

LE TNT – UN POLLUANT GUERRIER

Par

Daniel Morin

Louise Tremblay

Travail présenté à monsieur Antonio Miguel dans le cadre du cours

ENV 790 – Chimie de l'environnement

CENTRE UNIVERSITAIRE DE FORMATION EN ENVIRONNEMENT
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Gatineau, Québec, Canada, 17 Juin 2008

Table des matières

1. LE TNT : UN EXPLOSIF MAIS AUSSI UN POLLUANT	3
2. SOURCES DE POLLUTION	4
2.1. PRODUCTION DU TNT.....	4
2.2. MINES	4
2.3. SITE D'ESSAIS MILITAIRES	5
3. LE POLLUANT : LES PROPRIÉTÉS DU TNT	5
3.1. ABC DE LA MOLÉCULE DE TNT.....	5
3.2. LA SOLUBILITÉ	6
3.3. DRAIN/TRANSPORT/PERSISTANCE	7
3.3.1. <i>L'adsorption</i>	7
3.3.2. <i>Métabolisation</i>	7
3.3.3. <i>La route du TNT</i>	8
3.3.4. <i>Persistance</i>	8
3.4. BIODÉGRADATION	9
3.4.1. <i>L'action des bactéries</i>	9
3.4.2. <i>Minéralisation</i>	9
3.4.3. <i>Photolyse</i>	10
3.5. OXYDATION ET RÉDUCTION DU TNT	11
4. EFFETS DE LA POLLUTION	11
4.1. FAUNE ET FLORE.....	12
4.2. SANTÉ HUMAINE	13
5. PROCÉDÉS DE DÉPOLLUTION	14
5.1. TRAITEMENT DU SOL PAR INCINÉRATION	14
5.2. TRAITEMENT PAR BIODÉCONTAMINATION (BIOREMÉDIATION)	15
5.3. PHYTOREMÉDIATION (PHYTORESTAURATION DANS MONTPAS).....	16
5.4. AUTRES MÉCANISMES	17
6. CONCLUSION	17
7. BIBLIOGRAPHIE	18
8. LISTE DES FIGURES ET IMAGES	20

1. Le TNT : un explosif mais aussi un polluant

Le trinitrotoluène (TNT) a d'abord été utilisé dans l'industrie des teintures et des colorants dans la deuxième moitié du 19^e siècle (Montpas 1999). Or, on connaît le TNT surtout pour son utilisation dans les explosifs. En effet, à partir de la Première Guerre mondiale, la production du TNT à des fins militaires a commencé de façon exponentielle. Il a été produit et utilisé en grande quantité lors de la Deuxième Guerre mondiale. Le problème de pollution provient de la production (déchets, eaux usées), des essais militaires, des bombardements, des munitions non explosées et de l'entreposage.

Aux États-unis, on estime que plus de 1,2 millions de tonnes de sol ont été contaminés par le TNT (Lewis et al. 2003). De plus, on croit que des millions de mines sont toujours enfouies dans le sol et que 250 millions sont présentes dans les arsenaux de plusieurs pays (Desclaux-Salachas, J. 2000). Les eaux usées découlant de la fabrication du TNT représentent également un problème de pollution. Une seule usine de fabrication de munition peut rejeter entre 1,5 à 2 millions de litres par jour d'eaux usées (Montpas 1999).

Le TNT possède des propriétés toxiques pour la faune, la flore et les êtres humains. On estime que la quantité maximale à laquelle l'être humain peut être exposé est aussi faible que $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (ASTDR 1995). Ainsi, selon la US- Environmental Protection Agency et la Communauté Européenne pour la Protection de l'Environnement, « le TNT 20 et les DNT 21, 22, sont des composés en tête de liste en tant que polluants qui doivent être éliminés. » (Montpase 1999)

Dans un tel contexte, il est pertinent de se demander comment le TNT réagit dans l'environnement et quelles sont les pistes de solution pour la dépollution. Dans ce sens, le texte qui suit traitera d'abord des sources de la pollution du TNT. Ensuite, il sera question des propriétés du TNT et de ses effets sur l'environnement. Finalement, quelques procédés de dépollution seront examinés comme piste de solution au problème de pollution par le TNT.

2. Sources de pollution

Il existe très peu d'information sur les quantités existantes de TNT ou celles de ses métabolites dans l'environnement ambiant (ATSDR 1995). Cependant, les sources sont facilement identifiables à cause de son utilisation militaire en tant qu'explosif.

2.1. Production du TNT

La source principale de contamination par le TNT est à l'étape de sa production et de son emballage. Aux États-Unis, 21 usines de fabrication de munitions ont participé à la production du TNT. À partir de 1985, les États-Unis ont décidé d'arrêter leur production faute d'un manque d'options économiques d'entreposage des rejets de production. En 1985, ils ont ainsi importé environ 9,2 millions de livres de TNT (Lewis 2004).

La pollution provient du fait que l'on utilise l'eau comme produit nettoyant et purifiant lors du procédé de production. Pour obtenir le TNT, on doit le nitrifier avec de l'acide en trois étapes à températures variantes. Durant ce procédé, plusieurs autres composés sont produits, tels que des isomères asymétriques du TNT et des produits oxydés. On lave donc le TNT avec une solution de sulfite de sodium pour enlever les isomères et libérer le TNT de tout résidu et impureté occasionnés lors du processus. On emploie également l'eau pour nettoyer les équipements (ATSDR 1995). Ces rejets d'eaux usées peuvent atteindre des quantités de 1.5 à 2 millions de litres par jour (Montpas 1999).

Il est difficile de savoir combien de TNT a été produit en raison de son usage explicitement militaire et de la nature confidentielle des informations. Des études ont cependant identifié le rejet de 61 à 210 livres par jour de TNT dans les eaux environnantes par les usines de fabrication et des rejets de 1 à 150 livres par jour chez les usines LAP (Load, Assemble, Pack) (ATSDR 1995).

2.2. Mines

Le TNT est aussi présent dans l'environnement en partie à cause des centaines de millions de mines dormant dans les anciennes et actuelles zones de conflit. Déjà, les mines détruisent la faune et la flore, la biodiversité et la vie humaine en raison de leur

pouvoir explosif et de leur nombre gigantesque – 20 millions estimés en Afrique du Sud seulement. Mais il y a aussi la possibilité que la carcasse des mines se dégrade avec le temps, introduisant les produits toxiques dans le sol environnant, dans les rivières qui mènent à des lieux d'eau stagnante, tels les lacs, les estuaires, etc. (Nachon, 2008). La contamination des mines peut aussi se faire suite au processus de déminage : lorsqu'on explose entièrement ou partiellement les mines (Fallahi, et al. 2007; ATSDR 1995).

2.3. Sites d'essais militaires

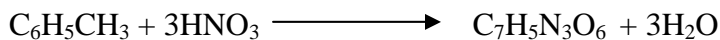
Le TNT et ses métabolites sont des sources majeures de pollution d'eau et de sol près des installations militaires (Vasilyeva 2002). Il y a une contamination des sols environnants lors de la transportation des armes, de leur entreposage, de la démilitarisation ou encore des essais militaires. Le TNT et ses métabolites se retrouvent donc dans le sol suite à ces activités (ATSDR 1995; Fallahi et al. 2007; Montpas 1999; Schaefer 2004).

3. Le polluant : les propriétés du TNT

Le TNT est un hydrocarbure aromatique dont les propriétés sont variées. La terminaison en ÈNE indique qu'il s'agit d'un alcène. Cela est attribuable aux liens doubles entre certains atomes de carbone qui forment l'anneau. Ces propriétés déterminent ses effets sur l'environnement et les moyens pris pour dépolluer les sols et les cours d'eau.

3.1. ABC de la molécule de TNT

Le TNT est un triple toluène nitraté. Le toluène provient essentiellement de la distillation du goudron. Lorsque l'on mélange le toluène avec de l'acide nitrique (HNO₃)₃, les atomes s'organisent de la façon illustrée à la figure 1 (Smith 1918). La nitrification du toluène nous donne donc l'équation suivante à partir de laquelle on obtient le TNT :



Ces quatre atomes forment une molécule aromatique cyclique. Il s'agit d'une molécule organique puisqu'elle est formée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène (Olivier et Mongrain 2007). En fait, les liens formés donnent une molécule fermée dont l'aspect ressemble au schéma de la figure 2.

La figure 2 démontre les liens qui existent entre les différents atomes de la molécule. On voit qu'un anneau benzène est formé par des atomes de carbones liés par des liens covalents. Les atomes de carbone forment donc quatre liens soit avec un autre atome de carbone, soit avec un atome d'hydrogène ou encore un atome d'azote. Les atomes de carbone sont donc dans un état stable ou toutes leurs couches de valence sont saturées.

La figure 3 démontre également que les molécules de NO_2 comportent une certaine polarité, quoique celle-ci soit faible. On remarque que l'un des deux atomes de carbone qui composent la molécule de NO_2 ne forme qu'un seul lien avec l'atome d'azote alors que l'autre en forme deux. Comme le carbone possède une électronégativité plus forte que l'azote, on aura la formation d'une polarité. Comme la différence d'électronégativité est faible, la polarité est faible aussi. Les molécules polaires de NO_2 seront attirées par des composés également chargés ce qui explique certaines réactions (Walker 2006).

3.2. La solubilité

La solubilité du TNT dans l'eau est de 130 mg/l d'eau à 20°. Il se dissout beaucoup mieux dans l'eau chaude que dans l'eau froide, quoiqu'il soit reconnu comme étant peu soluble dans l'eau. En fait « les composés peu polaires comme le TNT 20 ou même certains enzymes des micro-organismes ne sont que peu ou très peu solubles dans les milieux aqueux. » (Montpas 1999)

Comme il a été mentionné, les molécules de NO_2 possèdent une polarité et sont responsables de la formation de ponts hydrogènes avec la molécule H_2O . C'est la raison pour laquelle le TNT sera soluble dans l'eau. Mais comme le TNT est peu polaire, le moment dipolaire de la molécule d' H_2O n'agit pas de façon efficace avec le TNT, puisqu'elle ne trouve que difficilement un pôle compatible auquel se lier pour dissoudre la molécule de TNT. Aussi, les forces de la molécule d'eau ne sont pas suffisamment fortes pour tirer sur les molécules du TNT et les séparer du complexe. Le TNT sera plus facilement dissout dans des solvants organiques comme les acétones, les benzènes, l'alcool et l'éther (ATSDR 1995).

3.3. Drain/transport/persistence

Il sera ici question des drains, réservoirs et de la persistance du TNT. Étant donné ses propriétés, le TNT ne possède pas de drains physiques et seulement quelques drains chimiques, faibles. Cela explique, comme nous le verrons, la persistance du TNT dans l'environnement.

3.3.1. L'adsorption

Évidemment, l'adsorption et l'absorption du TNT varient en fonction du type de sol. Le TNT possède une bonne mobilité, donc une faible rétention par les composantes du sol, particulièrement l'argile pure. Mais lorsque le TNT est sorbé (adsorbé ou absorbé) ce sont, entre autres, ses liens avec l'argile qui en sont responsables. En effet, le TNT peut former des liens avec l'argile, dépendamment de sa composition, en construisant des complexes d'échange d'électrons, un donneur et un accepteur, plus précisément avec les phyllosilicates (molécule qui contient Si, O, Mg et/ou Al); ou encore en remplaçant le calcium dans les argiles qui en contiennent (Walker et al., 2006). Aussi, les sols composés de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ou avec la présence des cations K^+ et NH_4^+ , ont démontré une capacité à retenir le TNT (Selim et al. 1994; Lewis 2004). Également, il sera assez fortement adsorbé par des sols où il y a présence de matières organiques, surtout peu polaires, et où il y a peu d'argile (Montpas 1999). Il existe une corrélation entre le pH du sol, l'acidité et la sorption du TNT (Lewis 2004). L'adsorption du TNT sur les sédiments des milieux aquatiques n'est pas significative.

Il faut savoir que, lorsque cette rétention du TNT se produit, elle est complètement réversible. Cela veut dire que même si le TNT est retenu, il peut être rejeté à tout moment (désorption) (Selim et al. 1994).

3.3.2. Métabolisation

Le TNT est toxique pour la majorité des plantes et animaux. Cependant, certaines espèces arrivent à le métaboliser, ce qui constitue un drain. C'est grâce à l'action de deux types d'enzymes, l'une réductrice et l'autre oxydante, qu'ils y arrivent. Les enzymes oxydantes, peroxydase et phenoloxidase, agissent principalement au niveau de la capacité

des plantes à résister à la toxicité du TNT, alors que les enzymes réductrices agiront sur les molécules de NO₂ du TNT pour en catalyser la réduction.

Les plantes décomposent habituellement le TNT en des dérivés monamino tels que le 2-amino-4, 6-dinitrotoluène et le 4-amino-2,6-dinitrotoluène et les emmagasinent. Par exemple, le *Bromus inermis* « smooth brome grass » est capable d'enlever le TNT et de le déconstruire en produits moins toxiques. Il existe aussi une enzyme nitro réductrice d'origine végétale qui catalyse la décomposition du TNT en triaminotoluène (TAT), un composé très instable (Chekol et al. 2001). Il existe d'autres plantes telles que le « tall fescue », la luzerne et plusieurs herbes fourragères capables de métaboliser le TNT.

3.3.3. La route du TNT

L'eau et le sol sont donc des réservoirs pour le TNT (Walker 2006). Le transport du TNT dans les milieux aquatiques et dans le sol varie selon la composition du sol et la quantité de lumière. De façon générale, le TNT dans le sol peut s'adsorber au dessus du sol et subir une réaction de photolyse, il peut aussi être retenu dans le sol par différents produits, à des proportions variables (réservoir) ou encore être métabolisé. Le TNT peut aussi voyager jusque dans la nappe phréatique, où une partie peut être biodégradée par des bactéries ou solubilisée. Ensuite, le reste voyagera jusque dans les eaux de surface. Une partie du TNT restera à la surface ou il pourrait subir la photolyse, ou une faible sédimentation.

En ce qui a trait à la bioaccumulation, le K_{ow} de 2.2-2.7, nous indique qu'il ne s'accumulera pas à des grandes quantités dans les corps des animaux et que par conséquent il n'est pas enclin à la bioaugmentation (ATSDR 1995; Chekol et al. 2001).

3.3.4. Persistance

Plusieurs facteurs expliquent la persistance du TNT dans l'environnement dont l'un est l'absence de drains physiques. Effectivement, le TNT n'est pas volatile et ne s'évapore qu'à des températures très élevées; en fait, sa pression de vapeur est très faible : 1.99 x 10⁻⁴ mmHg à 20 degrés et son point d'ébullition élevé à 240° (ATSDR 1995). Il ne sera

donc pas transporté vers l'atmosphère qui ne constitue pas un drain ou un réservoir pour le TNT. Aussi, étant donné son coefficient d'adsorption au carbone (K_{oc} : 300-1100), on ne s'attend pas à ce que le TNT sédimente dans l'eau ou se lie avec les particules du sol en grandes proportions (ATSDR 1995). Sa faible proportion à se biodégrader est également un facteur de la persistance du TNT : « the energetic nitroaromatics and heterocyclic nitroamines are highly resistant to degradation and may persist in the environment for decades. » (Fallahi et Al. 2007)

3.4. Biodégradation

Il existe plusieurs façons grâce auxquelles le TNT peut être dégradé dans l'environnement. Cependant, souvent, cela s'avère bien insuffisant pour retirer tout le TNT. Les bactéries, la lumière et certains composés chimiques peuvent mener à la dégradation du TNT.

3.4.1. L'action des bactéries

Le TNT, peut se dégrader de façon naturelle. Cependant, il est plutôt résistant à la biodégradation, ce qu'indique son faible K_{ow} qui est de 2.2-2.7. En effet, l'anneau d'atomes de carbone est difficile à briser. Par contre certaines bactéries et champignons y parviennent. C'est le cas de la bactérie *pseudomonas-like*, du champignon *P. chrysosporium* et du champignon *Rhizopus stolonifer* (Fernando et al. 1990). Le champignon *P. chrysosporium* a démontré une capacité à minéraliser le TNT (Fernando 1990). On sait aussi que certains organismes sont capables de dégrader le TNT en mode aérobie ou anaérobie (Lewis et al. 2004). Dans les eaux de surface, en condition aérobie ou anaérobie, la demi-vie du TNT est estimée à 1 à 6 mois alors que dans les eaux souterraines c'est 1 à 12 mois (ATSDR 1995).

3.4.2. Minéralisation

L'une des réactions que produisent les bactéries est la minéralisation du TNT qui se définit comme la « dégradation de la matière organique sous forme de gaz carbonique, d'eau, d'hydrures, d'oxydes ou de sels minéraux de tous les autres éléments présents » (Grand dictionnaire Terminologique). Il s'agit donc de transformer le TNT organique en

produit inorganique grâce à l'action des bactéries ou champignons. La minéralisation du TNT agit sur les atomes d'azote et de carbone et les transforme en CO₂, en NO₃, en H₂O, accessibles aux plantes ou encore solubles dans le sol ou l'eau (Fernando, 1990). Les bactéries qui arrivent à minéraliser le TNT peuvent utiliser l'azote qui le compose comme source de nourriture (Lewis 2004).

La minéralisation du TNT peut aussi s'effectuer en utilisant des oxydants forts comme le radical hydroxyle et des superoxydes (ion dioxyde O₂.) qui brisent l'anneau de carbones pour finalement mener à la transformation du TNT en CO₂ et H₂O : « Because both OH· and superoxide ion are very effective oxidants for organic compounds, they hold much promise for *in situ* chemical oxidations of organic pollutants. » (Walker 2006) Par contre, les composés azotés et les carbones aromatiques ne sont pas très enclins à s'oxyder de façon naturelle dans l'environnement, même que la minéralisation n'a été observée qu'en conditions anaérobies strictes (Lewis et al. 2004; Best 1997).

3.4.3. Photolyse

La dégradation du TNT par la lumière s'appelle la photolyse. À la surface de l'eau ou du sol, il est possible que le TNT soit dégradé par les rayons de lumière. Effectivement, le TNT absorbe les rayons ultraviolets dans une bande de 200 à 400 longueur d'onde (Walker 2006). On a donc la réaction suivante :



Les effets des rayons UV sur le TNT sont tellement forts que l'on estime la demi-vie du TNT à 10 minutes, lorsqu'il est exposé à la lumière du soleil dans la nature. Certaines études ont même démontré qu'une partie de l'anneau pouvait être dégradée par la lumière dans une certaine proportion, pour le transformer en CO₂. Cependant, les rayons du soleil sont souvent trop faibles, à cause de l'ombre ou d'autres conditions défavorables, pour que la réaction dégrade des quantités considérables de TNT (Walker 2004). Il existe par contre certains agents oxydants (H₂O₂), ou catalyseurs, qui peuvent favoriser la réaction.

3.5. Oxydation et réduction du TNT

Tout d'abord, on sait que le TNT peut être réduit par certains produits, même que « in most cases nitro group reduction products account for much of the TNT transformation. » (Lewis et al., 2004) Les bactéries peuvent jouer ce rôle, mais aussi, on estime que des sols composés de quinones ($C_6H_4O_2$), de sulfures, d'ions sulfure (S^-) et d'hydroxyde de fer, sont capables de réduire le TNT et de former des amines¹ (Lewis et al. 2004).

La réduction du TNT passe particulièrement par les molécules de dioxyde d'azote. L'azote accepte alors un électron à la suite de quoi elle brise un lien avec un atome d'oxygène qui devient radical (Figure 4). La réaction qui se produit transforme les molécules de NO_2 en NH_2 . La figure 5 représente la réduction du TNT en échangeant deux électrons, toujours en partant des molécules de NO_2 . Dans les deux cas, le composé final donne une amine.

Dans le processus de réduction, l'anneau de carbone reste intact. Même que la transformation des molécules de NO_2 en NO ou NH_2 laisse la place à la formation de produits dérivés, puisque l'anneau formera d'autres liens avec d'autres molécules. Bien que l'on ne connaisse pas bien la toxicité de ses produits, ils partagent certainement des propriétés communes avec le TNT (voir figure 6) (Walker 2006).

L'oxydation, par contre, se fait au niveau du groupe méthyle (CH_3) qui est en position ortho de la molécule de TNT. Cette molécule perd un ou plusieurs électrons. Le CH_3 se transformera donc en alcool, en aldéhyde ou en carboxyle ($COOH$) ayant des propriétés acides (Lewis 2004). Encore, cela ne brise pas complètement la molécule de TNT.

4. Effets de la pollution

Les effets de la pollution par le TNT sont multiples. Sa persistance et sa toxicité affectent la faune, la flore et bien sûr, la santé humaine.

¹ Selon le Grand dictionnaire terminologique une amine est : « composés organiques dérivant de l'ammoniac par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un radical organique ».

4.1. Faune et flore

Les effets du TNT sur la flore et la faune ont été démontrés sur des plantes, des animaux vertébrés et invertébrés, et sur des micro-organismes sur terre et en milieux aqueux. Le TNT et ses sous-produits se sédimentent un peu au fond de l'eau en raison de leur faible solubilité. Ils sont toxiques à de petites concentrations pour les micro-organismes dans les milieux aqueux (Kjellsson 2003). Montpas résume cette toxicité :

« Le TNT 20, à des concentrations aussi faibles que 2 à 3 µg/mL, devient toxique pour certains petits poissons tels les Pimephales promelas et Lepomis macrochirus. À des doses variant de 2.5 à 15 ppm, ce nitroaromatique provoque l'arrêt complet de la croissance de certaines algues vertes, la mort de larves d'huîtres et autres micro-organismes. [...] [P]articulièrement les poissons, sont très sensibles à la présence de TNT 20 dans leur environnement. » (1999)

Le TNT persiste aussi dans les sols et les contamine pendant de longues périodes en raison de son insolubilité relative dans l'eau, sa facilité d'adsorption à la matière organique et de sa structure difficilement décomposable. D'ailleurs, il existe encore de fortes concentrations de TNT dans les sols d'usines de fabrication de munitions abandonnées suite à la fin de la Deuxième Guerre mondiale (Schaefer 2004). Tel que noté pour l'algue verte, le TNT provoque aussi, à certaines concentrations, l'incapacité de croissance et de reproduction chez les plantes. Des concentrations entre 5 et 100 mg/L, donc de 5 à 100 ppm, entament une « inhibition rapide » de la croissance de champignons, de moisissures, de levures et des plantes (Montpas 1999). Dans une étude examinant la phytotoxicité du TNT sur la luzerne, on constate qu'une légère augmentation de la concentration de TNT diminuera la capacité de la plante d'émerger dans le milieu et ainsi de se reproduire (voir figure 7) (Fallahi et al. 2007).

Les impacts du TNT sur la stabilité des écosystèmes méritent aussi une mention. Par exemple, comme le TNT s'avère toxique pour les vers de terre (tel que démontré par Robidoux et al.) leur population diminue dans une région contaminée. Leur tendance à éviter cette région affectera la disponibilité de nourriture pour les oiseaux et les autres animaux plus élevés dans la chaîne alimentaire (2004).

4.2. Santé humaine

La santé humaine est compromise par une exposition au TNT. Les symptômes peuvent apparaître après l'ingestion d'eau contaminée, l'inhalation ou la pénétration dans la peau. Peu d'études démontrent la métabolisation du TNT dans le corps humain, mais celui-ci est quand même susceptible de se transformer soit par l'oxydation du groupe méthyle ou par réduction du groupe azoté. On pense donc que le TNT se métabolise dans le corps humain. La figure 8 démontre quelques possibilités de transformation du TNT dans le corps. On voit que celui-ci peut donner plusieurs produits dérivés dont la toxicité n'est pas nécessairement moins élevée que celle du TNT (ATSDR 1995).

On pense que ces dérivés et métabolites sont solubles dans le gras et qu'ils produisent de l'oxygène. Ils seraient responsables d'une réaction appelée peroxydation des lipides, dans le foie (ATSDR 1995). Cela veut dire que les cellules de gras subissent une oxydation qui l'endommage. Cela se produit lorsque l'on a des radicaux qui vivent dans les gras. Ces radicaux, souvent le radical OH, vont oxyder les cellules des gras en leur retirant des électrons. Cela entraîne une réaction en chaîne, puisque la réaction elle-même produit un autre radical qui à son tour détruit une cellule (Voir figure 9) (Wikipedia 2008).

Ses effets toxiques et mutagènes sur les cellules animales et humaines ont été clairement démontrés (Fallahi et Al. 2007). D'ailleurs, chez l'humain, il entraîne le cancer du foie et de la vessie (Tuomi et al. 1997). Le TNT peut aussi causer l'anémie aplastique, la pancytopenie, un désordre des tissus sanguins caractérisé par la diminution importante du nombre de réticulocytes, l'hépatite, des problèmes de fertilité et autres. Comme il pénètre par la peau, il peut également causer des maladies de la peau (ATSDR 1995).

Les effets sont notables surtout chez les travailleurs qui ont manipulé de grandes quantités de cet explosif (Montpas 1999). Il y a aussi un potentiel d'accumulation dans les récoltes de terre agricoles près des lieux où se trouvent les mines (Nachon 2008).

5. Procédés de dépollution

La crise environnementale issue de la croissance de l'utilisation de mines anti-personnelles persiste dans les pays en conflit et nécessite des stratégies de dépollution efficaces et peu coûteuses pour tamponner les impacts des polluants sur les gens indirectement exposés. En Amérique du nord, il y a aussi encore plusieurs milliers d'hectares de sols militaires hautement pollués par le TNT 20 suite à une production importante d'explosifs durant les grandes guerres (Montpas 1999; Schaefer 2004).

Plusieurs processus de décontamination des sols et des eaux pourraient servir à l'extraction ou à la dégradation du TNT en sous-produits moins toxiques. On les catégorisera ici en groupes : le traitement des sols par incinération, la bioremédiation, la phytoremédiation, ainsi que d'autres procédés tels la photolyse, l'oxydation par carbone activé et l'enlèvement par le fer. Certes, les ressources disponibles et les caractéristiques des sites contaminés vont influencer le choix de mécanisme(s) à utiliser.

5.1. Traitement du sol par incinération

Ce traitement est le plus utilisé dans les pays développés (Vasilyeva 2002). Avant l'arrivée de nouvelles technologies, il était la seule méthode de décontamination offrant un contrôle et une réhabilitation assez efficaces (Lewis 2004). Malgré qu'il soit le procédé le plus efficace à détruire le TNT, il nuit lui-même à l'environnement et nécessite beaucoup d'énergie. Les terres doivent être complètement excavées et délocalisées pour ensuite être incinérées à un centre de traitement. Il y a aussi toujours le risque de dégagement de gaz toxiques et de cendres lors du traitement (Lewis 2004).

Aussi, il ne s'agit pas d'un système de traitement très commode étant donné qu'il ne permet pas de traiter les eaux et que ses coûts d'exploitation sont énormes (environ 800\$ américains par tonne de sol) (Montpas 1999). Un tel coût ne peut être assumé par les pays en développement aux prises avec de la pollution par le TNT. Par conséquent, de nombreuses recherches ont été entamées dans les dernières années, notamment sur les procédures biologiques de bioremédiation et phytoremédiation pour trouver des moyens moins dispendieux et plus respectueux de l'environnement.

5.2. Traitement par biodécontamination (bioremédiation)

La bioremédiation ou biodécontamination est l'utilisation de micro-organismes possédant déjà une capacité naturelle (enzyme destructeur) de déconstruire les TNT et leurs produits secondaires accumulés dans les sols ou en milieux aqueux. D'une certaine manière, c'est la facilitation d'un procédé qui pourrait prendre place naturellement dans des conditions propices. Un des mécanismes de biodégradation consiste en le compostage. Pour qu'il se fasse, on ajoute au sol contaminé de la matière organique tel que de l'engrais et un agent d'aération. L'ajout de la matière organique dilue le sol pour le rendre moins toxique aux populations microbes qui vont faire leur travail (Lewis et al. 2004). Les deux systèmes de compostage les plus utilisés sont la pile statique aérée et l'airain. Dans le cas de la pile statique, l'usine de traitement possède des mécanismes de ventilation et de réchauffement pour accélérer les processus (voir figure 11). Le compostage d'airain ne nécessite qu'une couche d'asphalte ou protectrice, et non une tubulure d'aération, ce qui coûte moins cher. On arrose et retourne régulièrement les tas pour l'aération. De l'eau contaminée peut être utilisée pour faire en sorte qu'elle soit traitée en parallèle. Dans les deux cas, les terres doivent être transportées à une station de compostage *ex situ* et, une fois le compostage achevé, les sols y sont retournés. Les coûts sont de 40 à 50% moins élevés que ceux du processus d'incinération (Lewis et al. 2004).

La biodégradation pourrait être un moyen efficace et peu coûteux, mais certaines difficultés existent avec l'utilisation exclusive de micro-organismes. D'abord, ceux-ci ne savent pas changer rapidement l'état du sol, le pH de l'eau, le contenu organique, la disponibilité de nutriments et d'autres conditions géochimiques que les plantes sont souvent capable d'effectuer. Par ailleurs, il y a toujours le défi de garder des micro-organismes en vie lorsqu'ils se retrouvent dans un environnement étranger, puisque les micro-organismes et la flore forment des communautés interdépendantes. (McCutcheon and Schnoor 2003).

5.3. *Phytoremédiation (phytorestauration dans Montpas)*

La phytoremédiation est l'utilisation des plantes vasculaires, des algues et les champignons pour soit extraire et ensuite contrôler des polluants d'un milieu quelconque, soit y stimuler leur décomposition ou leur dégradation par les micro-organismes. Dans ce deuxième cas, il y a imbrication des deux procédés (McCutcheon and Schnoor 2003).

Tel que discuté dans la section 3.3.2, les plantes vont habituellement décomposer le TNT en des dérivés monamino tels que le 2-amino-4, 6-dinitrotoluene et le 4-amino-2,6-dinitrotoluene et les emmagasiner dans leur biomasse. C'est à partir de cette propriété que la phytoremédiation agit.

La phytoremédiation a elle aussi ses désavantages. Premièrement, c'est une méthode qui ne peut pas être utilisée avec une concentration trop élevée de polluants (McCutcheon 2003). Ensuite, elle ne sera pas aussi efficace dans un sol avec une forte concentration en biomasse, puisque cette dernière entame une fixation covalente irréversible avec le TNT, ce qui empêche son absorption par les plantes (Chekol et al. 2001). Par ailleurs la phytoremédiation peut aggraver la toxicité à long terme des sols si un composé xénobiotique ne se transforme qu'en métabolites « Dead end », qui sont davantage persistants, et qui maintiennent un risque résiduel de toxicité (McCutcheon 2003).

Puisque chacun des processus de dépollution biologique sont moins efficaces seuls, on voit une intéressante intégration de deux processus dans la recherche scientifique récente. Par exemple, on a réussi à atteindre une décontamination plus rapide du TNT dans le sol avec une plante à tabac qui a été génétiquement modifiée pour qu'elle ait un gène de réduction « PETN » bactérien qui réussit aussi à transformer le TNT. Cette plante résiste à une plus haute concentration de TNT et décompose le TNT plus rapidement en deux sous-produits moins toxiques que le TNT (Rosser et al. 2001). Il faudrait par contre voir les effets de l'utilisation des plantes transgéniques.

5.4. Autres mécanismes

Il y a aussi quelques autres mécanismes ou procédés qui sont présentement étudiés, mais qui ne seront pas présentés dans ce travail. Par exemple, une méthode de nature chimique, l'utilisation de métaux ferriques à valence 0, se montre très efficace à enlever le TNT des solutions aqueuses et ensuite catalyser sa minéralisation et sa destruction par les micro-organismes (Hundal et al. 1997). La photolyse et l'oxydoréduction sont aussi d'autres mécanismes qui pourraient être utilisés pour procéder à la décontamination des sols ou des eaux.

6. Conclusion

Pour conclure, les sources du TNT sont enracinées avec l'armement militaire, que ce soit à la phase de production, d'essais, d'utilisation, ou de décomposition des munitions. Ce travail a décrit les caractéristiques physicochimiques du TNT ainsi que son cheminement dans l'environnement suite à une contamination. Il a aussi traité des effets toxiques de ce polluant sur la flore et la faune de même que ces effets sur la population humaine exposée par la respiration, la consommation d'eau polluée ou le contact avec la peau. Les méthodes de dépollution sont nombreuses, mais seulement quelques-unes sont utilisées de manière efficace et ces dernières sont très coûteuses.

Il est clair que la toxicité, ainsi que la persistance du TNT dans l'environnement exige une décontamination des sites militaires de production. Ceci dit, les pays développés ont des budgets assez élevés pour se permettre de remédier aux dégâts résiduels de la guerre. Mais les pays en développement, souvent les plus affectés par l'utilisation de munitions que la production, n'ont pas la possibilité d'adopter ces technologies plus efficaces, en raison de leurs coûts supérieurs. Voilà pourquoi les systèmes de dépollution *in situ* comme la phytoremédiation, ou ceux pouvant l'intégrer à la biodégradation bactérienne, représentent une avenue intéressante et prometteuse soit dans les pays où il existe une production de TNT, soit là où les dangers plus discrets de la contamination (fuite, explosion ou démilitarisation de mines antipersonnelles) sont présents.

7. Bibliographie

- Agency for toxic substances and Disease registry (ATSDR). (1995). *Toxicological profile for 2,4,6-Trinitrotoluène*, Atlanta, Etats-Unis, 171 p.
- Best, E.P.H. (1997). Screening of Aquatic and Wetland Plant species for Phytoremediation of Explosives-Contaminated Ground Water from the Iowa Army Ammunition Plant. *US Army Corps of Engineers*, Mississippi, 16 p.
- Chekol, T., Vough, L.R., Dzantor, E.K., and Chaney, R.L. (2001). Plant-Soil-Contaminant Specificity Affects Phytoremediation of TNT in Soil, *In* Leeson, A., Foote, E. A., Banks, M. K., and Magar, V. S., *Phytoremediation, Wetlands, and Sediments* (p.77-84). Coloumbus, Battelle Press, 383 p.
- Desclaux-Salachas, J. (2000). « Vers une cartographie des mines antipersonnel dans le monde. » [En ligne]. http://fig-stdie.education.fr/actes/actes_2000/desclaux/article.htm (consultée le 20 mai 2008).
- Fallahi, S. et al. (2007). Soil Decontamination of 2,4,6-Trinitrotoluène by Alfalfa. *Pakistan Journal of biological Sciences*, pp. 4406-4412.
- Fernando, T. (1990). Biodegradation of TNT (2,4,6-Trinitrotoluène) by Phanerochaete Chrysosporium. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56, no 6, pp. 1666-1671.
- Grand dictionnaire terminologique. «Amine». [En ligne]. http://www.granddictionnaire.com/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp (consultée le 23 mai 2008).
- Harrison, K. « TNT@ 3 Dchem.com-Trinitrotoluène. » [En ligne]. <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=226> (consultée le 20 mai 2008).
- Hundal, L.S. et al. (1997). Removal of TNT and RDX from Water and Soil Using Iron Metal. *Environmental Pollution*, Vol 97, no 1-2, pp. 55-64.
- Kjellsson, J., (2003). « Investigation, Mapping and Location of Dumped Ammunition, a Project of the Swedish Armed Forces » *In* 3rd International Disposal Conference, Karlskoga, Sweden, Karlskoga, pp. 55-58
- Lewis, T.A., Newcombe, D.A., and Crawford, R.L. (2004). Bioremediation of soils contaminated with explosives. *Journal of Environmental Management*, no 70, pp. 291-307.
- McCutcheon, C., and Schnoor, J.L., (2003). *Phytoremediation : transformation and control of contaminants*. New Jersey, Wiley-Interscience, 987 p.

- Montpas, S. (1999). Analyse de la biodegradation des composés nitroaromatiques par des micro-organismes provenant du sol. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Laval, Québec, 90 p.
- Nachon, C.T., «Environmental Aspects of Landmines », *In ICBL. International Campaign to Ban Landmines*. [En ligne] http://www.icbl.org/resources/document/lm_environment.php3, (consultée le 23 mai 2008).
- Robidoux, P.Y., Svendsen, C., Sarrazin, M., Thiboutot, S., Ampleman, G., Hawari, J. Weeks, J.M., and Sunahara, G.I., (2004), Assessment of a 2,4,6-Trinitrotoluene-Contaminated Site Using *Aporrectodea rosea* and *Eisenia andrei* in Mesocosms. *Achives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 48, n° 1, p. 56-67
- Rosser S.J., French, C.E., Hannink, N.K., and Bruce, N.C., (2001). Defusing the Environment : Engineering Plants to Degrade Explosives. *In* Leeson, A., Foote, E.A., Banks, M.K., and Magar, V.S., *Phytoremediation, Wetlands, and Sediments* (p.69-75). Coloumbus, Battelle Press, 383 p.
- Selim, H.G. (1994). Sorption-Desorption and Transport of TNT and RDX in soils. *US Army corps of Engineers*, 25 p.
- Smith, G.C. (1918). TNT Trinitrotoluene and Mono and Dinitrotoluènes their Manufacture and Properties. New York, D. Van Nostrand Company, 132 p.
- Tuomi, E., Coover, M. P., Stroo, H.F. (1997). Bioremediation Using Composting or Anaerobic Treatment for Ordnance-contaminated Soils. *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 829, n° 1, p. 160-178
- Vasilyeva, G.K., Kreslavski, V.D. and Shea, P.J., (2002). Catalytic oxidation of TNT by activated carbon, *Chemosphere*, vol. 47, p. 311-317
- Walker, S.W. et al. (2006). Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluène (TNT) in Coastal Water and Sediments. *Naval research Lapratory*, Washington, 39 p.
- Wikipedia, *Lipid Peroxidation* [En ligne]. http://en.wikipedia.org/wiki/Lipid_peroxidation (consulté le 10 juin 2008)

8. Liste des figures et images

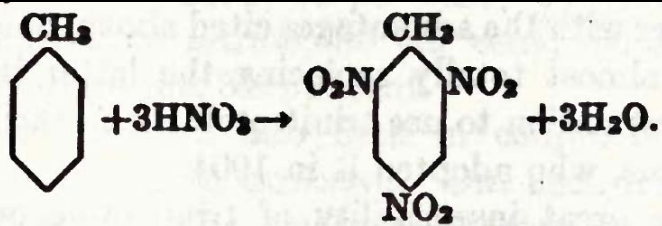


Figure 1

Source : Smith, 1918, p. 3

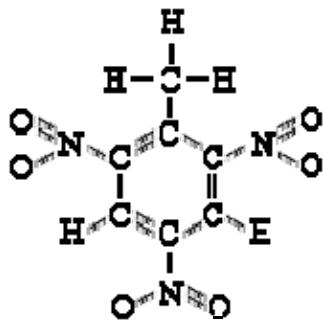


Figure 2

Source : <http://umbbd.msi.umn.edu/tnt/tnt.gif>

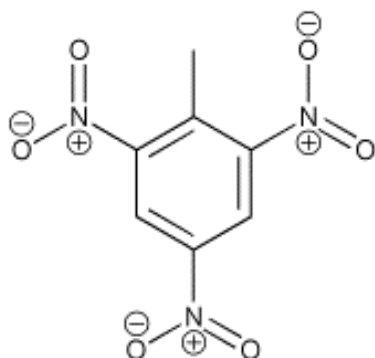


Figure 3

Source : <http://www.hpwt.de/Chemie/TNT.gif>

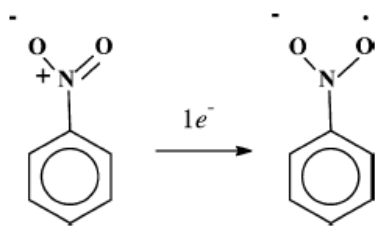


Figure 4

Source : Lewis et al., 2004

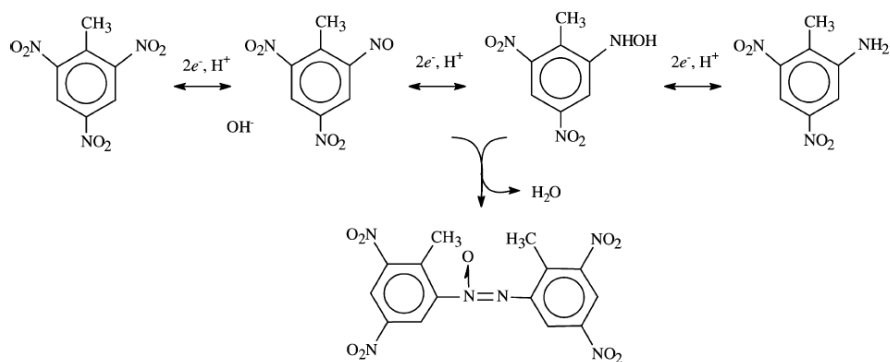


Figure 5

Source: Lewis et al., 2004

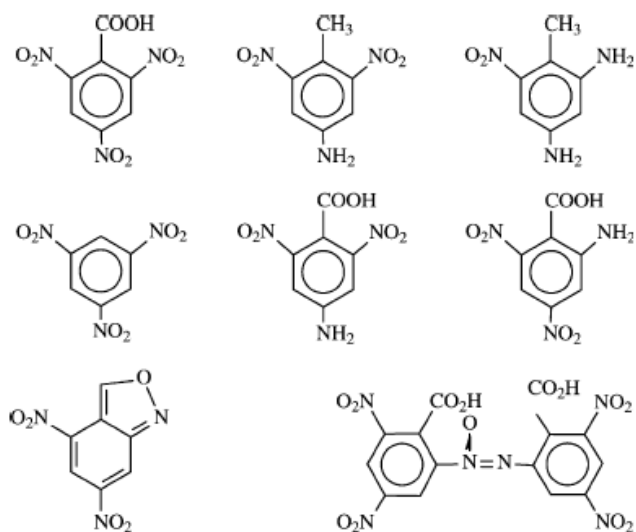


Figure 6

Source: Lewis et al., 2004

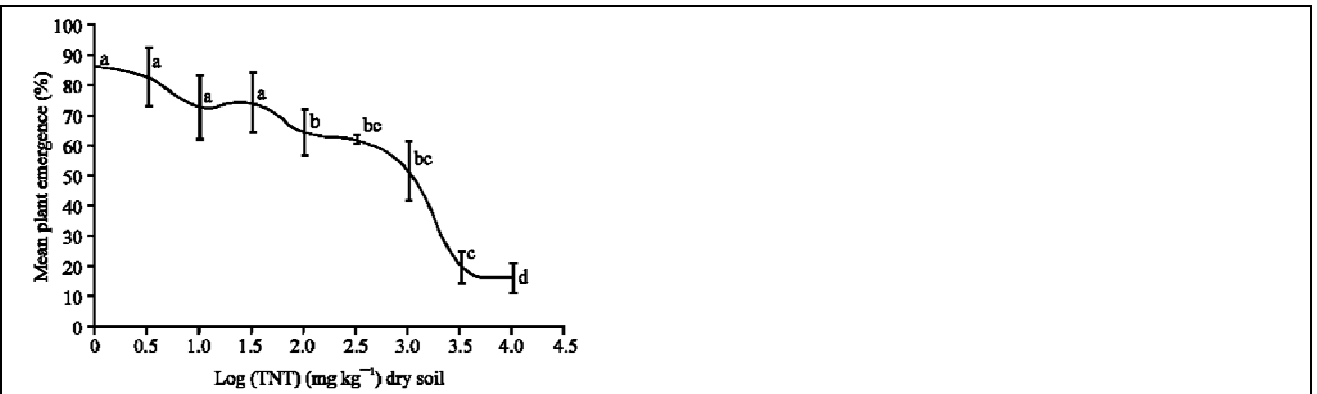


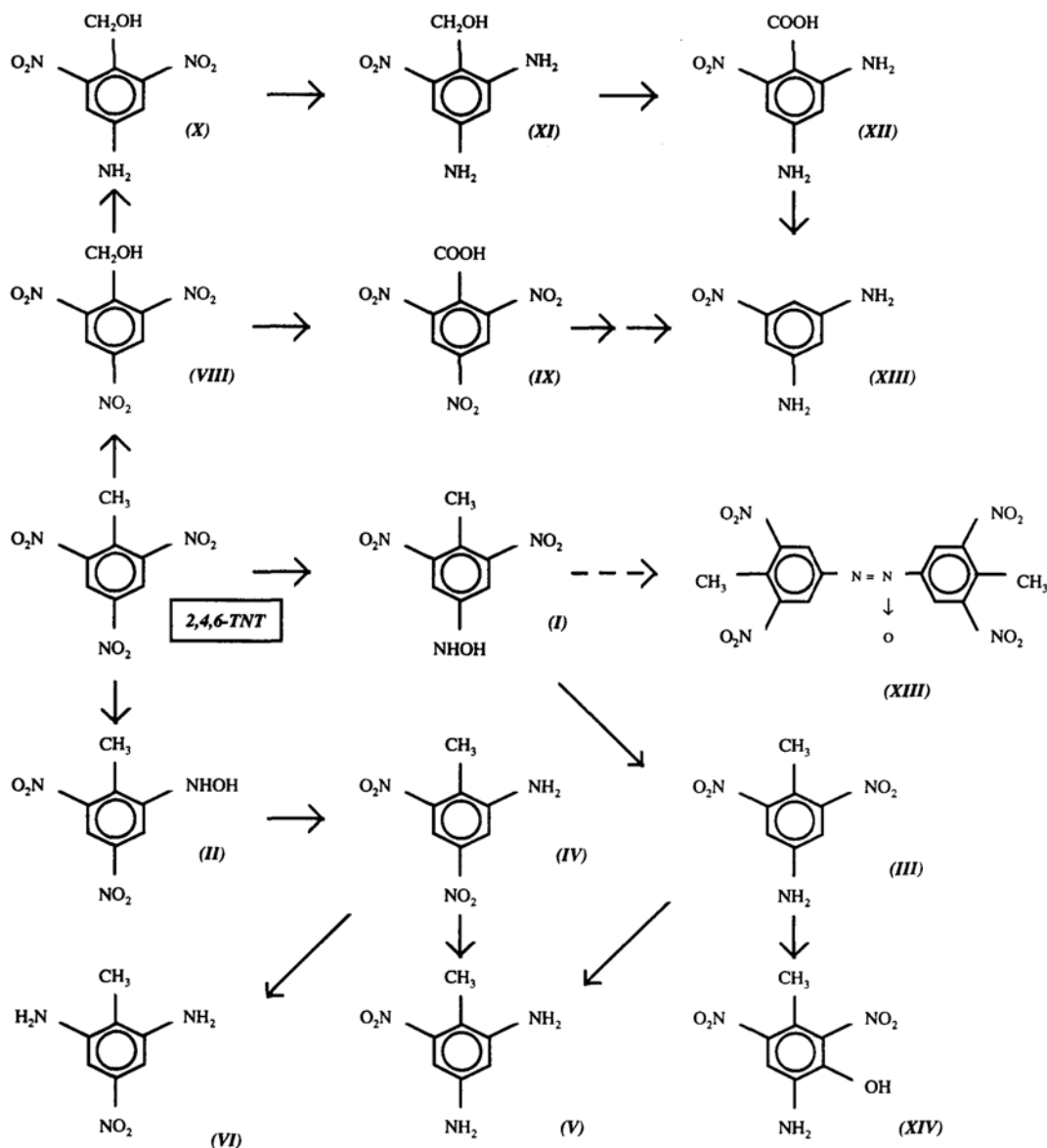
Figure 7

Effet inhibiteur du TNT sur l'émergence de l'alfalfa après 4 jours d'exposition à différentes concentrations de TNT

Source : Fallahi et al., 2007

2. HEALTH EFFECTS

Figure 2-2. Possible Biotransformation Products of 2,4,6-TNT*



*Adapted from Army 1981d

(I) 4-hydroxylamino-2,6-dinitrotoluene; (II) 2-hydroxylamino-4,6-dinitrotoluene; (III) 4-amino-2,6-dinitrotoluene; (IV) 2-amino-4,6-dinitrotoluene; (V) 4,6-diamino-2-nitrotoluene; (VI) 2,6-diamino-4-nitrotoluene; (VII) 2,6,2',6'-tetranitro-4,4'-azoxytoluene; (VIII) 2,4,6-trinitrobenzylalcohol; (IX) trinitrobenzoic acid; (X) 4-amino-2,6-dinitrobenzylalcohol; (XI) 2,4-diamino-6-nitrobenzylalcohol; (XII) 2,4-diamino-6-nitrobenzoic acid; (XIII) 5-nitrophenylenediamine; (XIV) 4-amino-2,6-dinitro-*m*-cresol

Figure 8

Source : ASTDR, 1995

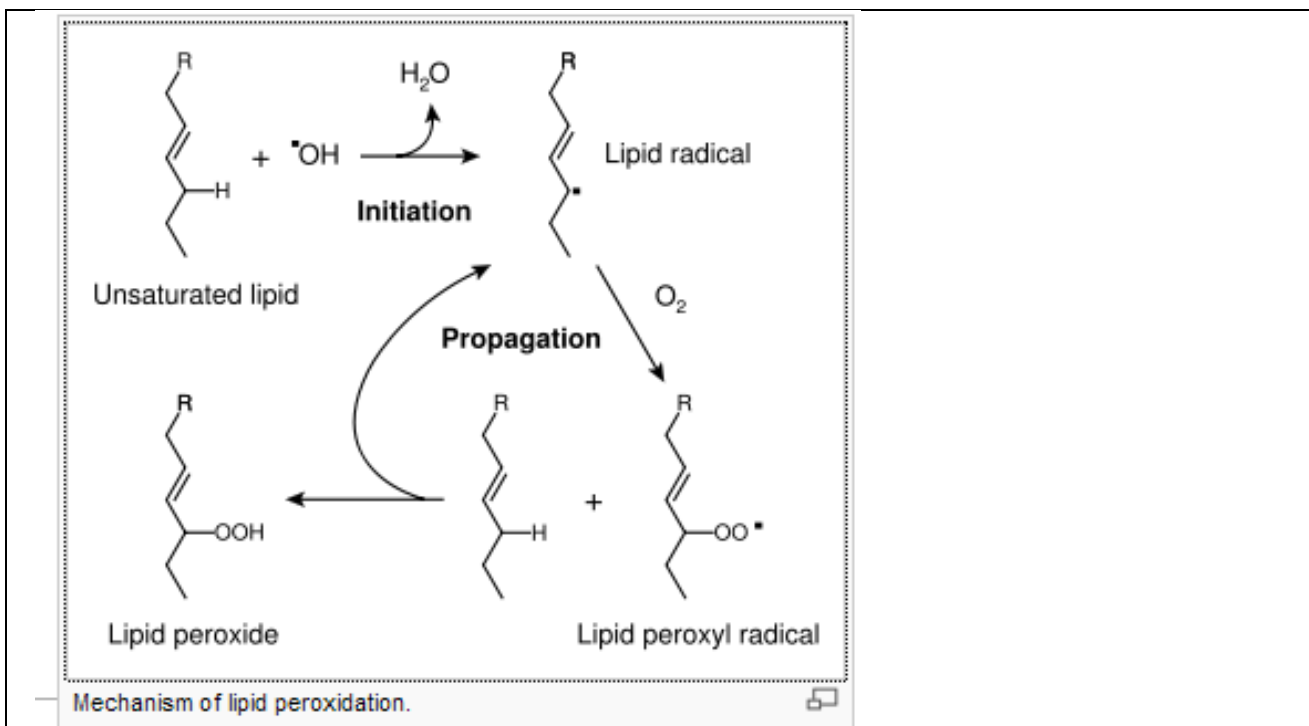


Figure 9

Source : http://en.wikipedia.org/wiki/Lipid_peroxidation



Figure 10

Source : Source : <http://www.dominionpaper.ca/environment/2004/11/06/sacrificin.html>



Figure 11

Source : http://en.wikipedia.org/wiki/Aerated_static_pile_composting