métaux comme le plomb ou le cadmium [3][4][5][6].

En effet, de nombreuses questions scientifiques se posent concernant le transfert foliaire des métaux lourds. Est-il possible ? Si oui sous quelle forme sont les métaux ? Quels sont les mécanismes physico chimiques et biologiques impliqués ? Quelle est l'importance quantitative de cette voie par rapport au transfert sol plante ? Pour répondre à ces questions, le transfert du plomb et du cadmium vers les parties aériennes des plantes via le dépôt atmosphérique de particules industrielles riches en métaux a été étudié du point de vue des mécanismes et modélisé.

2. MATERIELS & METHODES

2.1. Approche expérimentale

Une expérience de cultures de salades a été mise en place dans l'enceinte d'une usine de recyclage de batteries au plomb (STCM, Toulouse) et soumises aux émissions diffuses de la circulation des camions et des engins de l'usine (ces conditions sont extrêmes par rapport aux conditions d'un jardin potager à proximité d'une usine mais nécessaires pour cette expérience qui s'attache à mettre en évidence l'absorption foliaire). Le contexte de la pollution engendrée par l'activité de cette entreprise a été décrit dans des travaux précédents [7]. 40 salades cultivées en pots sur sols non contaminés ont été exposées aux retombées atmosphériques sur des durées croissantes de 10 à 45 jours. Après lavage, les parties aériennes des végétaux ont été minéralisées et les concentrations en plomb et cadmium ont été mesurées par ICP-AES. les prélèvements par capteurs passifs (plaquettes DIEM) et jauges Owen permettront d'estimer les concentrations en Pb dans les dépôts atmosphériques secs et humides.

Afin de localiser le plomb (polluant principal) dans les feuilles lavées, des cartographies ont été réalisées par micro-fluorescence X, les feuilles ont été observées par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse chimique (MEB-EDS) et la spéciation du plomb dans les feuilles a été déterminée par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) et par microspectrométrie Raman (RMS).

2.2. Modélisation

Un modèle multimédia prédisant la concentration en polluant dans les végétaux et développé par l'INERIS a été utilisé. Dans le contexte de cette étude, la contamination des végétaux par le plomb est calculée comme la somme des contributions des différents transferts :

$$C_p = C_r + C_{ag} + C_{dd} + C_{di} (+ C_e)$$

C_p : concentration totale de polluant dans la plante

C_r : concentration dans la plante due au transfert racinaire

- $C_r = BCF_{sol} \times C_{sol}$ (Facteur de transfert sol-plante * Concentration totale sol)

C_{ag} : concentration dans la plante due à l'absorption foliaire de polluant sous forme gazeuse (polluants organiques)

- $C_{ag} = BCF_{air} \times C_{air}$ (Facteur transfert air-plante* concentration air)

C_{dd} : concentration dans la plante due au dépôt particulaire de polluant à partir de l'atmosphère

C_{di} : concentration dans la plante due au dépôt de polluant à partir du sol

C_e : concentration dans la plante due à l'eau d'irrigation (contamination du sol puis transfert racinaire ou contamination du feuillage comme un dépôt humide).

Dans le cas présent, seuls les dépôts particuliers liés aux retombées de l'usine et le transfert racinaire seront prises en compte, la présence d'un voile de mariée à la surface du sol et l'arrosage à partir de la réserve d'eau de chaque pot permettant d'éviter les remises en suspension de particules ou les projections à partir du sol.

L'équation simplifiée est donc la suivante: $C_p = C_r + C_{dd}$ et C_{dd} est estimé à partir des paramètres mesurés pendant l'exposition (biomasse, surface des végétaux, concentrations plomb dans air, dépôts de plomb mesurés par capteurs passifs, jauges Owen).

3. RESULTATS

3.1. Absorption foliaire

La figure 1 présente les teneurs totales en plomb et cadmium dans les feuilles de salades mesurées sur la période des 45 jours d'exposition. On observe une corrélation positive et linéaire entre la teneur en plomb ou cadmium et le temps d'exposition. L'accumulation journalière de plomb calculée est de $7.34 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$ (Matière Sèche) et de $0.08 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$ pour le cadmium. Ainsi, le seuil de consommabilité des végétaux défini par l'Union Européenne ($3 \text{ mgPb.kg}^{-1} \text{ MS}$ et $2 \text{ mgCd.kg}^{-1} \text{ MS}$) est atteint après 1 jour d'exposition dans l'enceinte de l'usine pour le plomb et 22 jours pour le cadmium.

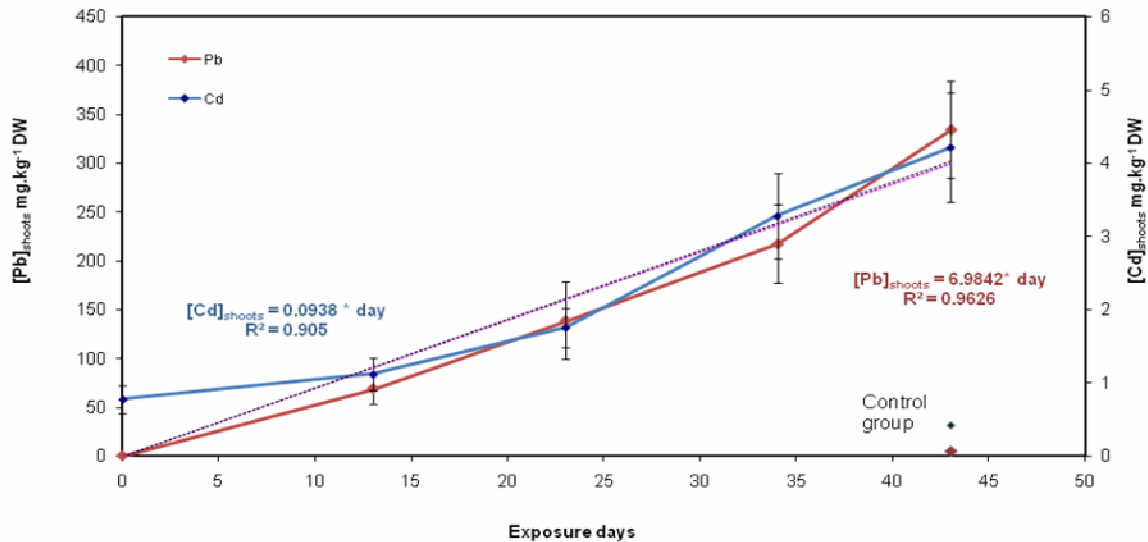


Figure 1 : Teneurs de plomb et cadmium dans les feuilles de salades (Pb_{feuilles} , Cd_{feuilles} , 5 réplicats) après lavage en fonction du temps d'exposition dans l'usine STCM.

L'observation visuelle des feuilles de salades exposées 45 jours montre des nécroses caractérisées par une densification des tissus. L'analyse de ces nécroses par MEB-EDS a montré qu'elles correspondent à des zones enrichies en plomb (figure 2a zone 1-2). Des cartographies de micro-fluorescence X (figure 2b) ont montré que le plomb s'accumulait préférentiellement le long de la nervure centrale à la base de la feuille. L'élimination de la base des feuilles avant consommation pourrait donc être préconisée afin de réduire le risque d'ingestion de plomb.

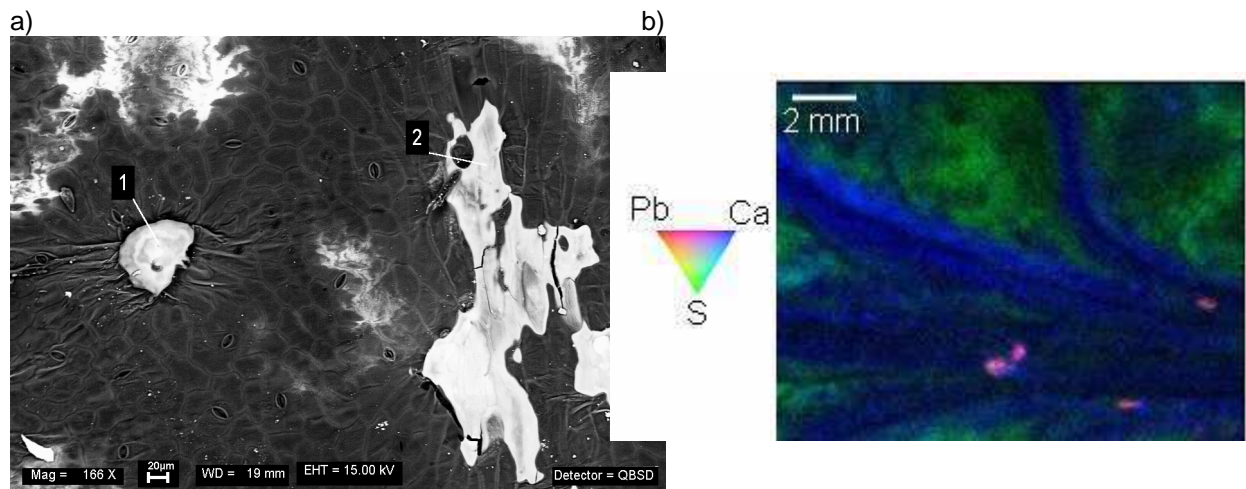


Figure 2 : (a) Image MEB-EDS de nécroses contenant du plomb (zones (1 : 9% Pb)-(2 :12%Pb)) sur la feuille de salade exposée 45 jours. (b) cartographie par μ fluorescenceX de la base d'une feuille exposée aux retombées atmosphériques, Ca: vert, S: bleu, Pb: rose.

Les résultats d'EXAFS ont indiqué que le plomb contenu dans les feuilles était présent à 41% sous forme de particules sources, 27% de PbS et 29% Pb-COOH. Ainsi dans les feuilles un mélange de composés du plomb issus des particules sources, et de composés néoformés est présent. Le fait que le plomb soit lié en partie à des groupements carboxyles suggère son incorporation dans les tissus de la plante [8][9]. D'autres observations suggèrent en effet une pénétration du plomb via les stomates présents sur la surface des feuilles (non présenté ici).

3.2. Modélisation

Les données modélisées suivent la même tendance que les données mesurées : augmentation linéaire des teneurs absorbées avec la durée d'exposition.

Cependant les données modélisées surestiment les teneurs systématiquement. Ceci pourrait s'expliquer par les incertitudes sur les paramètres d'entrée ; en particulier les dépôts de plomb.

La concentration de plomb dans les salades liée au transfert racinaire est relativement faible d'après le modèle. Elle est de l'ordre de quelques mg/kg sec de plante pour une concentration de plomb dans le sol de culture non contaminé de 25 ppm.

4. Conclusions et perspectives

L'absorption foliaire du plomb et du cadmium existe et doit être prise en compte dans le cadre des évaluations des risques sanitaires liés à la consommation de plantes potagères contaminées. La salade est bien adaptée à ce type d'étude qui vise à estimer la qualité de l'air car elle peut intercepter les particules et absorber les métaux. Le biotest salade est donc validé dans le contexte de cette étude.

Le modèle parvient à bien reproduire les données expérimentales mais pour améliorer l'adéquation entre ces deux approches d'autres expositions de végétaux complémentaires seront menées.

Références

- [1] G. Miquel, *Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, Parlement, 2001.
- [2] C. Madoz-Escande, P. Henner, et T. Bonhomme, "Foliar contamination of *Phaseolus vulgaris* with aerosols of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ¹³³Ba and ^{123m}Te: influence of plant development stage upon contamination and rain," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 73, 2004, pp. 49-71.
- [3] A. Chamel et B. Bougie, "Foliar uptake of copper - studies on cuticular sorption and penetration," *Physiologie végétale*, vol. 15, 1977, pp. 679-693.
- [4] J. Schönherr, "Calcium chloride penetrates plant cuticles via aqueous pores," *Planta*, vol. 212, Déc. 2000, pp. 112-118.
- [5] M. Ferrandon et A. Chamel, "Foliar uptake and translocation of iron, zinc and manganese - influence of chelating-agents.," *Plant physiology and biochemistry*, vol. 27, Oct. 1989, pp. 713-722.
- [6] K. Mengel, "Alternative or complementary role of foliar supply in mineral nutrition," *Proceedings of the international symposium on foliar nutrition of perennial fruit plants*, M. Tagliavini, M. Toselli, L. Bertschinger, D. Neilsen, et M. Thalheimer, éd., PO BOX 500, 3001 LEUVEN 1, BELGIUM: International society horticultural science, po box 500, 3001 Leuven 1, Belgium., 2002, pp. 33-47.
- [7] G. Uzu, S. Sobanska, Y. Aliouane, P. Pradere, et C. Dumat, "Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation," *Environmental Pollution*, vol. 157, Avr. 2009, pp. 1178-1185.
- [8] G. Sarret, A. Manceau, D. Cuny, C. Van Haluwyn, S. Deruelle, J. Hazemann, Y. Soldo, L. Eybert-Berard, et J. Menthonnex, "Mechanisms of Lichen Resistance to Metallic Pollution," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, Nov. 1998, pp. 3325-3330.
- [9] K.J. Tiemann, G. Gamez, K. Dokken, J.G. Parsons, et J.L. Gardea-Torresdey, "Chemical modification and X-ray absorption studies for lead(II) binding by *Medicago sativa* (alfalfa) biomass," *Microchemical Journal*, vol. 71, Avr. 2002, pp. 287-293.