

Chimie de l'environnement.

I – a) Les acides aminés : Structure et importance.

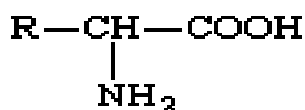
Définition : acide aminé

Ce terme définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être α , β , γ , ω .

Les acides α -aminés existent en nombre restreint (20 acides essentiels) et sont les constituants de la matière vivantes. Nous allons nous intéresser à eux par la suite sur le plan de la structure, la réactivité et de l'importance.

Les acides α -aminés

Les acides naturels sont tous porteurs du groupe amino en α du groupe carboxyle.



Leur nom relève de la biologie/biochimie et doit être pris comme tel.

Sauf un, la glycine, tous possèdent un carbone asymétrique. Tout en ayant des pouvoirs rotatoires différents (lévogyre ou dextrogyre), tous appartiennent à la série L.

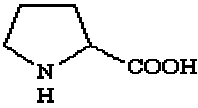
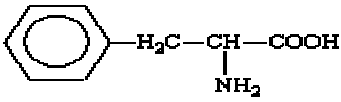
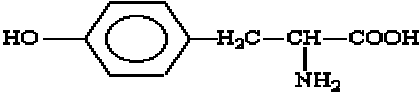
Ils ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique.

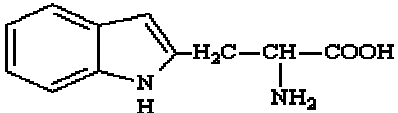
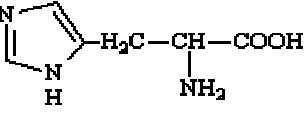
En milieu OH^- la fonction acide libère son proton et milieu acide (riche en H^+) la fonction amine capte le proton

Les pK des deux fonctions étant différents, dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel interne ou "zwitter-ion". Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et le forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé.

Le comportement au cours d'une électrolyse d'une solution dépend du pH, puisque l'acide peut être plus chargé sur un site que sur l'autre, il se déplace dans ce cas vers l'électrode de signe contraire. Il arrive donc que pour une valeur donnée du pH les charges s'équilibrent et que l'acide est équitablement attiré par les deux électrodes et ne se déplace plus. Ce pH est appelé point isoélectrique. Cette valeur dépend de la nature de R et cela a permis la mise au

point d'une méthode d'analyse dite Electrophorèse. Enfin R n'est pas toujours un groupe hydrocarbure, il comporte parfois d'autre fonctions dont des acides carboxyliques et des amines. Le tableau ci-dessous donne les 20 acides aminés essentiels :

Nom	Formule	Symbole	pKa - COOH	pKa - NH ₃ ⁺	pt iso elect
glycine ou glycolle	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	2,4	9,8	6,06
Alanine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	2,4	9,9	6,1
Valine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val	2,3	9,7	6,0
Leucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	2,3	9,7	6,03
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile	2,3	9,7	6,04
Sérine	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	2,2	9,4	5,7
Thréonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	2,1	9,1	5,6
Méthionine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Met	2,2	9,3	5,7
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CySH	1,9	10,3	5,1
Proline		Pro	2	10,6	6,3
Phénylalanine		Phe	2,6	9,2	5,9
Thyrosine		Tyr	2,2	9,1	5,6

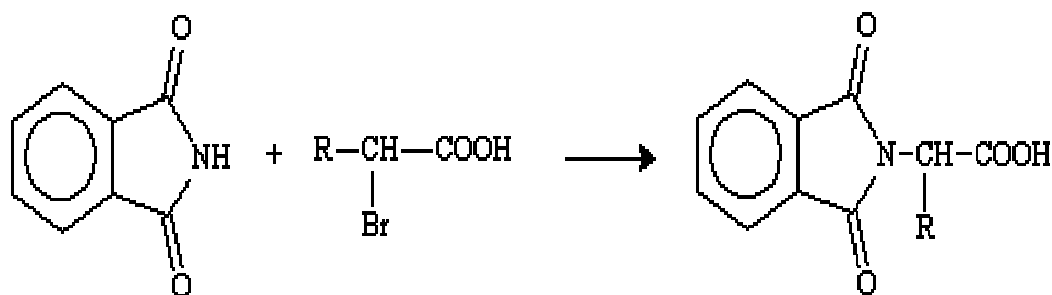
Tryptophane		Try	2,4	9,4	5,9
acide Aspartique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asp	2,0	10	2,8
acide Glutamique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glu	2,1	10	3,2
Lysine	$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{H}_2\text{C}\right)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Lys	2,2	9,2	9,6
Arginine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{HN}-\left(\text{H}_2\text{C}\right)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Arg	1,8	9,0	11,2
Histidine		His	1,8	9,2	7,6
Asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asn	2,0	8,8	
Glutamine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Gln	2,2	9,1	

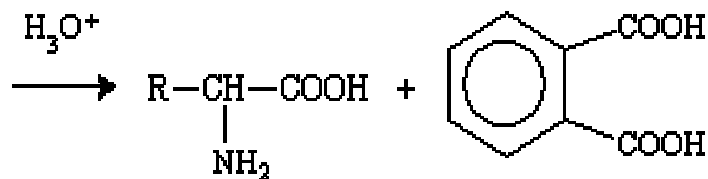
Synthèse

Outre l'extraction de produits naturels, plusieurs méthodes de synthèses ont été développés.

Amination d'un acide α -halogéné.

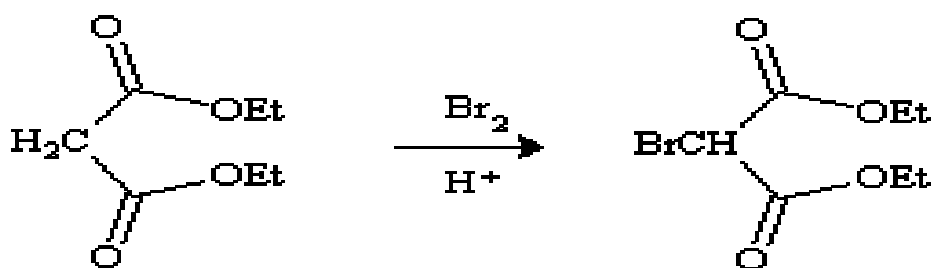
L'acide halogéné réagit via la fonction R-X sur l'ammoniac. Mais cette réaction conduit généralement à des mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Afin d'éviter cela on utilise la réaction de Gabriel avec la phtalimide.



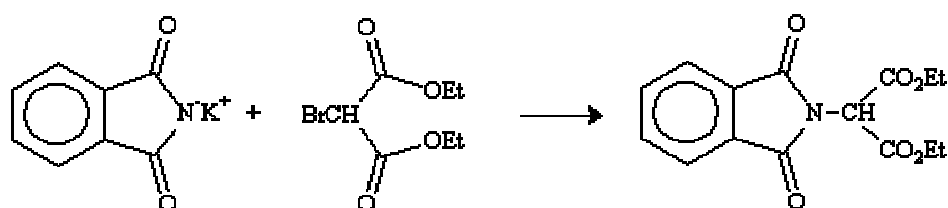


Une variante intéressante est la combinaison de la synthèse malonique avec la réaction de Gabriel.

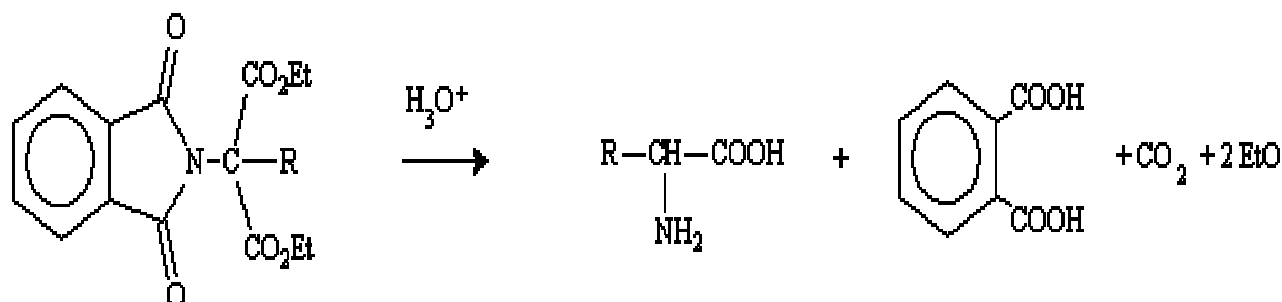
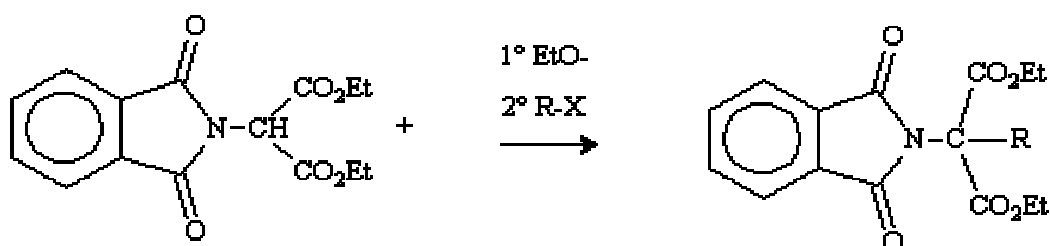
Halogénéation du malonate d'éthyle.



Condensation avec le sel de potassium de la phtalimide



Ce produit hydrolysé conduit à la glycine, mais l'hydrogène restant peut être substitué ce qui conduit à d'autres acides aminés.

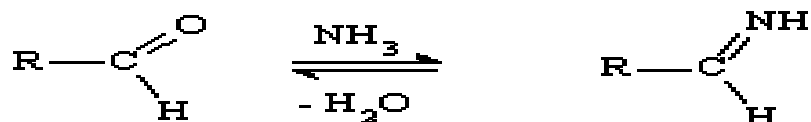


Amination réductive d'un acide α -cétonique.

En présence d'ammoniac, d'hydrogène et d'un catalyseur comme le Nickel, les cétones sont converties en amines.

Action de HCN et NH₃ sur les aldéhydes; Réaction de Strecker.

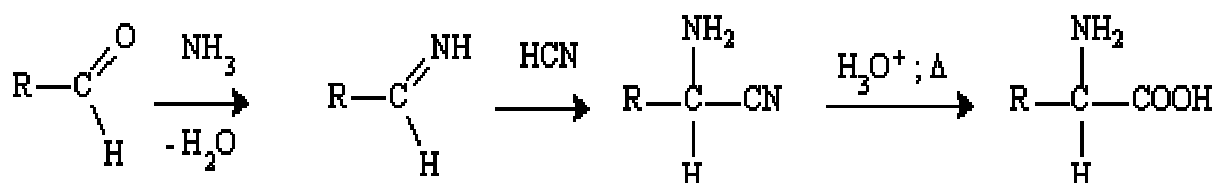
1° L'ammoniac réagit sur les aldéhydes en donnant un imine.



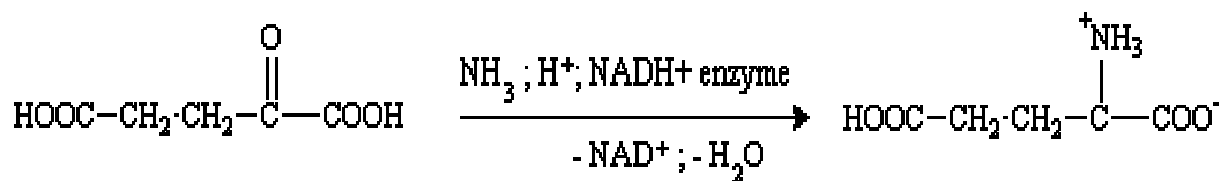
2° L'acide cyanhydrique conduit à une cyanhydrine avec un aldéhyde.



3° Le mélange des deux s'additionne sur l'aldéhyde en donnant un amino-nitrile, qui est hydrolysé en milieu acide en acide aminé.



Toutes ces méthodes donnent le mélange racémique d'acide aminé qu'il faut ensuite séparer en chacun de ses énantiomères. Les progrès en chimie biologique permettent de disposer maintenant de réactifs enzymatiques, catalyseurs chiraux très sélectifs. Par exemple à partir de l'acide 2-oxopentanedioïque non chiral on prépare l'acide glutamique optiquement pur.

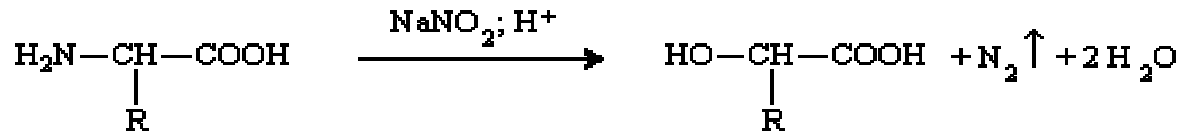


Cette réaction n'est pas en contradiction avec le principe posant qu'il est impossible d'obtenir un produit chiral avec des réactifs non chiraux car le catalyseur est un composé chiral. Il participe à la réaction et fait partie de l'état de transition de la réaction.

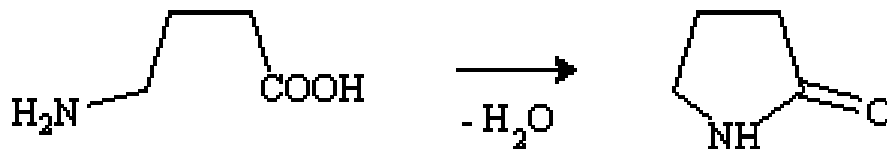
Réactivité.

Les deux fonctions des acides aminés, possèdent toutes les propriétés des fonctions isolées.

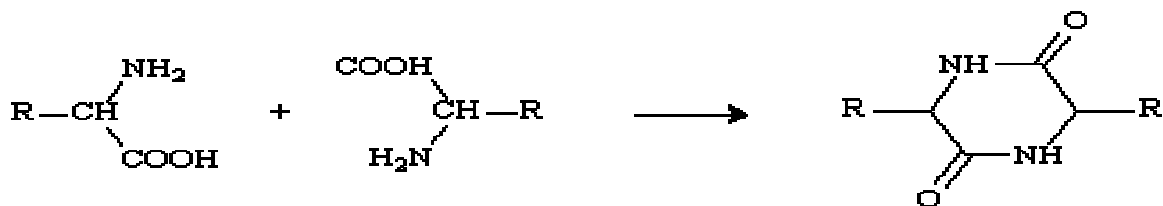
La fonction acide donne des sels, des esters et des chlorures d'acides. La fonction amine primaire donne des amides (avec les chlorures d'acides) et réagit avec l'acide nitreux pour donner une désamination. Cette réaction est mise à profit pour faire un dosage des acides aminés par la mesure du volume d'azote dégagé. (Méthode de Van Slyke).



Les acides aminés au moins en γ donnent des lactames ou amide interne. Mais cette cyclisation intramoléculaire n'est pas possible avec les acides α -aminés. Ceux-ci donnent des réactions intermoléculaires conduisant à une dicétopipérazine.



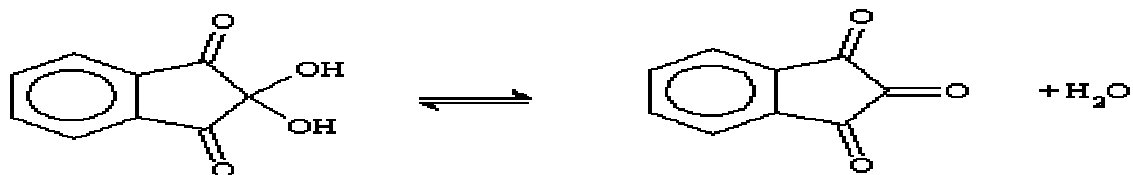
formation d'un lactame



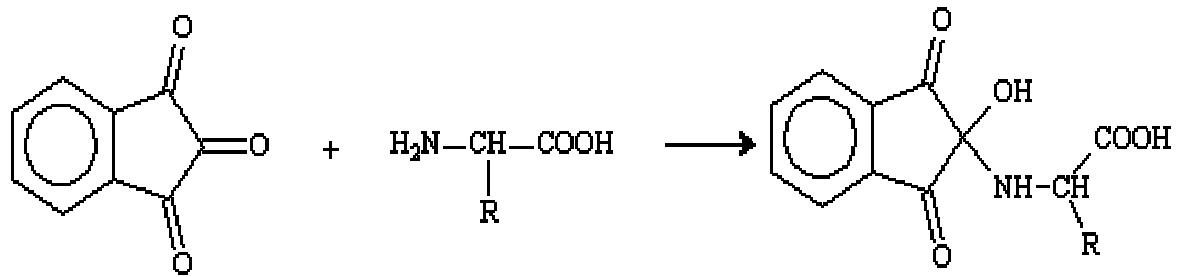
formation d'une dicétopipérazine

Réaction avec la Ninhydrine.

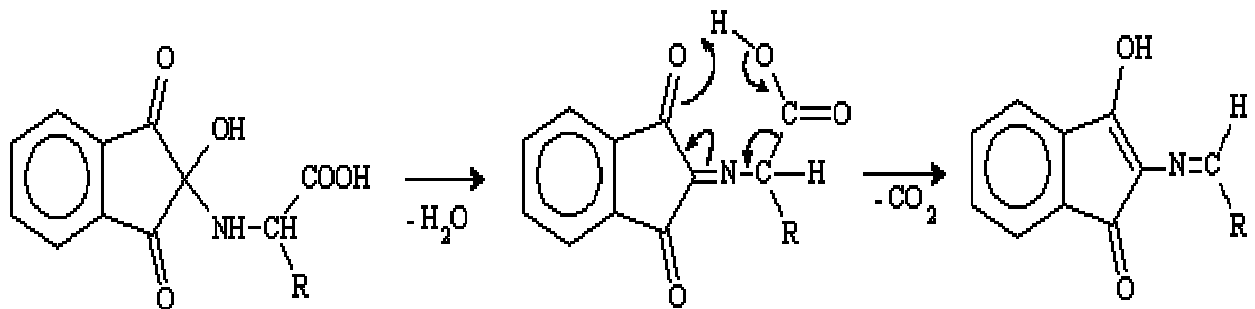
Très utilisée comme réactif révélateur des acides aminés en chromatographie. La ninhydrine est sous forme hydratée la 2,2-dihydroxyindan-1,3-dione, soit:



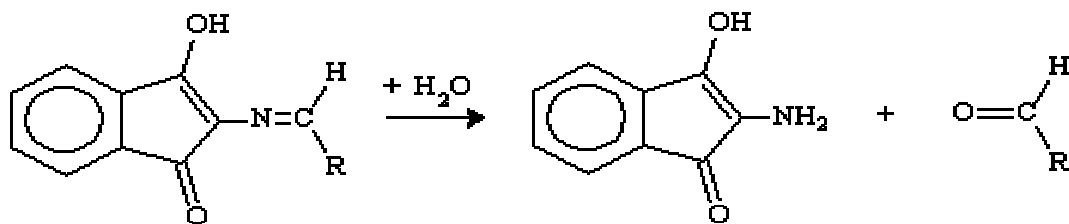
La fonction cétone centrale est très électrophile et réagit avec la fonction amine des acides aminés



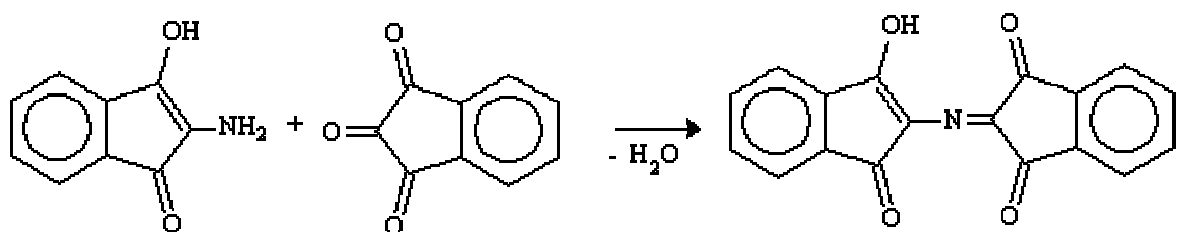
L' α -aminoalcool perd une mole d'eau, puis une mole de CO_2 , en donnant une imine,



Cette imine est hydrolysée et libère un aldéhyde et une amine.



L'amine libérée réagit avec une autre mole de ninhydrine pour donner une nouvelle cétimine.



Ce composé fortement délocalisé est coloré, on le nomme Pourpre de Ruheman.

Les amines primaires donnent une réaction analogue excepté le départ de CO_2 remplacé par une expulsion de proton.

- **Importance** : Protéines et protides

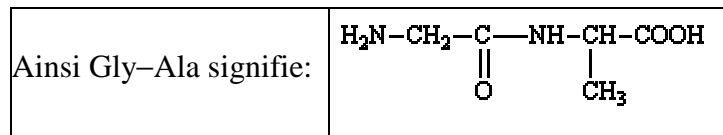
Les Protéines sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux... et participent aux différents processus de la vie, transport de l'oxygène respiratoire, déterminisme génétique, système de défense immunologique

Les protéines sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique, c'est à dire la formation d'une amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième. Dans ces polymères, le motif n'est pas répété selon une courte période, mais on observe des suites variées d'acides différents, même limité à 20 le nombre de combinaisons est fantastique car le nombre d'acides qui constituent la protéine est lui même considérable. D'où la grande variété de protéines existantes.

Les Peptides sont des protéines de faible dimension, on fixe la limite de façon arbitraire à une masse molaire de 10 000 pour les peptides, tandis que celle des protéines peut atteindre des dizaines de millions.

Représentation:

Par convention, les peptides s'écrivent avec l'acide aminé N-terminal (groupe -NH₂ libre) à gauche et l'acide aminé C-terminal (groupe -COOH libre) à droite.



On arrive ainsi à représenter des molécules assez complexes comme l'angiotensine, une hormone du sang, qui régule la pression sanguine: Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe

En plus de la liaison amide (peptidique), reliant les acides aminés, un deuxième type de liaison covalente se forme entre deux éléments (ou résidus) cystéine, le pont disulfure. Ces liaisons se forment par oxydation d'une fonction thiol et la réaction est réversible, elle s'ouvre par réduction.

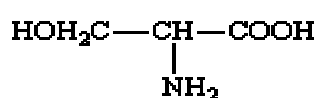
Par exemple RSH sous l'action de l'iode se dimérise selon le schéma:



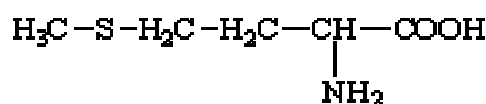
Sous l'action de l'acide performique HCOOOH les ponts disulfures sont coupés et transformés en acides sulfoniques.

b) Formules chimiques des composés.

Cystéine



Méthionine



Urée : O=C(NH₂)

Thio-urée : S=C(NH₂)

II- a) Milieu aquatique : Algues – Bactéries et Champignons microscopiques

Les algues, les bactéries et les champignons sont appartenant au règne de protistes et se distinguent des plantes et animaux par une indifférenciation des cellules. Ils font partie de la chaîne alimentaire dans les milieux aquatiques et participent donc au fonctionnement de l'écosystème aquatique.

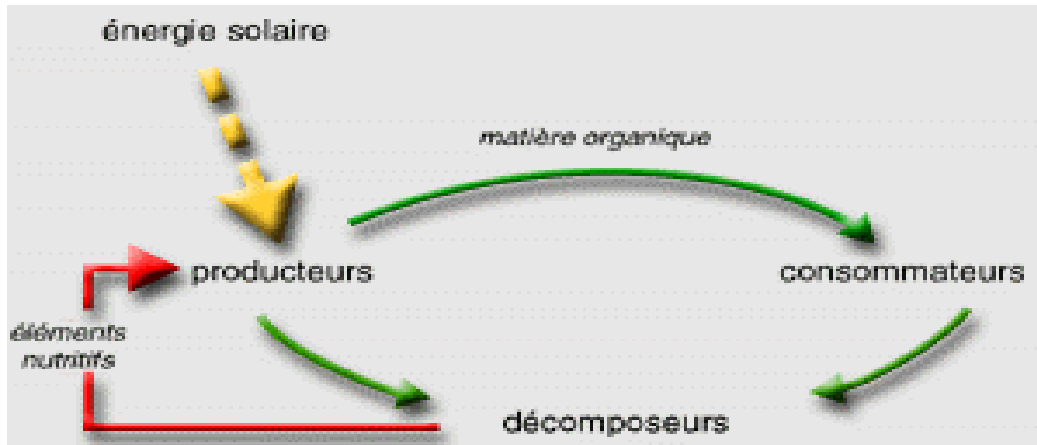
On distingue quatre grands groupes d'acteurs dans les écosystèmes aquatiques :

- Tout d'abord, **les plantes aquatiques et les algues** qui, à partir de l'énergie du soleil et des sels minéraux, produisent de la matière organique par photosynthèse (feuilles, tiges, fleurs...). Ils sont dits **autotrophes** et constituent la classe des **producteurs**.
- Puis, **les consommateurs**, qui se nourrissent de ces matières organiques produites par les précédents (matières végétales), ce sont des animaux aquatiques, très variés (crustacés, poissons...).
- Ensuite, **les prédateurs**, qui mangent les animaux consommateurs (c'est à dire les poissons ou crustacés qui se sont nourris de végétation).
- Et enfin, **les décomposeurs**, comme les bactéries ou les champignons, qui sont **hétérotrophes** et se nourrissent des matières organiques (les animaux ou végétaux morts), et ainsi produisent des sels minéraux servant à nouveau aux végétaux.

Les bactéries (constituée à 80% d'eau) et **les champignons** (levures et moisissures) sont des biocatalyseurs pour la plupart des réactions naturelles. Le rôle des décomposeurs, bactéries et champignons, est prépondérant car en décomposant les matières organiques, ils participent à l'épuration des écosystèmes aquatiques. En outre dans cette activité de décomposition, ils produisent les matières minérales nécessaires aux espèces autotrophes (algues) dans leur activité productrice de photosynthèse. Notons que si le milieu est enrichi en matière organique biodégradable (enrichissement dû aux effluents industriels et ménagers), les besoins en oxygène des décomposeurs telles les bactéries augmentent entraînant la consommation de quantités importantes d'oxygène dissout ce qui entraîne la disparition d'autres espèces. Dans le cas des écosystèmes à renouvellement lent des eaux, tels que les lacs, on assistera à l'eutrophisation qui aboutira à la mort de l'écosystème si rien n'est fait.

Les algues photosynthèse produisent la matière organique nécessaire aux espèces hétérotrophes et consommateur du milieu. La fixation du CO₂ au cours de la photosynthèse favorise la formation d'ions carbonate dont l'hydrolyse conduit à une élévation du pH des eaux. Dans leur activité de photosynthèse, ils peuvent entraîner, si leur population est grande

la disparition de la faune aquatique et même conduire à des phénomènes tel que l'eutrophisation. En effet, un apport excessif de nutriments tels que l'azote et le phosphore favorise la multiplication des algues ce qui accroît la masse de matière organique à dégradée conduisant à de grands besoin en oxygène et une à épuration de moins à moins bonne.



Le cycle de la matière dans un écosystème

b) Agents de Chélation

La **chélation** est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un complexant, dit chélateur (ou chélatant), et un métal, alors complexé, dit chélaté. Le chélate se distingue du simple complexe par le fait que le métal peut se fixer au chélateur par au moins deux liaisons de coordination, à la manière d'une pince, d'où le nom. En fonction du nombre de liaisons chélatantes, on parle de coordinats bidentés, tridentés, tétradentés, etc. De par ce nombre de liaisons, les chélates sont des complexes particulièrement stables.

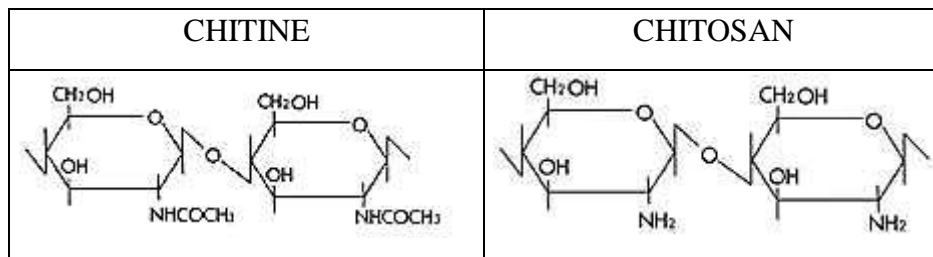
Il existe des chélatants faibles, qui forment des complexes labiles, et des chélatants forts, tels l'EDTA, qui peuvent former des complexes extrêmement stables, caractérisés par des constantes de dissociation inférieures à 10^{-27} .

La chélation est un phénomène naturel fondamental : par exemple le cobalt dans la vitamine B₁₂, le magnésium dans la chlorophylle, le cuivre dans l'hémocyanine ou le fer dans l'hémoglobine sont chélatés.

Les applications des chélateurs sont nombreuses, par exemple en chimie analytique, dans l'industrie nucléaire, la teinturerie, la métallurgie, le traitement de l'eau... Dans le traitement de l'eau par exemple, la chitine et ses dérivés présentant deux intérêts majeurs pour l'industrie et la protection de la nature : ce sont des **agents de chélation** et des **piégeurs de métaux lourds** remarquables. Utilisés comme agent de chélation, la chitine et ses dérivés

servent au **traitement des eaux** potables en séparant les composés organiques et les métaux lourds et des eaux usées en précipitant certains déchets anioniques et en capturant des polluants comme le DDT et les PCB (polychlorobenzène).

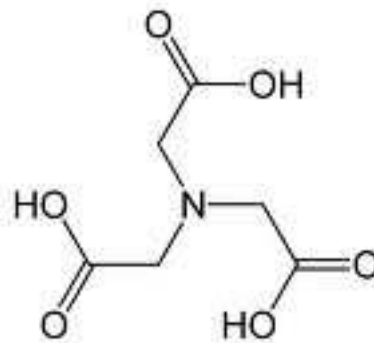
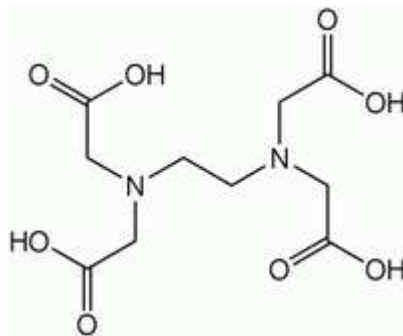
Chitine est naturelle extraite des coques de crustacés et des plumes de calmars.



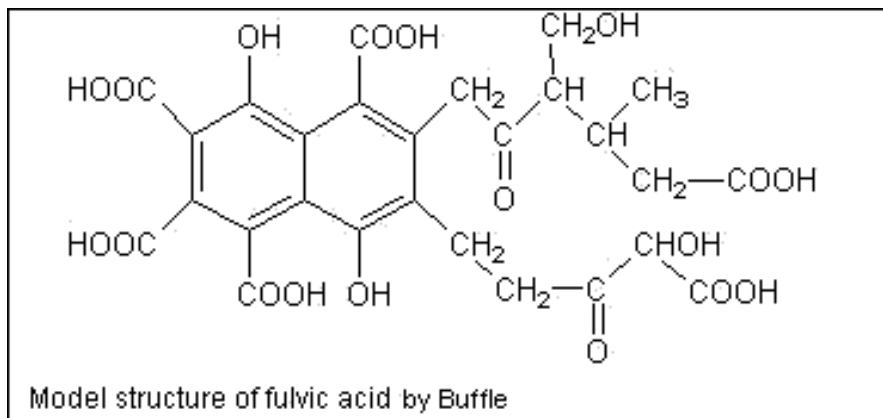
-Autres exemple d'agent de chélation et formule chimique

Ethylène diamine tétraacétique (EDTA)

Acide Nitrilotriacétique



Acide fluvique



III : Les pesticides et l'eau

Les **pesticides** (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Le premier usage intensif d'un pesticide, le DDT, remonte à l'époque de la seconde guerre mondiale.

Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Mais la source la plus importante de contamination par des pesticides demeure la négligence : stockage dans de mauvaises conditions, techniques d'application défectueuses, rejet sans précaution de résidus ou d'excédents...

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme (consommation d'eau polluée notamment).

Estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides s'avère difficile, car il existe un millier de familles de pesticides, soit des dizaines de milliers de pesticides. Ils sont en outre utilisés à faibles doses et leurs comportements sont très divers. Leur impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial.

Les principaux pesticides utilisés actuellement appartiennent à quelques grandes familles chimiques :

- **Les organochlorés** (hydrocarbures chlorés), comme le DDT (peu dégradable) synthétisé dès les années 1940, sont des pesticides très stables chimiquement. L'utilisation du DDT est aujourd'hui interdite dans de nombreux pays tempérés, mais on en trouve encore beaucoup dans les milieux aquatiques. En outre, ils continuent à être employés dans certains pays tropicaux.
- **Les organophosphorés** sont des composés de synthèse qui se dégradent assez rapidement dans l'environnement mais qui ont des effets neurotoxiques sur les vertébrés.
- **Les pyréthroïdes** sont des insecticides de synthèse très toxiques pour les organismes aquatiques. Une pollution accidentelle des eaux par ces composés peut être dramatique.
- **Les carbamates**, très toxiques, sont utilisés comme insecticides et fongicides.
- **Les phytosanitaires**, qui regroupent un très grand nombre de produits de la famille des **triazines** ou des fongicides, représentent plus de la moitié du tonnage annuel des pesticides utilisés en France. Ces produits réagissant avec le sol lors de leur migration (piégeage, relargage, spéciation), l'évaluation de leur devenir et de leur impact se révèle difficile.

Dans la cas typique de l'eau, notons que les pesticides contaminent les eaux de surface (cours d'eau, lacs...) et les eaux souterraines. L'agriculture est le premier utilisateur de pesticides avec les services publics, les collectivités locales et les particuliers qui entretiennent les jardins. La norme fixe à 0,1 µg par litre la concentration maximale pour chaque type de pesticide identifié et à 0,5 µg par litre la concentration totale en pesticides. Cette norme est plus sévère que les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé. Pour répondre à l'évolution constante des produits phytosanitaires, les laboratoires des sociétés de service des eaux doivent sans cesse adapter les traitements aux nouveaux produits arrivant sur le marché. La France est le deuxième consommateur mondial de pesticides après les Etats-Unis et d'après l'Institut Français de l'environnement (IFEN) on trouve des résidus de pesticides dans 96% des eaux superficielles et dans 61% des eaux souterraines en France (1) . Sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été mises en évidence dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Les herbicides sont les composés les plus retrouvés dans les eaux

Référence électroniques

<http://membres.lycos.fr/pow1/Pollution/pollution.htm> (consulté le 11/01/07)

<http://www.mdrgf.org/22pesticides.html> (consulté le 05/01/07)

<http://gfev.univ-tln.fr/AcAmin/ACIDAMINES.htm> (consulté le 7/01/2007)

www.dictionnaire-biologie.com/biologie/definition_127.html (consulté le 7/01/2007)