



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de
magister en Chimie inorganique et environnement (CIE)**

Thème :

**Evaluation de la contamination métallique dans des
sols agricoles situés à Maghnia (Hammam
Boughrara)**

❖ Présenté par :

✚ *M^{elle} : BEN SEGHIER TAIBA.*

❖ Soutenu le : 20/06/2012, devant les membres du jury :

<i>Présidente :</i> M ^{me} CHOUKCHOU BRAHAM Esma	MCA	U. Aboubekr Belkaid Tlemcen.
<i>Examinatrice :</i> M ^{me} MOKHTARI Malika	Prof	U. Aboubekr Belkaid Tlemcen.
<i>Examinatrice :</i> M ^{elle} CHIBOUB FELLAH F. Zohra	MCA	U. Aboubekr Belkaid Tlemcen.
<i>Examineur :</i> Mr BENGUELLA Belkacem	MCA	U. Aboubekr Belkaid Tlemcen.
<i>Encadreur :</i> M ^{me} BOUHADJERA Keltoum	MCA	U. Aboubekr Belkaid Tlemcen.

Année Universitaire : 2011/2012

Remerciements: Remerciements:

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement de l'université Abou Bekr BELKAID, sous la direction de Mme : Bouhadjera Keltoum Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, à qui j'adresse mes remerciements d'avoir accepté mon encadrement et de m'avoir comblé les connaissances qui me manquaient et je tiens à lui exprimer mes sincères reconnaissance pour les encouragements.

Je remercie Mme Choukchou Braham Esma Maître de Conférences A à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Mme Mokhtari Malika. Professeur à l'université de Tlemcen, Melle Chiboub Fellah Fatéma Zohra Maître de Conférences A à l'université de Tlemcen et Mr Benguella Belkacem Maître de Conférences A à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi aux personnels de l'usine d'Al Zinc pour m'avoir effectué les analyses en spectrophotomètre atomique à flamme.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces:

Dédicaces:

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude à :

✚ *Mon père de tout ce qu'il a fait pour moi ; par leur soutiens moral et économique.*

✚ *Celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi chère maman toutes mes joies, mon amour et ma reconnaissance.*

✚ *Ma chère sœur Abir.*

✚ *Chouaib, Yaakob, Mohamed Dorra, mes chers frères.*

✚ *La famille : BEN SEGHIER, FORTAS.*

✚ *Dr : M^{me} Keltoum Bouhadjera.*

✚ *Mr : Abderrezak Baba Ahmed.*

✚ *Tous mes amis (es).*

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I - Contexte Général	5
I.1- Les sols et leur utilisation en agriculture	5
I.1.1 - Le sol, une ressource non renouvelable	5
I.1.2 - Particularités des sols agricoles	7
I.2 - Les Eléments Traces Métalliques (ETM) dans le milieu naturel	7
I.2.1 - Présentation des ETM considérés dans cette étude	8
I.2.1.A - Particularités des ETM	8
I.2.2 - Localisation des ETM dans les sols	11
I.2.2.A - Phases porteuses des ETM dans les sols	11
I.2.2.B - Spéciation des ETM dans les sols	15
I.2.2.C - Principaux paramètres influençant la spéciation des ETM	16
I.3-Toxicité des éléments traces métalliques (ETM)	19
I.4. Mécanismes de toxicité	22
I.5 - Les Eléments Traces Métalliques dans les sols agricoles	23
I.5.1 - Abondance naturelle des ETM dans les sols	23
I.5.2 - Sources naturelles et anthropiques des ETM en contexte Agricole	24

I.6-Généralité sur les transferts sol-plantes des éléments-traces	26
I.6.1- Pénétration des éléments-traces par les parties aériennes	27
I.6.2- Prélèvement des éléments-traces par les racines	30
I.6.3-Mécanismes de prélèvement des éléments-traces	30
I.6.3.1- « Offre » du sol en éléments-traces	30
I.6.3.2- Transport des éléments-traces vers la rhizosphère	33
I.6.3.3. Prélèvement des éléments-traces par la racine	34
I.6.3.4- Facteurs contrôlant le prélèvement des éléments-traces	38
I-7. Mécanismes de transport des éléments-traces au sein du végétal	43
Chapitre II : Matériel et méthodes	47
I- Les sols étudiés	47
I.1- Origine des échantillons	47
I.2- Caractérisation physico-chimique des échantillons	49
I.2.1- Granulométrie	50
a.Préparation des échantillons	50
a.1. Le séchage	50
a.2. le quartage	50
a.3. le tamisage	51
I.2.2- Acidité du sol	51
I.2.3- Humidité résiduelle	52
I.2.4- La conductivité électrique	52
I.2.7-Détermination de la teneur en carbonate (Méthode du calcimètre)	53
I.3- Détermination des teneurs totales en éléments traces	54
I.4- Evaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux	54
a-Extraction séquentielle « spéciation » des ETM	55
b-Extraction simple- Spéciation fonctionnelle	62
c- Biodisponibilité des ETM retenue sur le milieu	64
II- les plantes	66
II.1-Minéralisation, mise en solution	65
II.1.1-principe	65
II.1.2- Mode opératoire	65

III.1- Analyse des métaux lourds	66
III.1.1- Appareillage	66
III.1.2-Principe	66
III.1.3-Composés détectables	68
III.1.3-Limite de la quantification	68
III.1.4-La limite de détection	68
Chapitre III : Résultats et discussions	69
I- Les sols étudiés	69
I.1- caractéristiques physiques	69
I.1.1- Etude granulométrique	69
I.1.2- Acidité des sols (pH)	71
I.1.3- Humidité résiduelle (H)	72
I.1.4- La conductivité électrique	73
I.1.5- Le calcaire totale	73
I.2- I. 2-Extraction des métaux lourds dans les sols S1, S2 et S3	73
I.2.1- Extraction à l'eau régale	74
I.2.2- Spéciation opérationnelle (extraction séquentielle)	79
I.2.3- Spéciation fonctionnelle	85
II- Les plantes	93
Conclusion	100
Bibliographie	103

Introduction

La fin du XXe siècle a été marquée par la prise de conscience de l'importance de notre patrimoine naturel et des conséquences néfastes de la pollution humaine sur l'environnement et la santé.

Les sols sont définis comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organiques (substance humique (SH)), d'eau, d'air et d'organisme en raison de sa position d'interface dans l'environnement. Ils remplissent des fonctions indispensables pour les sociétés humaines et les écosystèmes. Or, ce patrimoine non renouvelable est soumis à des dégradations tels que l'érosion, la diminution de matières organiques, la contamination par des polluants organiques et inorganiques notamment les polluants métalliques et le tassement ou encore réduction de la biodiversité.

La pollution des sols par les éléments traces métalliques (ETM) est l'un des problèmes majeurs de notre époque. Les sources d'émissions des ETM sont multiples : l'industrie, le chauffage, les transports, les pratiques agricoles, les boues et les composts urbains et l'altération de la roche mère.

Les champs, les forêts, l'eau et la biodiversité sont les éléments fondamentaux du paysage rural. Ils font l'objet de nombreuses études agraires, écologiques, biologiques et hydrologiques. La plus grande partie du paysage rural est constituée de cultures arables, soumises à de nombreux traitements techniques agricoles et agrochimiques, qui forment la couche supérieure du sol. Des quantités importantes d'éléments chimiques s'infiltrent dans l'eau qui s'écoule des terres cultivées, particulièrement des sols légers caractérisés par une composition mécanique faible, un pH acide ainsi qu'une faible composition en humus.

Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé qui passent des champs vers les eaux des écosystèmes. On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb). On pensait jusqu'alors que les engrais minéraux et les composés chimiques utilisés pour la protection des plantes étaient source d'oligo-éléments de corps simples dans les terres, particulièrement à la surface des sols. Des doses élevées d'engrais au phosphore ont enrichi le sol en cadmium. L'utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection des plantes a mené à l'augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols.

La teneur d'un sol en métaux lourds est une donnée relativement accessoire si ce n'est pour déterminer le danger global (concentration maximale mobilisable). L'important est de déterminer la fraction biodisponible, c'est-à-dire la partie accessible au végétal ou à la mobilisation vers les ressources en eau. La biodisponibilité est l'aptitude d'un élément trace à être transférée à la plante.

Les plantes, comme les invertébrés, réagissent de façon différente selon les variétés. Certaines sont peu ou pas tolérantes et meurent au contact des métaux lourds. D'autres ont des réactions de défense, et freinent l'absorption en sécrétant des acides qui vont augmenter le pH et par conséquent réduire la mobilité des éléments traces. D'autres enfin, sont tolérantes aux métaux, et même les accumulent, les concentrent. Ces plantes sont dites « hyperaccumulatrices » et métallophiles.

Les éléments traces sont absorbés par les racines, et y demeurent le plus souvent. Le passage dans les parties aériennes (tiges, feuilles) varient selon les métaux et sont les signes d'un accroissement de la concentration des métaux dans le sol, le plomb reste dans les racines. Le cadmium passe plus facilement dans les parties aériennes.

Dans ce travail, on essaiera d'une part de déterminer les teneurs totales, la fraction disponible en ETM tels que le cuivre, le plomb, le zinc, le nickel, le cobalt à fin d'évaluer le risque de contamination et d'appréhender le danger pour l'environnement et l'homme tout en déterminant leurs spéciations dans des sols agricoles c-à-d leurs répartition géochimique sur les différentes fractions constituant ces sols. Et d'autre part d'essayer d'étudier le transfert des ETM vers les plantes cultivées. Les différents ETM envisagés dans ce travail ont été sélectionnés en raison des propriétés toxiques qu'ils présentent couramment ou potentiellement dans l'état actuel de contamination des sols agricoles.

Pour cela, nous avons choisi trois sols agricoles proches du barrage de hammam Boughrara où sont cultivées trois plantes alimentaires (blé, poivron, maïs). Ce barrage est essentiellement alimenté par le réservoir naturel de la haute Tafna, enfin d'oued Mouillah, cet oued, avec ses nombreux affluents, constitue la principale source de la pollution pour le barrage car il draine en Algérie les eaux domestiques et industrielles de l'importante ville frontalière marocaine d'Oujda et sa périphérie.

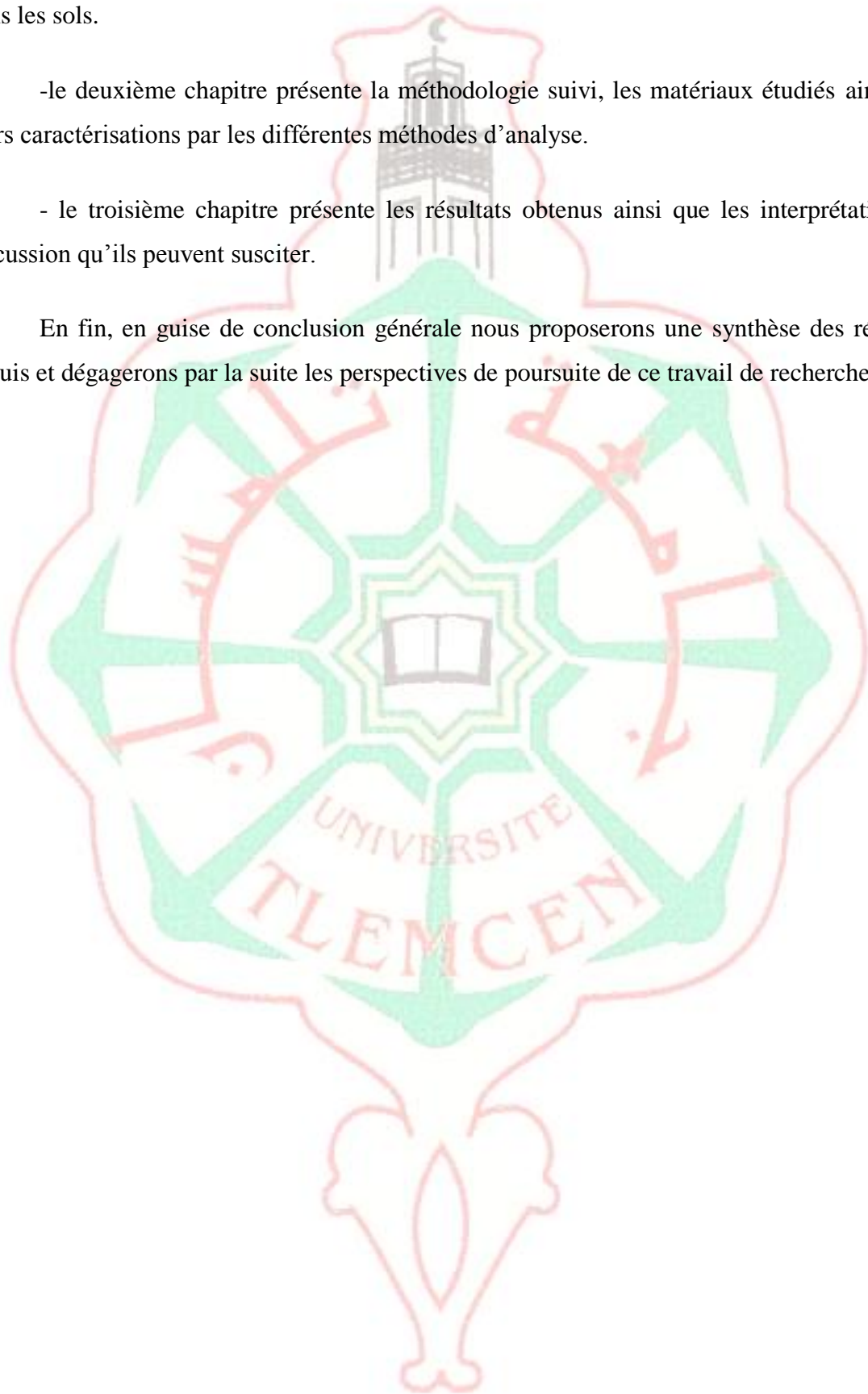
Ce mémoire est organisé ainsi en trois chapitres :

-L'analyse bibliographique présentant les origines de la pollution des sols agricoles ainsi que les mécanismes de fixation et de relargage des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols.

-le deuxième chapitre présente la méthodologie suivie, les matériaux étudiés ainsi que leurs caractérisations par les différentes méthodes d'analyse.

- le troisième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations et discussion qu'ils peuvent susciter.

En fin, en guise de conclusion générale nous proposerons une synthèse des résultats acquis et dégagerons par la suite les perspectives de poursuite de ce travail de recherche.



Chapitre I - Contexte Générale

I.1-Les sols et leur utilisation en agriculture

I.1.1- Le sol, une ressource non renouvelable

Le sol est un compartiment complexe, un carrefour multifonctionnel, en relation avec lithosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère (Fig. 1). Il est le résultat de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie et des échanges d'énergie qui s'y manifestent [1,2].

Le sol est une entité vivante et dynamique, qui est nécessaire au fonctionnement des écosystèmes terrestres. La notion de sol vivant n'apparaît pas discutable, si l'on considère que le nombre d'organismes présents dans une cuillère à café (10g) de sol fertile peut excéder 9 milliards, et est supérieur au nombre d'êtres humains présents sur la planète [3]. Le sol est une ressource considérée comme non renouvelable, car sa vitesse de formation est habituellement comprise entre 100 et 400 an.cm⁻¹, et donc, à la différence de l'eau, le renouvellement du sol n'est pas visible à échelle de temps humaine.

Le sol est une ressource fragile, et la nécessité de le protéger a incité la Commission européenne à dresser la liste des huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. Celles-ci concernent, par gravité décroissante : l'érosion, la diminution des concentrations en matières organiques, la contamination diffuse et locale, la salinisation, la diminution de la biodiversité, le tassement, l'imperméabilisation et les inondations et glissements de terrain.

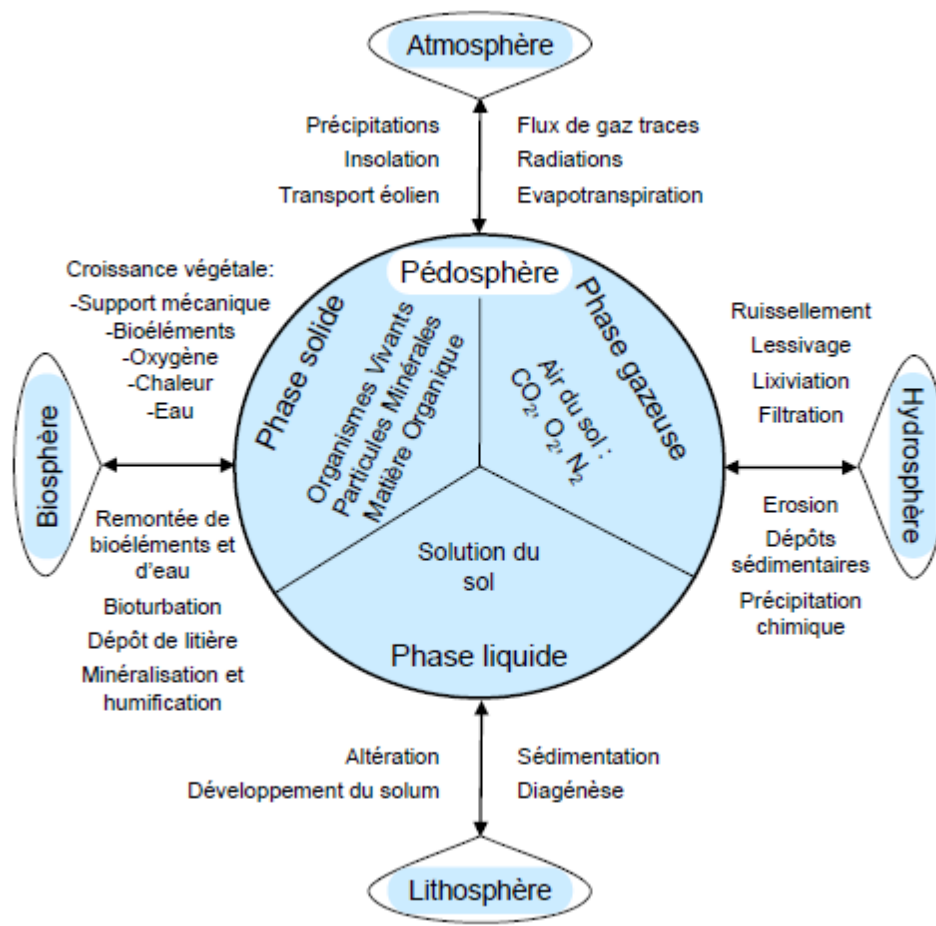


Figure 1 : Organisation du sol et principales relations avec les autres compartiments [1]

L'érosion et la diminution des teneurs en matières organiques sont des processus entraînant une baisse de la productivité des sols que ce soit au sens agricole ou en termes d'efficacité des écosystèmes hébergés. La protection de la biodiversité vise à préserver les organismes du sol, pour leur utilité dans la formation du sol (amélioration de la structure, dégradation des débris végétaux), mais aussi pour leur diversité génétique. Le tassement, l'imperméabilisation et les mouvements de terrains sont des processus concernant la dynamique physique du sol. Ils ont des conséquences importantes sur la perméabilité du milieu ce qui implique des perturbations fortes de ces écosystèmes. Enfin, la pollution et plus particulièrement celle de nature diffuse, représente une problématique importante, que nous avons choisi de développer dans ce travail. Les conséquences d'une pollution peu intense mais chronique et généralisée ne sont pas bien connues. Les effets des contaminants métalliques sur le fonctionnement biologique du sol seront donc étudiés et mis en relation avec leur dynamique et leur disponibilité dans les terres agricoles.

I.1 .2 - Particularités des sols agricoles

Outre l'intérêt évident des sols dans le fonctionnement des écosystèmes, ils présentent des utilités diverses pour les sociétés humaines : support des individus et des constructions, production de nourriture et bois, ressources en matériaux divers, épuration et stockage de déchets, production d'énergie, protection contre les radiations, puits de carbone... Parmi ces usages la production de nourriture est certainement celle qui concerne la part la plus importante des surfaces anthropisées de la planète.

Les modes de production sont variés et nous nous focaliserons sur les pratiques agricoles des pays occidentaux développés qui affectent le sol et les écosystèmes qui y sont établis par différentes voies :

- Maîtrise de la couverture végétale
- Travail régulier du sol (généralement labour)
- Apport d'amendements, de fertilisants, de produits phytosanitaires et des substances associées
- Export de tout ou partie des végétaux cultivés

Nous nous focaliserons, sur leur importance vis-à-vis de l'apport de substances potentiellement toxiques pour ces milieux. Plus particulièrement, nous envisagerons l'effet des apports en ETM sur les sols agricoles.

1.2 - Les Eléments Traces Métalliques (ETM) dans le milieu naturel

Il a longtemps été d'usage, en chimie analytique de qualifier de « trace » tout élément dont la concentration, dans un milieu défini, est insuffisante pour permettre sa détermination quantitative. Les progrès techniques ont amené à abaisser de plus en plus le seuil des concentrations détectables et conduisent à placer une limite arbitraire (généralement 10^{-3} ou 10^{-4}) pour distinguer les « macro » des « micro » éléments. Cette limite dépend du milieu et de l'élément considéré, et on admet généralement pour les sols, que les éléments traces sont ceux dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1%. Ils représentent ensemble 0,6% du total, alors que les 12 éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) interviennent pour 99,4% [4].

La majorité des éléments traces présents dans les sols appartiennent à la famille chimique des métaux et métalloïdes, mais seulement une partie d'entre eux présente un intérêt écologique, biologique ou économique. Ce groupe d'éléments est souvent qualifié de « métaux lourds », bien que leur définition (masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3}) ne permette pas d'inclure exhaustivement les éléments qui feront l'objet de la présente étude. Ces éléments

sont considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents et seront désignés, faute de définition plus spécifique, par le terme général « éléments traces métalliques » (ETM) [5].

I.2.1 - Présentation des ETM considérés dans cette étude

I.2.1.A - Particularités des ETM

Bien que les ETM soient considérés comme des polluants, il est important de rappeler qu'ils sont des substances naturelles. A l'opposé des polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être cassés en composés plus petits et moins toxiques, ils sont de ce fait non biodégradables.

Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère essentiel pour les organismes vivants. Les éléments essentiels (comme Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, V et As) ont une fenêtre d'essentialité (Fig. 2), dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes [7]. Si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent être développés. Les éléments non essentiels (comme Hg, Cd ou Pb), en plus d'être toxiques pour les êtres vivants, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes [7].

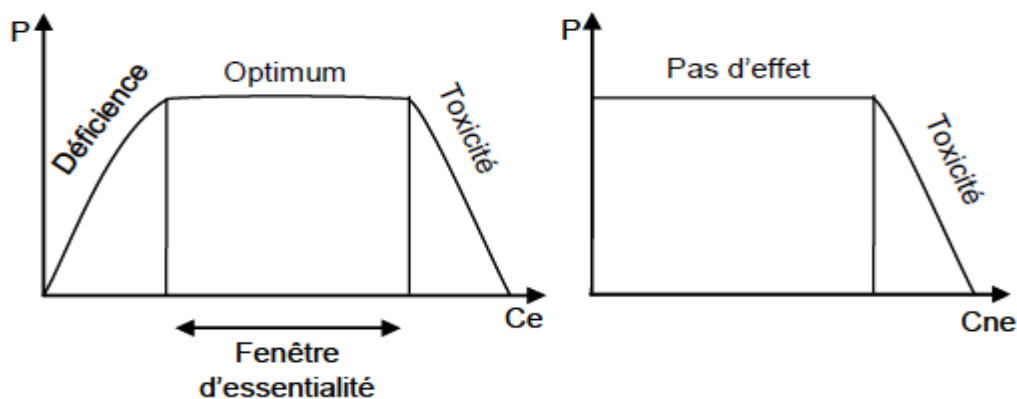


Figure 2 : Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments essentiels (Ce) et non essentiels (Cne) dans l'alimentation des animaux [6].

Les paragraphes suivants constituent une description des différents ETM qui seront envisagés dans ce travail. Les informations reportées ont souvent été tirées des ouvrages suivants, qui ne seront donc pas rappelés à chaque citation : [4, 8,9].

Cobalt – Co

Le cobalt est un métal de transition de couleur blanc-argenté, présentant deux états d'oxydation (II et III).

Il est utilisé dans les alliages, les aimants, les médias d'enregistrement, et comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière. C'est un élément essentiel entrant, par exemple, dans la composition de la vitamine B12 mais présentant un caractère toxique dû à ses propriétés chimiques.

Dans les sols, sa présence est principalement gouvernée par l'abondance d'oxydes de Mn et Fe et sa disponibilité augmente avec une acidité croissante.

Cuivre – Cu

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus car il existe à l'état natif (comme Ag, As, Au, Sb, Pb). Cu est principalement utilisé (seul ou sous forme d'alliage) dans la confection de feuilles métalliques, de câbles électriques ou de tuyaux (très largement utilisé pour les conduites d'eau). Les principales voies d'entrée de ce métal sur les sols se font par l'épandage de boues de station d'épuration ou de compost. Un enrichissement notable peut être observé dans les fumiers et les lisiers porcins.

Cu est un oligo-élément, il est plus communément étudié pour les problèmes de carence qu'il peut engendrer chez les végétaux, le bétail et l'homme, que pour sa toxicité. Cependant, Cu peut provoquer une phytotoxicité dans certains cas, comme sur les sols acides anciennement plantés de vignes ayant été traitées à la bouillie bordelaise ($\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), utilisé comme fongicide) pendant plusieurs années. Il induit alors des chloroses ferriques et une diminution de l'absorption de Fe et P. La vigne n'en souffre pas car son système racinaire explore principalement le sol en profondeur alors que l'enrichissement en Cu se produit dans les premiers centimètres. La toxicité se manifeste généralement lors d'un changement de culture, et particulièrement pour les céréales. Les micro-organismes du sol sont très sensibles à la toxicité cuprique, ce qui peut entraîner une diminution de la capacité de ce compartiment à fixer l'azote atmosphérique et à dégrader les débris végétaux.

Nickel – Ni

Métal de couleur généralement grise, Ni est ferromagnétique et présente plusieurs propriétés communes avec Fe. Il est ordinairement présent dans l'environnement à un état d'oxydation II. Ni est largement utilisé dans l'industrie car il apporte aux alliages (acier inoxydable par exemple) solidité, résistance à la corrosion, et autres propriétés relatives au comportement électrique, magnétique et thermique.

Ni est un oligo-élément essentiel, mais à de très faibles teneurs. Chez les végétaux, des concentrations en Ni trop élevées entraînent des chloroses ferriques. Il est présent principalement dans les roches ferromagnésiennes où il se substitue à Fe et Mg.

Plomb – Pb

Le plomb est, dans son état naturel, un métal gris bleuâtre, dense et malléable. Pb possède 4 isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb). Les isotopes radiogéniques ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont issus de la désintégration radioactive de certains isotopes de l'uranium et du thorium (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , respectivement).

Le plomb est un élément non essentiel et est moins biodisponible que les autres métaux. Le plomb a été ajouté à l'essence depuis les années 1920 pour son rôle lubrificateur et antidétonant. Il représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement (Miquel, 2001). Cette pratique a été interdite dans une majorité de pays européens en 2000. Durant la première moitié du 20^{ème} siècle, beaucoup d'enfants malnutris et vivants en contexte urbain ont ingéré des morceaux de peinture se détachant des vieux murs, ce qui causa de nombreux cas de saturnisme et d'empoisonnement au plomb [10,11].

Le facteur pH a un rôle important dans le transfert du plomb du sol vers les végétaux. L'adsorption et/ou absorption sur les oxydes de Fe et Al est aussi importante [8].

Zinc – Zn

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène de l'air pour former une couche d'oxyde blanc imperméable. On le trouve généralement à l'état d'oxydation II. Il est principalement extrait sous forme de sulfure (ZnS ; sphalérite) dont l'oxydation est généralement accompagnée d'une oxydation de la pyrite créant un contexte acide favorable à la mise en solution de différents ETM. Zn est largement utilisé pour la galvanisation de l'acier, mais aussi dans des produits cosmétiques (crèmes, shampoings), batteries, pigments et peintures.

Les teneurs en Zn dans les sols non contaminés sont généralement les plus élevées de tous les ETM. En contexte contaminé, si la concentration en Zn dépasse $300 \mu\text{g.g}^{-1}$, un effet toxique sur différentes espèces de micro-organismes du sol apparaît, réduisant leur capacité de dégradation des débris végétaux et la fixation de l'azote atmosphérique. Zn peut être épandu sur les sols agricoles par le biais des boues urbaines, et un enrichissement notable peut être observé dans les fumiers et lisiers d'animaux d'élevage, principalement pour les bovins et porcins dont l'alimentation peut être enrichie en Zn (comme pour Cu).

I.2.2 - Localisation des ETM dans les sols

I. 2.2.A - Phases porteuses des ETM dans les sols

La spéciation des ETM dans le sol contrôle leur migration, leur biodisponibilité et donc leur toxicité. La disponibilité des ETM est essentiellement commandée par des

processus d'adsorption à la surface des particules ou d'incorporation à l'intérieur des phases solides (Fig. 3).

Les paragraphes suivants indiquent l'état de disponibilité chimique et biologique des ETM en fonction de la phase du sol à laquelle ils sont associés. Celles-ci sont décrites par ordre de disponibilité croissante.

Réseaux cristallins

Le réseau cristallin des minéraux primaires (directement hérités du matériau parental), contient une fraction variable d'ETM, d'origine lithologique, inclus au sein des minéraux lors de leur formation. Dans ce cas, leur présence ne sera véritablement perceptible qu'au fur et à mesure de la dislocation des réseaux lors de la dégradation de la roche-mère.

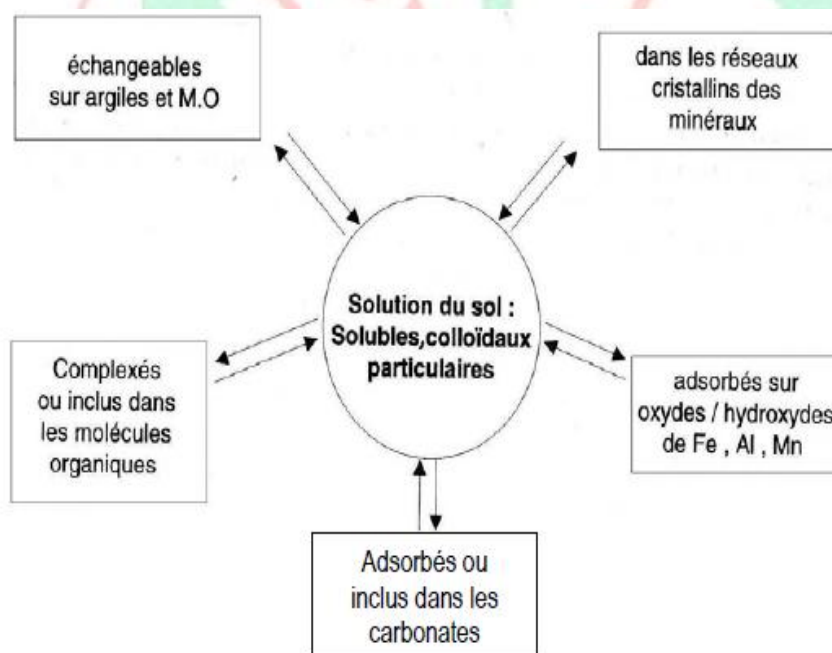


Figure 3 : Différentes formes et localisations des ETM dans les sols [4]

Certains ETM peuvent également être adsorbés par les minéraux présents dans le sol et diffuser vers l'intérieur du cristal afin de rejoindre des cavités au sein du réseau cristallin (complexe de sphère interne). Il s'agit alors d'un phénomène d'absorption et l'extraction de ces éléments métalliques des réseaux silicatés ne se fera que progressivement sous l'influence des facteurs physico-chimiques de dégradation [12]. D'autre part, en ce qui concerne les hydroxydes de fer, certains éléments tels que Ni, Cu, Zn et Mo, ont la capacité de se substituer à Fe dans le réseau cristallin lors de sa formation, par un phénomène de co-précipitation [13,14].

Dans le cas de minéraux secondaires, la plupart des ETM sont en mesure de se substituer aux éléments majeurs constitutifs des argiles et sont donc emprisonnés au sein même du réseau cristallin de ces silicates. Goldschmidt a établi qu'un ion quelconque pouvait être remplacé, pour un minéral donné, par un ion de même taille, sans que cela entraîne une modification notable du réseau cristallin et donc du type minéralogique (Tableau 1). La substitution est seulement possible si le rayon de l'ETM ne diffère pas de plus de 15% à 30% de celui de l'élément majeur et si la charge ne diffère pas de plus d'une unité. Elle est d'autant plus facilitée que l'ion sera petit et fortement chargé [15].

Tableau 1 : Eléments soumis à des substitutions par camouflage, définies par les règles de Goldschmidt

Elément majeurs	Elément camouflés	
	Charge identique	Charge différente
K ⁺	Rb ⁺ , Cs ⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺
Na ⁺		Ca ²⁺
Ca ²⁺	Sr ²⁺ , Mn ²⁺	Na ²⁺
Mg ²⁺	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Li ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , V ³⁺
Al ³⁺	B ³⁺ , Ca ²⁺ , Mn ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , V ³⁺	Si ⁴⁺
Si ⁴⁺	Ge ⁴⁺ , Ti ⁴⁺	Al ³⁺
Pb ⁵⁺	V ⁵⁺ , As ⁵⁺	Si ⁴⁺
OH ⁻	F ⁻	O ²⁻

Ces règles ont donné lieu à la définition de trois types de substitutions, basées sur le rapport de valence entre l'ETM et l'élément majeur qu'il remplace [16]:

- Le camouflage a lieu lorsque l'ETM remplace un élément majeur avec une force de liaison identique (même charge et rayon atomique proche) par exemple : Rb⁺ se substitue à K⁺ dans les micas et les feldspaths, Ge⁴⁺ se substitue à Si⁴⁺ dans les silicates.
- La capture a lieu lorsque l'ETM possède une force de liaison supérieure à celle de l'élément majeur (rayon ionique proche et charge supérieure, ou même charge et rayon inférieur). Ainsi on pourra trouver Pb²⁺ se substituant à K⁺ dans les silicates potassiques et Bi³⁺ à Ca²⁺ dans les silicates calciques.

- L'admission a lieu lorsque l'ETM possède une force de liaison inférieure à celle de l'élément majeur (même charge et rayon atomique supérieur, ou même rayon et charge inférieure).

Phases hydroxylées

Les oxydes et les hydroxydes constituent des solides ioniques, car les éléments chimiques qui les constituent sont à l'état ionique. La configuration électronique de ces éléments chimiques est indépendante de la nature des ions voisins et de celle du minéral [17]. La nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces de ces minéraux dépendent d'une part des caractéristiques propres aux minéraux, et d'autre part des conditions physico-chimiques à l'interface solide/liquide.

Les charges électriques inhérentes au minéral sont dues à la présence de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Ces substitutions entraînent, dans le réseau, un déficit en charges électriques positives qui sont équilibrées par des charges électriques négatives portées par les surfaces. Les charges dépendent des caractéristiques physico-chimiques du milieu proviennent de l'ionisation des groupes OH des surfaces (charge protonique). Le nombre de fonctions ionisées varie principalement avec la force ionique et le pH de la solution avoisinante. Ces groupes OH se trouvent sur les surfaces des oxydes et des hydroxydes et sur les bords des feuillets des minéraux argileux. Les ETM, chargés positivement sous forme ionique ou complexée vont pouvoir être fixés à la surface des phases hydroxylées.

Les oxydes de fer sont en mesure de fixer de nombreux éléments traces. Sparks, D. (1995) a recensé les séquences de sélectivité des cations métalliques divalents pour différentes formes de fer : le cuivre, le zinc et le plomb sont parmi les éléments qui ont la plus grande affinité pour le fer, et cela quelle que soit la forme de fer considérée (Tableau 2) [13].

Tableau 2 : Affinité de différents ETM pour les oxydes et hydroxydes de Fe [13]

Séquence	Oxydes de Fe
Pb>Zn>Cd	Fe
Zn>Cd>Hg>	Fe
Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Fe
Cu>Zn>Co>Mn	Fe
Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Goethite
Cu>Zn>Ni>Mn	Magnétite

Carbonates

Les carbonates sont représentés de façon très variable dans les sols. Leur présence est gouvernée par la nature du matériau parental, les plus riches en CaCO_3 étant d'origine principalement sédimentaire. Leur dissolution est rapide, et la présence de carbonates actifs (ou réactifs) maintient le pH du sol à une valeur élevée, provoquant (pour une majorité d'éléments) un accroissement de la complexation des ETM sur les phases particulières.

A l'état natif, les carbonates peuvent contenir des quantités variables d'ETM, en fonction de leur origine, mais Cd, Sb, Cu et Ni sont souvent associés aux fractions carbonatées. Il est fréquent que des carbonates précipitent dans les sols sous forme d'horizon d'accumulation, de pseudomycélium ou de concrétions [18], entraînant la coprécipitation d'ETM associés.

Macromolécules organiques et complexe argilo-humique

Le complexe argilo-humique est une association de minéraux argileux et de macromolécules organiques ayant des propriétés fortes de stabilisation des particules du sol. Ce complexe possède des propriétés physico-chimiques des surfaces particulières qui lui confère un pouvoir adsorbant important, permettant de retenir des cations sous forme échangeable. La capacité d'échange cationique (CEC) varie avec le type d'argile et de matière organique constituant le complexe argilo-humique.

L'adsorption des ions métalliques à la surface des complexes argilo-humiques est réalisée par le biais d'interactions électrostatiques. La stabilité de ces liaisons dépend notamment de la charge électrique et de la taille de l'ion mis en jeu [19].

Même en dehors du complexe argilo-humique, les macromolécules organiques présentent généralement une affinité forte pour les ETM, du fait de leurs charges négatives en surface. Les complexes organométalliques modifient les propriétés des ETM notamment en ce qui concerne le transport et la biodisponibilité. Ainsi, la mobilité d'un ETM peut augmenter considérablement dans le cas où il est associé à une molécule organique, ce qui peut conduire à un lessivage accru au sein du profil [20], ou à une modification de sa toxicité.

Solutions du sol

La part des ETM présents en solution ne représente qu'une fraction faible de la quantité totale. Les solutions du sol tiennent un rôle fondamental dans la distribution des ETM car la plupart des réactions mises en jeu dans les processus pédologiques se produisent en phase aqueuse. De plus, la part d'ETM présents dans les solutions du sol est considérée comme la plus facilement biodisponible, et doit donc être quantifiée et surveillée.

En solution, les éléments traces métalliques sont présents sous formes de cations, d'hydroxydes ou d'oxyanions selon le rayon ionique, leur charge et leur électronégativité [12]. Les ions se trouvant en solution aqueuse sont toujours entourés par des molécules d'eau, le plus fréquemment de quatre à six molécules en ce qui concernent les cations. L'intensité de liaison entre l'ion métallique et les molécules d'eau dépend aussi de la charge et du rayon de l'ion.

I.2.2.B - Spéciation des ETM dans les sols

L'affinité des ETM pour les différentes phases du sol dépend en partie de leurs caractéristiques intrinsèques (masse, charge, rayon atomique). Ainsi une affinité particulière pour certaines phases du sol est observée pour chaque ETM, et reportée dans le Tableau 3. Les formes chimiques communes des ETM renseignent sur leur toxicité et leur disponibilité potentielle.

Tableau 3 : Forme chimique dans les sols des différents ETM étudiés, distinction entre forme adsorbée et dissoute, et composant du sol principalement associé.

Elément	Forme chimique dans le sol	Forme chimique dans la solution de sol	Principales phases porteuses
Antimoine			Oxydes Fe, matière organique, carbonates
Arsenic	As V si milieu oxydant ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$). As III si milieu réducteur (HAsO_2 , AsSO_2^-)		
Cadmium	Cd^{2+} , CdO^+ , CdCl^+ , CdHCO_3^+ , CdO , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$, CdS , CdCl_2	Cd^{2+} ou d'acides fulviques	CEC, Carbonates
Chrome	Cr(III) oxyde de Cr Cr(VI) HCrO_4^- , CrO_4^{2-}		Hydroxydes métalliques, composés organiques, stable seulement si pH élevé et peu de MO (effet réducteur)
Cobalt			Oxydes Mn et Fe
cuivre	Cu^{2+} , CuCO_3	Cu^{2+} si pH bas (<4-5), complexé aux acides fulviques solubles si pH>8	Matière organique, hydroxydes et carbonates

Molybdène		MoO_4^{2-}	Argiles, oxydes de Al et Fe
Nickel	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , NiCO_3 .		Matière organique et carbonates
plomb	Pb^{2+} , PbHCO_3^+ , PbOH^+ , PbS , PbSO_4 , Pb(OH)_2 , PbO , $\text{Pb(PO}_4)_2$		Oxydes Fe et Al, Matière organique, Argiles
Sélénium			Oxydes Fe
Vanadium			
Zinc	Zn^{2+} , ZnSO_4 , ZnHCO_3 , ZnFe_2O_4 , ZnSiO_4 , $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$	Chélates de composés organique solubles ou Zn^{2+}	Matière organique, argiles, oxydes de Fe

I.2.2.C - Principaux paramètres influençant la spéciation des ETM

Les différents ETM présentent des affinités variables pour les particules solides, et par opposition pour la solution du sol. La propension d'un cation métallique pour la phase aqueuse est traduite par son caractère labile, qui va généralement de pair avec une mobilité importante au sein du profil de sol et une toxicité élevée. Cependant, les conditions physicochimiques du sol peuvent accroître comme réduire la labilité des ETM. Celles-ci sont caractérisées par un nombre limité de variables, généralement qualifiées de paramètres pédologiques.

Acidité et pH

Le pH des sols est l'une des propriétés essentielles déterminant le comportement des éléments chimiques (Tableau 4). Il tient un rôle majeur dans la mobilité des ETM, notamment dans leur mise en solution et leur mobilité à travers le solum. La diminution du pH de la solution du sol est accompagnée par un accroissement du nombre de protons dans la solution, qui entrent en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur la CEC et provoquent finalement leur libération dans la phase aqueuse [17,21-23].

Etat d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction (Eh) déterminent le comportement des éléments chimiques à plusieurs valences (Fe, Mn, Cr, S, N). Elles mesurent l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. L'Eh des sols varie souvent avec les conditions d'hydromorphie, principalement dans les zones de battement de nappes. Elle influence la capacité d'un ETM à se fixer sur une phase réceptrice en modifiant le degré d'oxydation de l'élément, ou celui de la phase. Une modification du produit de solubilité de cette association potentielle peut de ce fait intervenir, en la privilégiant ou en la défavorisant.

Tableau 4 : Effet du pH et du potentiel redox sur la mobilité ETM du sol [24]

Mobilité relative	pH		Potentiel redox	
	<i>Neutre-alkalin</i>	<i>Acide</i>	<i>Oxydant</i>	<i>Réducteur</i>
Très haute	Se,Mo	B.	B.	-
haute	As.	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn	Mo,So	-
Moyenne	Mn.	Cu, Al, Pb, Cr.	Cu,Co,Hg,Ni,Zn,Cd.	Mn.
Basse	Pn, Fe, Zn,Cd,Tl .	Fe(III), Tl.	Pb, Tl.	Fe, Zn, Co , Ni, Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co.	Mo, Se, As.	Al, Cr, Fe, Mn.	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb.

Force ionique :

La solution du sol se compose d'eau, des substances minérales dissoutes constituées essentiellement de divers anions (nitrates, bicarbonates, chlorure, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), et de matières organiques dissoutes dont la composition est similaire à celle des acides humiques et fulviques [25].

La présence de matières organiques dissoutes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration (totale) en un cation augmente avec la formation de complexes organométallique [26].

La force ionique est déterminée par la teneur en sels solubles de la solution du sol. Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible.

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sol, en favorisant la formation de complexes d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charge électrique peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément [27,28].

Température et humidité du sol

Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières

organiques, l'élévation de la température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ETM, facilitant ainsi leur absorption par la flore.

Facteurs microbiologiques

Les micro-organismes présents dans le sol se différencient par leur très grande diversité métabolique [29-31].

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments traces minéraux dans le sol par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leur précipitation.

Par ailleurs, certains micro-organismes ont la capacité d'utiliser comme donneur ou comme accepteur d'électrons des éléments ou composés métalliques [30,32]. Ils peuvent ainsi catalyser, c'est-à-dire accélérer considérablement, des modifications de la valence et/ ou de la forme chimique des éléments ou composés en question. Les micro-organismes ont alors une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilité. Dans d'autres cas, l'activité microbienne du sol à partir de substrats autres que les polluants considérés est susceptible d'induire des modifications importantes des conditions physicochimiques (pH et Eh notamment) de l'environnement des espèces métalliques [33,34].

La modification de cet environnement et/ou la libération de métabolites organiques ou inorganiques par les micro-organismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des microorganismes du sol [32].

A la fin, dans les sols, les éléments en traces minéraux existent donc sous différentes formes physico-chimiques, du fait d'interactions entre solutés et surfaces réactives minérales, organiques ou biologiques. Ces interactions influencent la spéciation des éléments en traces minéraux, affectant de fait leur mobilité [35]. Ils peuvent ainsi être rencontrés dans les sols sous formes d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, et sous forme adsorbée ou Co-précipitée [35,36]. Ils sont ainsi associés de façon variée aux différents constituants du sol [37].

I.3-Toxicité des éléments traces métalliques (ETM)

L'accumulation des métaux dans les sols a pour conséquence des effets préoccupants sur l'équilibre des écosystèmes et sur leurs populations [26,38].

La toxicité des métaux pour les micro-organismes des sols est principalement due à leur capacité à établir des complexes stables avec les protéines ce qui peut altérer les sites [38]. Certaines activités enzymatiques microbiennes du sol sont particulièrement sensibles à

l'apport de métaux : l'activité nitrogénases des bactéries fixatrices d'azote, les enzymes impliquées dans la biodégradation de composés organiques,... [39].

D'autres effets toxiques des métaux pour les micro-organismes sont également relevés tels que : la création de complexes spécifiques pouvant perturber les fonctions cellulaires, la compétition entre les cations métalliques et les nutriments essentiels sur les sites disponibles de la membrane cellulaire,..... [38,26]

La toxicité de différents éléments en traces métalliques (ETM) pour un même organisme est donc difficile à établir, car elle dépend du type de sol, de la disponibilité de chaque métal, de l'état physiologique des micro-organismes,...[40]

Le degré de tolérances est hiérarchisé : les champignons sont plus tolérants que les bactéries non actinomycètes, ces dernières elles-mêmes plus tolérantes que les actinomycètes. Doleman et al., soulignent qu'en règle générale, les eucaryotes sont plus résistants aux éléments en traces minéraux que les procaryotes [41].

Les différents types d'effets possibles de neuf éléments en traces minéraux sur l'homme et l'animal sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Identification des dangers des éléments traces pour la santé animale et humaine [42]

	Bio-marqueurs	Immuno-toxicité	Cancérogénèse humaine	Cancérogénèse animale	Mutagénèse	Toxicité	Toxicité d'organe
Plomb	Plombémie Pb phanères ALA urinaire Protoporphyrine-Zn sanguine	-	Possible groupe IIB (Pb et inorganique)	Reins, poumons, prostate,cerveau, surrénales	Classtogène	Reproduction Fertilité	Neurotox. (H,A) Néphrotox.(H,A) Hématotox. (H) Tox.cardiovas.(H,A) Ostéotox. (H)
Cadmium	Cadmié-mie Cd urinaire B micro-globuline urinaire	-	Cancérogène* Groupe I (CdII)		Mutagène (CdII) Abber.chromos.	Spermato-génèse (H)	Néphrotox.(H,A) Tox.cardiovas.(A) Ostéotox.(H,A)
Mercure et Méthyle-mercure	Mercururémie Hg phanère Hg urinaire	-	Non cancérogène groupe III (Hg et inorganiques)	Reins, poumons,prostate	Classtogène Abber, chromos. Anti-méliotique	MeHg fertilité Tératogène HgII :anomalies Du développement	Néphrotox.(H,A) Neurotox.(H,A)
Arsenic	As phanère	-	Cancérogène Groupe I	-		-	Neurotox. Lésions cutanées(H) Hématotox. Hépatotox. Tox.cardiovas.(H)
Nickel	Ni plasmatique Ni urinaire	-	Cancérogène* Groupe I	Poumons, Sarcomes rhabdomyosarc. Méningiome, mésothélios	Mutagène Abber.chromos	Embryotox.(A) Tératogène (A)	Néphrotox.(H,A) Tox.respiratoire (H,A) Tox.cutanée

Chrome	Cr sanguin Cr urinaire		Cancérogène* Groupe I (Cr VI)	Bronches (chromate Zn, Ca, Sn)	Clastogène (CrVI) Mutagène (CrVI)	Fertilité (A)	Lésions cutanées(H) Hépatotox. (A)
Zinc	Zincémie Zn leucocytaire Métallothionéine érythrocytaire		Non	Non	Non	Due à la carence en Zn	Neurotox.(H) Cardiotox. (H)
Sélénium	Se sanguin Se phanère		Non, mais effet protecteur	Non	Non	-	Altération des phanères (H,A) Croissance Pathologie de carence (H,A)

(H : homme ; A : Animale.*Seulement pour la voie respiratoire).

Bourrelier et Berthelin soulignent que ces effets toxiques dépendent étroitement de l'espèce considérée, de la voie d'exposition (inhalation, ingestion, pénétration cutanée,...) et des niveaux d'expositions [42]. Il est ainsi distingué une toxicité aiguë (adsorption en forte dose sur un court laps de temps) et une toxicité chronique (adsorption à faible dose sur temps plus long). Il est important de souligner que la teneur ou dose n'est pour les éléments qu'une des caractéristiques de sa toxicité : dans de nombreux cas, il est essentiel de connaître sa spéciation déterminante pour sa mobilité et sa biodisponibilité, C'est le cas par exemple de l'arsenic, beaucoup plus toxique (et plus soluble) sous forme de As(III) que sous la forme de As (V) [43,44].

D'après Bourrelier et Berthelin, quatre éléments se détachent nettement en ce qui concerne les risques pour la santé de certaines tranches de la population : le mercure, le plomb, le cadmium et l'arsenic. D'autre éléments sont souvent étudiés ne présentent des risques pour la santé que dans des situations rares, voire exceptionnelles : c'est le cas du chrome et du nickel, éléments en traces minéraux relativement abondants, ou du sélénium, zinc et cuivre, oligo-éléments indispensables, dont la carence alimentaire présente un risque plus courant que la toxicité par excès [42].

En fin tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces. Les éléments les plus souvent rencontrés comme phytotoxique sont le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc [45]. En raison de la faible exposition humaine par ingestion directe, le nombre d'éléments traces pouvant potentiellement contaminer l'homme est limité. Les

métaux les plus toxiques pour l'homme sont le cadmium, le plomb et le mercure. Le plomb est un neurotoxique, spécialement dangereux pour les enfants, en raison de leur exposition plus fréquente ; contact direct avec les sols, ingestion de poussières de peinture à base de plomb ou de gaz d'échappement [46]. Le plomb n'est pas aussi toxique que le cadmium ou le mercure, et c'est probablement pour cela et pour ses nombreuses propriétés utiles commercialement qu'il est le plus utilisé des trois. En ce sens, le plomb présente un risque préoccupant pour la population.

Le tableau suivant (tableau 6) présente des effets majeurs sur la santé mis en évidence pour les éléments considérés.

Tableau 6 : principaux effets associés aux éléments listés [47].

Elément	Effets
As	Toxique, possible cancérigène.
Cd	Hypertension, dommages sur le foie.
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés.
Hg	Toxicité chronique et aiguë.
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoire, possible cancérigène.
Pb	Toxique.
Se	Essentiel à faibles doses, Toxique à doses élevées.
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs.

I.4. Mécanismes de toxicité

L'exposition à une pollution par les ETM est connue pour provoquer des effets dommageables, à court ou long terme, aux systèmes vivants (écosystèmes terrestres et aquatiques). Cependant, ces effets sont difficilement quantifiables car ils affectent des systèmes présentant des seuils de fragilité variables [48]. La toxicité des ETM affecte plusieurs niveaux d'organisation, s'étendant de la molécule à l'écosystème. Chaque niveau organisationnel est influencé par les perturbations se déroulant au niveau inférieur. L'étude des effets d'un polluant est de plus en plus difficile lorsque l'on se rapproche des niveaux organisationnels supérieurs (Fig. 4).

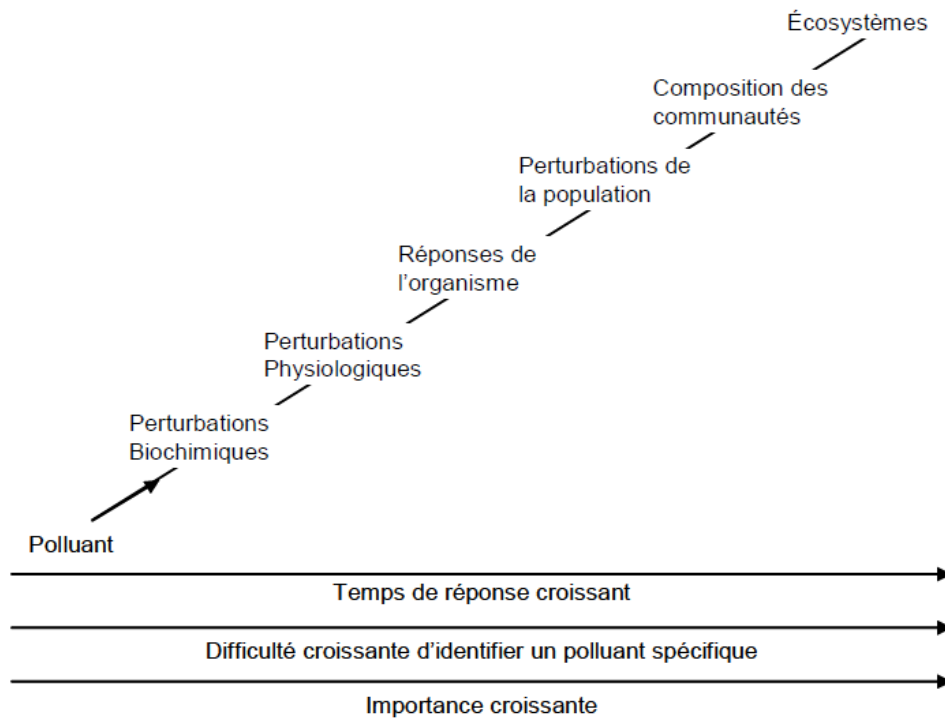


Figure 4 : Représentation schématique des liaisons entre les réponses à différents niveaux Organisationnels [7]

1.5- Les Eléments Traces Métalliques dans les sols agricoles

L'estimation des effets des ETM sur le sol nécessite donc une bonne connaissance de leur disponibilité et de la manière dont ils peuvent affecter les différents niveaux d'organisation des écosystèmes. Pour parvenir à comprendre les potentiels effets néfastes des métaux sur le sol, il apparaît nécessaire de définir à la fois les concentrations présentes dans un environnement non contaminé, et les voies de contaminations potentielles. Le paragraphe suivant détaille ces deux informations pour le cas des sols agricoles.

1.5.1 - Abondance naturelle des ETM dans les sols

L'abondance naturelle des ETM dans les sols est difficile à estimer, car elle varie fortement en fonction du matériau parental et des processus pédogénétiques s'étant succédés. Ainsi, il est difficile de déterminer une valeur naturelle unique pour chaque élément considéré. Cependant, afin de comparer des échantillons provenant de sources éloignées, on peut utiliser des données internationales moyennes comme référence (Tableau 7). Cependant, les variabilités régionales et locales observées dans les concentrations naturelles en ETM ne permettent pas d'utiliser des références internationales pour diagnostiquer un enrichissement/appauvrissement par rapport au fond géochimique. D'autres données, relevées à l'échelle nationale, ont permis d'établir des gammes de concentrations en ETM (Tableau 8)

correspondant à des valeurs courantes dans les sols ordinaires, ou à associer à des anomalies naturelles faibles ou fortes [49].

I.5.2 - Sources naturelles et anthropiques des ETM en contexte Agricole

En contexte agricole, des flux d'ETM d'origine anthropique s'additionnent aux teneurs naturellement présentes dans les sols. Ces apports extérieurs se déposent à la surface des sols et peuvent être classés en fonction de leur origine :

Tableau 7 : Teneur moyenne des éléments dans la croûte continentale supérieure [50]

Elément	Teneur($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Elément	Teneur	Elément	Teneur($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Si	303480	Cr	35	U	2.5
Al	77440	La	32.3	As	2
Fe	30890	Nb	26	Br	1.6
Ca	29450	Nd	25.9	Yb	1.5
K	28650	Li	22	Ta	1.5
Na	25670	Y	20.7	Ge	1.4
Mg	13510	Ni	18.7	Mo	1.4
C	3240	Pb	17	I	1.4
Ti	3117	B	17	W	1.4
S	953	Cu	14.3	Eu	0.95
Ba	668	Ga	14	Ti	0.75
P	665	Co	11.6	Ho	0.62
Cl	640	Th	10.3	Tb	0.5
F	611	Sc	7	Sb	0.31
Mn	527	Pr	6.3	Lu	0.27
Sr	316	Hf	5.8	Bi	0.123
Zr	237	Cs	5.8	Cd	0.102
Rb	110	Sm	4.7	Se	0.083
N	83	Be	3.1	In	0.061
Ce	65.7	Dy	2.9	Hg	0.056
V	53	Gd	2.8	Ag	0.055
Zn	52	Sn	2.5		

Tableau 8 : Concentrations totales ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en éléments traces dans les sols (France) Gammes de valeurs "ordinaires" et d'anomalies naturelles [48]

	Gamme de valeurs couramment observées dans les sols ordinaire	Gamme de valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées	Gamme de valeurs observées dans le cas de fortes anomalies naturelles
As	1.0 à 25.0	30 à 60	60 à 284
Cd	0.05 à 0.45	0.7 à 2	2 à 16
Cr	10 à 90	90 à 150	150 à 3180
Co	2 à 23	23 à 90	105 à 148
Cu	2 à 20	20 à 62	65 à 102
Hg	0.02 à 0.1		
Ni	2 à 60	60 à 130	130 à 2076
Pb	9 à 50	60 à 90	100 à 3000
Se	0.1 à 0.7	0.8 à 2	2 à 4.5
Ti	0.1 à 1.7	2.5 à 4.4	7 à 55
Zn	10 à 100	100 à 250	250 à 3800

Retombées atmosphériques : Elles constituent une source diffuse de pollution, dont l'origine peut être très éloignée du lieu de dépôt. Elles sont constituées d'une part naturelle, issue de l'activité volcanique globale, ou de l'érosion éolienne mais représentant souvent des quantités faibles face aux particules provenant des rejets atmosphériques industriels et de la combustion de matériaux organiques fossiles (transports). Les retombées atmosphériques peuvent enrichir les sols sous forme de dépôts secs ou lors des événements pluvieux.

· **Intrants agricoles :** Les substances apportées au sol dans le cadre de l'activité agricole contiennent toutes des ETM, mais en quantités variables. Les types d'intrants sont présentés ci-après et proviennent d'origines diverses ; néanmoins, il faut retenir que les concentrations les plus faibles sont généralement observées pour les intrants fabriqués par synthèse chimique.

- *Les fertilisants inorganiques* de synthèse (azotés) sont massivement utilisés dans la région et contiennent généralement peu d'ETM, alors que les fertilisants inorganiques provenant de minerais (phosphatés et potassiques) renferment des ETM dont la quantité est souvent importante et varie en fonction du gisement dont ils sont extraits.
- *Les amendements et fertilisants organiques* (fumier, compost, lisier) sont particulièrement riches en Cu et Zn, car ils sont ajoutés à l'alimentation du bétail.
- *Les produits phytosanitaires* contiennent généralement peu d'ETM car ils sont produits par synthèse chimique, à l'exception des sulfates et hydrates de Cu, et du mancozèbe utilisant Cu et Zn comme élément actif.

- *Les amendements calcaires* contiennent peu d'ETM, bien qu'ils soient généralement tirés de gisements naturels. Ils peuvent cependant modifier le comportement des ETM dans les sols en élevant le pH.

Les apports en ETM dans les sols agricoles réalisés en lien avec des activités humaines, doivent être contrôlés, du fait des effets néfastes qu'ils peuvent potentiellement engendrer. La réglementation relative à ces pratiques est cependant peu abondante concernant l'épandage des déchets provenant des activités agricoles, notamment les effluents issus de l'élevage.

I.6-Généralité sur les transferts sol-plantes des éléments-traces :

Les plantes sont exposées de deux façons aux éléments-traces : par les parties aériennes et par les racines. Les éléments-traces peuvent être déposés à la surface des feuilles et des racines (dans ce cas un lavage à l'eau en enlève une partie) ou pénétrer dans la plante. Ils peuvent y pénétrer par les parties aériennes (feuilles, tiges, fruits), à partir de particules en suspension dans l'air, de composés gazeux (notamment pour le Hg et le Se) ou de composés dissous dans l'eau de pluie ou d'irrigation. Ils peuvent pénétrer par les racines à partir du sol. Une fois prélevés par la plante, les éléments-traces peuvent être piégés et ne pas circuler dans la plante, ou alors être transportés du lieu de l'absorption vers un autre organe végétal [51].

Dans les zones de forte pollution atmosphérique, comme à proximité d'une industrie de fabrication d'alliages de métaux ou à côté d'une autoroute, les retombées atmosphériques de métaux sur les parties aériennes des plantes, par les pluies ou par les poussières (projections de terre polluée ou poussières émanant des industries), sont importantes. Dans ce cas, la contamination des feuilles, tiges et fruits est élevée. Une partie de cette contamination peut être enlevée par simple lavage à l'eau, ce qui montre qu'elle reste à la surface des parties aériennes en un dépôt superficiel. Une autre partie reste piégée dans les feuilles par exemple. Il est vraisemblable qu'une troisième partie des éléments-traces peut être transportée dans la plante, mais son importance est controversée [51].

Dans les zones de faible pollution, les avis des scientifiques divergent sur l'importance de l'entrée d'éléments-traces par les parties aériennes. Les plantes supérieures prélèvent les éléments-traces de l'eau ou de l'air *via* leurs parties aériennes et les éléments-traces du sol *via* leurs racines. De plus, les tissus des plantes peuvent relâcher les éléments-traces dans le sol et les feuilles peuvent le faire dans l'air (les éléments-traces sont alors sous forme gazeuse).

Ainsi, l'accumulation des éléments-traces dans les plantes dépend à la fois du prélèvement dans les tissus et du relâchage dans le milieu environnement [51].

I.6-1. Pénétration des éléments-traces par les parties aériennes

Les éléments-traces entrent dans la composition des matériaux minéraux et organo-minéraux qui composent les fines poussières présentes dans l'air, lesquelles se déposent sur les feuilles, les tiges et les fruits.

La contamination par voie aérienne est généralement faible, sauf lorsque les retombées atmosphériques sont importantes : dans certains lieux comme les zones industrielles ou pour certains éléments comme le Pb, à cause des résidus de combustion de l'essence plombée.

Les éléments-traces essentiels, ainsi que les non-essentiels, peuvent être prélevés par les feuilles. Sous forme gazeuse (ex. Se, As, Hg) (pouvant, entre autres, émaner du sol), ils rentrent dans les feuilles à travers les stomates ; sous forme d'ions, ils rentrent surtout à travers les cuticules des feuilles (Fig. 5)[52].

Une partie des retombées atmosphériques, solubilisée par l'eau de pluie ou d'irrigation, peut traverser la cuticule des feuilles et des fruits. Constituée d'un réseau imprègne de cires (Fig. 5), la cuticule recouvre les organes aériens des plantes et n'existe pas sur les racines [53]. Elle fonctionne comme un faible échangeur de cations. Un gradient de la plus basse à la plus forte densité de charge se met en place à partir de la surface externe vers les parois des cellules, la pénétration des ions à travers la cuticule s'en trouvant favorisée le long de ce gradient [52]. La perméabilité de la cuticule est ainsi supérieure pour les cations par rapport aux anions. Le passage des cations est inversement proportionnel à la taille du cation hydrate [52]. La perméabilité de la cuticule est plus élevée au niveau des cellules stomatiques [53]. La majeure partie du Cd ou du Pb ainsi prélevée par la plante est stockée dans la cuticule et les parois cellulaires, sous forme insoluble et ne migre pas dans le végétal [54].

Plusieurs paramètres ont une influence sur le prélèvement foliaire des éléments-traces :

- Le prélèvement des ions métalliques peut être favorisé par une forte densité des stomates [52].
- Les dépôts humides seraient moins contaminants que les dépôts secs [55].
- Une humidité relativement haute accentue le prélèvement des métaux à travers la cuticule, cette dernière étant alors la plus ouverte et la plus gonflée. Au contraire, lorsque l'humidité relative est faible, la cuticule se contracte et les dépôts de lipides epicuticulaires (cires) sont comprimés, gênant ainsi le passage des métaux hydrosolubles [53].
- Une humidité excessivement basse cause également des précipitations immobiles des métaux à la surface des feuilles [53].

- Les éléments-traces sont absorbés par les feuilles à des degrés divers, selon les espèces métalliques impliquées. Par exemple, le Cd, le Zn et le Cu pénètrent plus facilement dans la feuille que le Pb qui est surtout adsorbé aux lipides epicuticulaires à la surface [53].
- Le taux de prélèvement dépend aussi des espèces végétales considérées, qui présentent différentes cuticules avec des compositions diverses de lipides epicuticulaires et intracuticulaires et donc des perméabilités différentes. Par exemple, le Cd est plus prélevé par les feuilles de pois que par celles de betteraves sucrières [53].
- Les stress environnementaux affectent également la perméabilité et donc le prélèvement des métaux par les feuilles. Un pH bas, par exemple, diminue le prélèvement de Cd par les feuilles [53]. Les effets toxiques des éléments-traces sur la plante peuvent aussi influencer le prélèvement des métaux par les feuilles. Le Cd prélevé par les racines affecte par exemple la formation de la cuticule, induisant une augmentation de la perméabilité et une diminution du prélèvement de Cd par les feuilles [53].

Le passage des éléments-traces par voie foliaire est encore mal connu et son importance est controversée.

En effet, comme les contributions atmosphériques en éléments-traces ne sont presque jamais mesurées dans la plupart des expérimentations, il n'est pas possible de déterminer si les teneurs en éléments-traces dans les plantes ne reflètent que ce qui provient du sol ou si une part provient de dépôts atmosphériques. On peut toutefois avancer que [55]:

- la contamination des feuilles est surtout due aux dépôts de surface qui peuvent être partiellement enlevés par lavage ;
- malgré tout, il a été montré (surtout pour Pb et Cd) que, même dans les zones rurales, les dépôts atmosphériques peuvent contribuer de manière significative à la concentration en éléments-traces des tissus internes des plantes.

En effet :

- Zwickert (1992) rapporte que la voie atmosphérique représenterait entre 40 et 97 % de l'origine du Pb présent dans la racine de carotte [56].
- Harrison & Johnston (1987) ont estimé dans les zones rurales que 10 % à plus de 60 % du Pb et du Cd (chez plusieurs espèces de plantes) peuvent être attribués aux dépôts atmosphériques, ces pourcentages variant avec la taille des particules, la solubilité des métaux de ces particules, le temps, les conditions environnementales et les caractéristiques de la surface des plantes [56].
- Harrison & Chirgawi (1989a) montrent, en cultivant des légumes dans des chambres de culture dont l'air est purifié ou non (air ambiant), que le transfert *via* les feuilles est potentiellement aussi important que celui *via* les racines pour Cd, Cr, Ni et Pb (qui sont

transférés aux autres organes des plantes). Ces mêmes auteurs ont obtenu des résultats similaires (1989b) lors d'expérimentations, sur trois sites (avec des concentrations en éléments-traces atmosphériques différentes) et pendant 3 ans, visant à évaluer la quantité d'éléments-traces d'origine atmosphériques dans des plantes cultivées dans des conditions de terrain normales [56].

Le Cu, le Cd et le Zn pénètrent plus à l'intérieur de la feuille que le Pb [57]. Pour les éléments autres que le Pb, les avis sont partagés sur l'importance de la voie foliaire. Certains pensent que c'est négligeable pour les végétaux lavés [54], d'autres que c'est parfois plus important que la voie racinaire (14-65 % pour le Cd selon Singh, 1991) [58]. Cependant, les engrais foliaires au Cu, Zn et Mo sont efficaces, signe que l'absorption foliaire existe et peut être importante si l'on ajoute des additifs favorisant l'entrée des éléments dans la feuille.

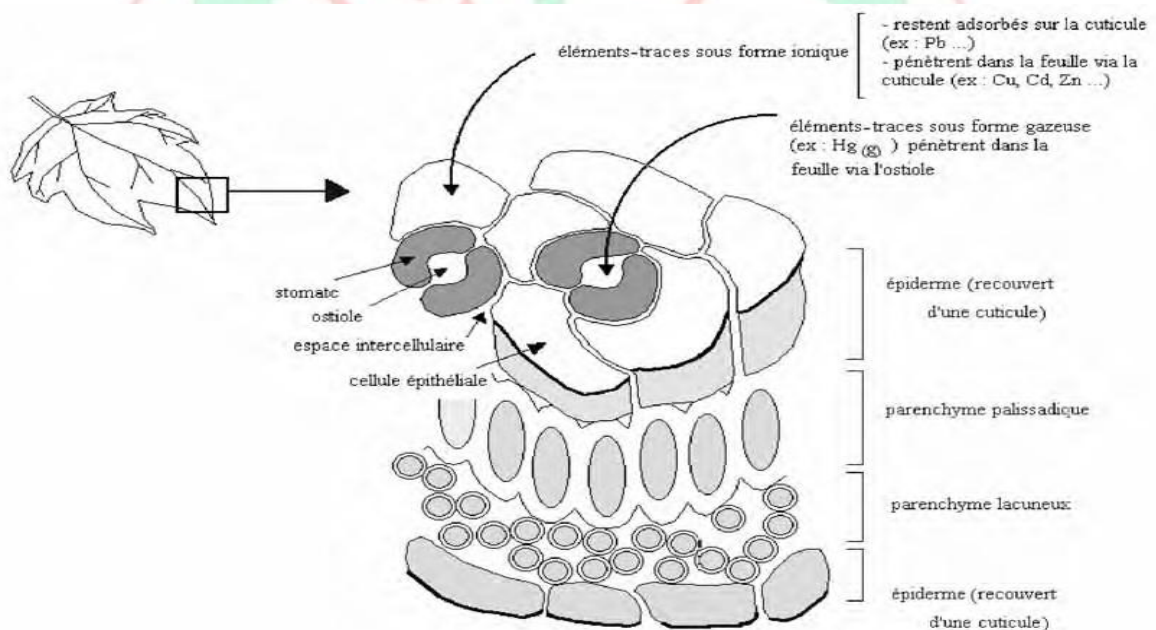


Figure 5 : Coupe transversale d'une feuille schématisée montrant les voies de pénétration des éléments-traces [55] [62].

I.6.2- Prélèvement des éléments-traces par les racines

La disponibilité des éléments-traces est dépendante du temps, de la plante, de la biomasse et des autres composantes du sol. Seule une petite fraction de la teneur totale en cet élément dans le sol est disponible pour les racines des plantes et cette fraction montre généralement une variabilité spatio-temporelle bien plus importante que la concentration en élément total. La phase liquide est essentielle pour que les ions puissent se déplacer vers la surface des racines ; la fraction d'élément dans la solution est celle disponible.

Quand on compare les concentrations en élément dans les plantes à celles dans la solution du sol, ces dernières sont plus basses de 1 à 3 ordres de grandeur [56]. Les

mécanismes d'absorption des éléments-traces par les racines de plantes sont encore mal compris, mais il apparaît que la plupart des prélèvements d'éléments-traces par les plantes impliquent seulement des espèces ioniques libres. Une exception est constituée par les siderophores aminoacides, produits par des bactéries et des champignons et qui ont une forte propension à fixer les ions de Fe et de Cu [56].

1.6.3- Mécanismes de prélèvement des éléments-traces

1.6.3.1- « Offre » du sol en éléments-traces

Lorsque l'élément est dissous dans la solution du sol, il n'a aucune liaison chimique avec la phase solide du sol. Les concentrations en éléments-traces de la solution sont toujours extrêmement faibles, par exemple $1-8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (Cu), $2-8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (Mo) ou $3 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (Zn) [59].

Différentes formes chimiques coexistent dans la solution du sol :

- des cations libres (exemple : Zn^{2+} , CdCl^+ , Cd^{2+}) ;
- des anions libres (exemple : As_2O^{2-} , SeO_4^{2-}) ;
- des complexes minéraux neutres (exemple : CuCO_3 , CdSO_4) ;
- des complexes organo-métalliques solubles (avec des acides fulviques, des acides organiques simples, des acides amines, des acides phénols). L'affinité des éléments avec les acides fulviques est par ordre décroissant : Cu, puis Ni et enfin Zn [60] ;
- des formes méthyles, c'est-à-dire contenant CH_3 , pour As, Se et Hg (exemple : $(\text{CH}_3)_2\text{As(III)H}$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{Se(II)}$). Ces formes sont généralement volatiles et partent vers l'atmosphère. La plupart des ions métalliques peuvent exister dans la solution du sol avec divers états d'oxydation. Généralement (pH modère et conditions oxydantes), + 1 à + 3 sont les états d'oxydation les plus courants (Tableau 9). On notera toutefois quelques exceptions, telles que Mo^{6+} et V^{4+} [52].

Tableau 9 : Spéciation chimique de quelques métaux dans la solution du sol.

Métal	Sol	Additionnel dans	
		Sol acide	Sol alcalin
Cd (III)	Cd^{2+} CdSO_4 CdCl^+		CdHCO_3^+

Cr(III)		CrOH^{2+}	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Cu (III)	Cu-org	Cu^{2+}	CuCO_3 $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_4$
Mo(VI)	HMoO_4^-	H_2MoO_4	MoO_4^{2-}
Mn(II)	Mn^{2+} MnSO_4	Mn-org	MnCO_3 MnHCO_3^+ $\text{MnB}(\text{OH})_4^+$
Ni(II)	Ni^{2+} NiHCO_3^+	NiSO_4 Ni-org	NiCO_3 $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$
Pb(II)	Pb-org PbHCO_3^+	Pb^{2+} PbSO_4	PbCO_3 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
Zn (II)	Zn^{2+} ZnSO_4 Zn-org		ZnHCO_3^+ ZnCO_3 $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$

Toutes ces formes chimiques solubles ne sont pas disponibles pour les plantes avec la même intensité. Par exemple, les complexes organiques solubles de Cd sont moins prélevables par les racines que les ions Cd libres. Sous forme solide, l'élément entre dans la constitution de la phase solide du sol. Il peut être :

- Lie faiblement au sol par des liaisons électrostatiques, c'est-à-dire une attraction entre des charges positives et négatives, comme lorsque les éléments-traces sont adsorbés sur le complexe d'échange argilo-humique ou sur les oxydes. Dans ce cas, on dit aussi que l'élément est sous forme échangeable, c'est-à-dire qu'il peut facilement passer dans la solution du sol, par échange ionique avec un autre cation, et être prélevé par la plante. Ces éléments-traces faiblement liés aux composants du sol peuvent être mesurés au laboratoire par des extractions chimiques sélectives
- Plus ou moins fortement lié au sol par des liaisons de type ionique ou moléculaire, de force variable selon les composés, mais toujours plus fortes que les liaisons électrostatiques. Les éléments-traces entrent dans des combinaisons minérales ou organiques : carbonate de Cd (CdCO_3) aux pH élevés, complexe organique insoluble avec les acides humiques, etc. Une partie de l'élément sous cette forme peut passer en solution lors d'une modification physico-chimique du milieu (exemple : dissolution d'un précipité avec une diminution de pH) ou biochimique (exemples : intervention de micro-organismes, mise en solution par des exsudats racinaires) et être prélevé par la plante. L'affinité des éléments pour les acides humiques est

dans l'ordre décroissant : Cu, Pb, Zn et Ni, Co, Cd [60]. Les métaux ont des affinités différentes pour les autres éléments, ce qui influence la formation des complexes et leur fixation sur différentes macromolécules. Les métaux montrent des aptitudes variables à former des composés stables [52] :

- Ceux qui forment les composés les plus stables sont peu polarisables et présentent une électronégativité basse et une densité de charge importante. On peut citer Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , voire Mn^{2+} . Ils forment des complexes forts avec N, O et F.
- En ce qui concerne ceux qui forment les composés les moins stables, on peut citer Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , voire Cd^{2+} . Ils forment des complexes forts avec P, S, Cl, Br. et I.
- Les éléments-traces ayant des comportements intermédiaires sont Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , voire Mn^{2+} et Cd^{2+} . Alors qu'il existe différentes spéciations inorganiques des éléments-traces, certains d'entre eux forment aussi des complexes organométalliques (Hg et Pb). L'Hg peut se trouver à l'état de R-Hg^+ et $\text{R}_2\text{-Hg}$, où $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3CH_2 , C_6H_5 ; il est retenu par les sols principalement dans des complexes organiques peu mobiles [52] et peut également se retrouver sous forme gazeuse.

Dans les sols, certains éléments-traces sont plus mobiles que d'autres (Cd et Zn), tandis que d'autres sont immobiles (Cu et Pb) (Tableau 10) et forment facilement des complexes organiques avec les acides fulviques [52]. La répartition des éléments-traces entre la phase solide et la phase liquide change constamment puisque les éléments se dissolvent/précipitent, se désorbent/s'adsorbent, se complexent/décomplexent, la plante en prélève, l'humidité du sol se modifie, etc [61]. La répartition entre les phases liquide et solide est étroitement dépendante du temps (Fig 6).

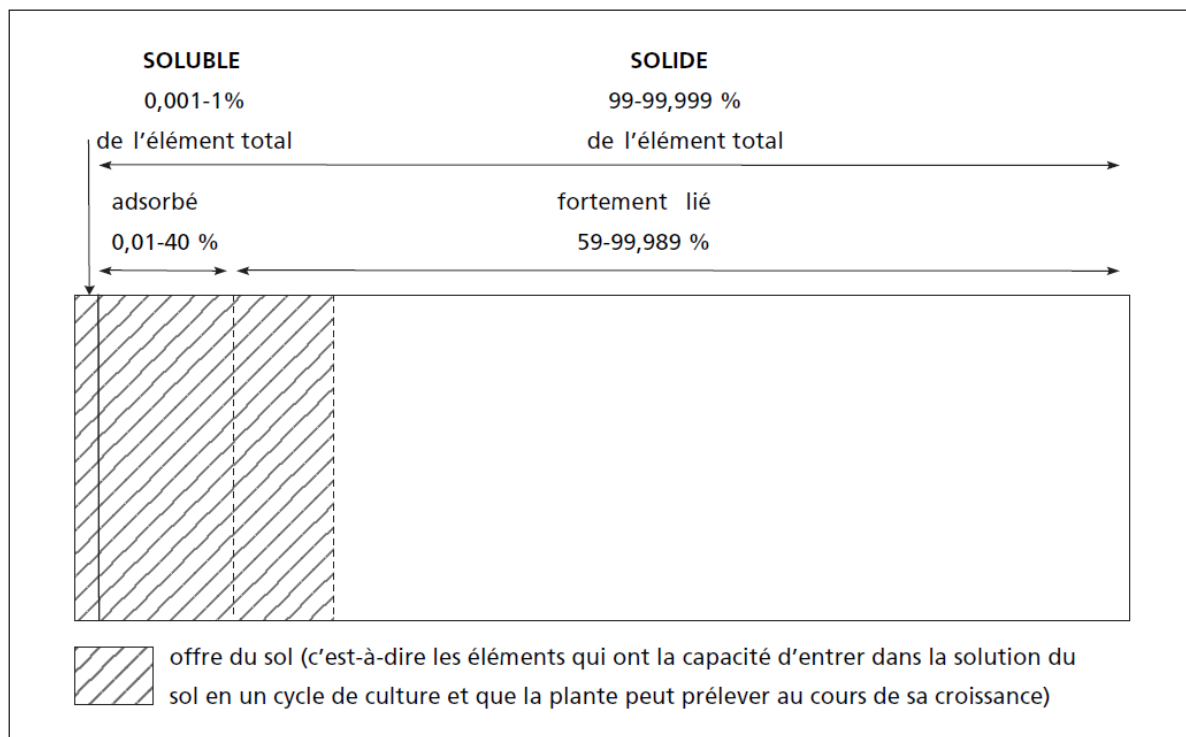


Figure 6 : Répartition des éléments-traces dans les différentes phases du sol à un instant t.

1.6.3.2. Transport des éléments-traces vers la rhizosphère

Les éléments en solution sont transférés vers la rhizosphère par deux processus, la diffusion et le flux de masse (Fig 7).

■ Diffusion (transfert passif)

La plante, en prélevant un élément, conduit à une diminution de la concentration de cet élément dans la solution du sol proche de la racine, donc à la création d'une différence de concentration entre la rhizosphère et le sol plus lointain. L'élément va se déplacer spontanément vers la racine, c'est-à-dire vers la zone où la concentration est plus faible. Ce transport s'exerce sur de petites distances (0,1-15 mm).

C'est le principal processus pour les éléments-traces, sauf lorsque la concentration de la solution du sol est élevée, comme c'est le cas en sols pollués sur des sites industriels [62,63].

■ Flux de masse (convection ou advection)

La plante a de gros besoins en eau et absorbe les solutés en même temps que l'eau. Le prélèvement de l'eau produit une différence de potentiel hydrique entre la rhizosphère et le sol plus lointain, conduisant à des mouvements d'eau, accompagnés des éléments solubles, du sol vers la racine. Ce transport des éléments s'effectue sur de plus longues distances que la diffusion (quelques cm).

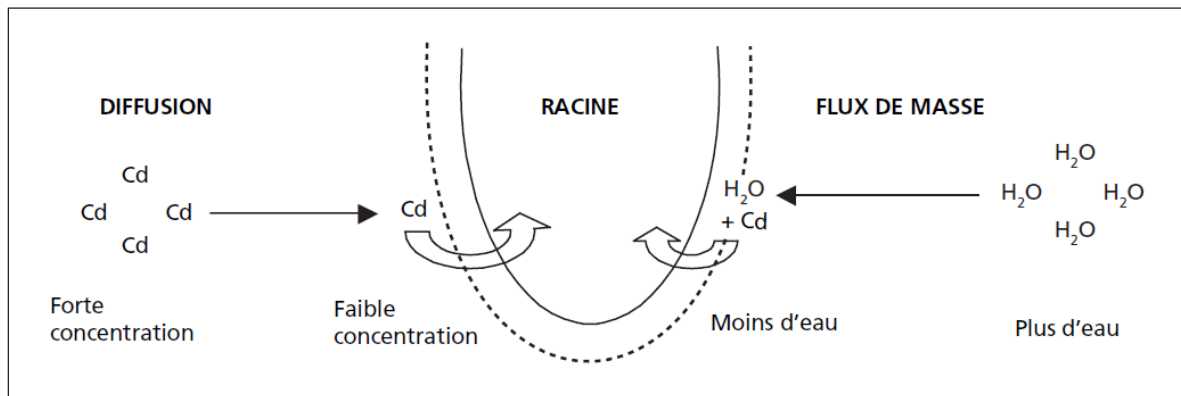


Figure7 : Transport des éléments-traces vers la racine, par diffusion et par flux de masse (exemple du Cd).

I.6.3.3. Prélèvement des éléments-traces par la racine

La membrane plasmique est une barrière aux mouvements passifs des ions et sépare l'intérieur de la cellule (cytoplasme, vacuoles et noyau) du milieu extérieur. Son rôle est de concentrer les éléments nutritifs et, de manière incomplète, d'exclure les éléments toxiques. Comme certains métaux sont essentiels, le prélèvement de ceux-ci doit, *au minimum*, être régulé.

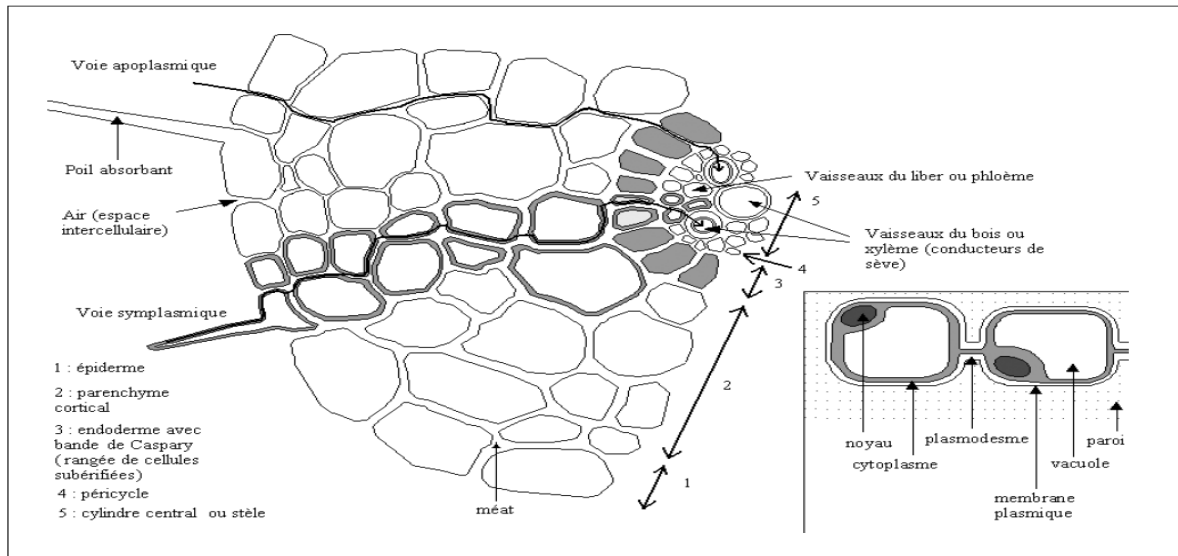
Le cytoplasme des cellules accolées les unes aux autres communique par des plasmodesmes, véritables « tunnels » de membrane plasmique (Fig 8).

Les éléments-traces sont prélevés sous des formes cationiques, sauf le Mo qui l'est sous forme d'anion (molybdate). Ils sont d'abord véhiculés dans l'apoplaste des racines, puis [52] :

- une partie est transportée plus loin à l'intérieur des cellules,
- une partie est transportée plus loin dans l'apoplaste,
- une partie se fixe aux substances des parois cellulaires.

La façon dont la quantité totale d'éléments-traces prélevés est distribuée entre ces 3 compartiments dépend de l'élément-trace et du génotype de la plante [52].

Les éléments-traces peuvent circuler dans la racine de deux façons, par la voie symplasmique et par la voie apoplastique [62].



(d'après Bargagli, 1998, modifié)

Figure 8 : Coupe transversale d'une racine montrant le transport des éléments-traces d'une cellule à l'autre dans le végétal, par voie symplasmique et par voie apoplasmi que.

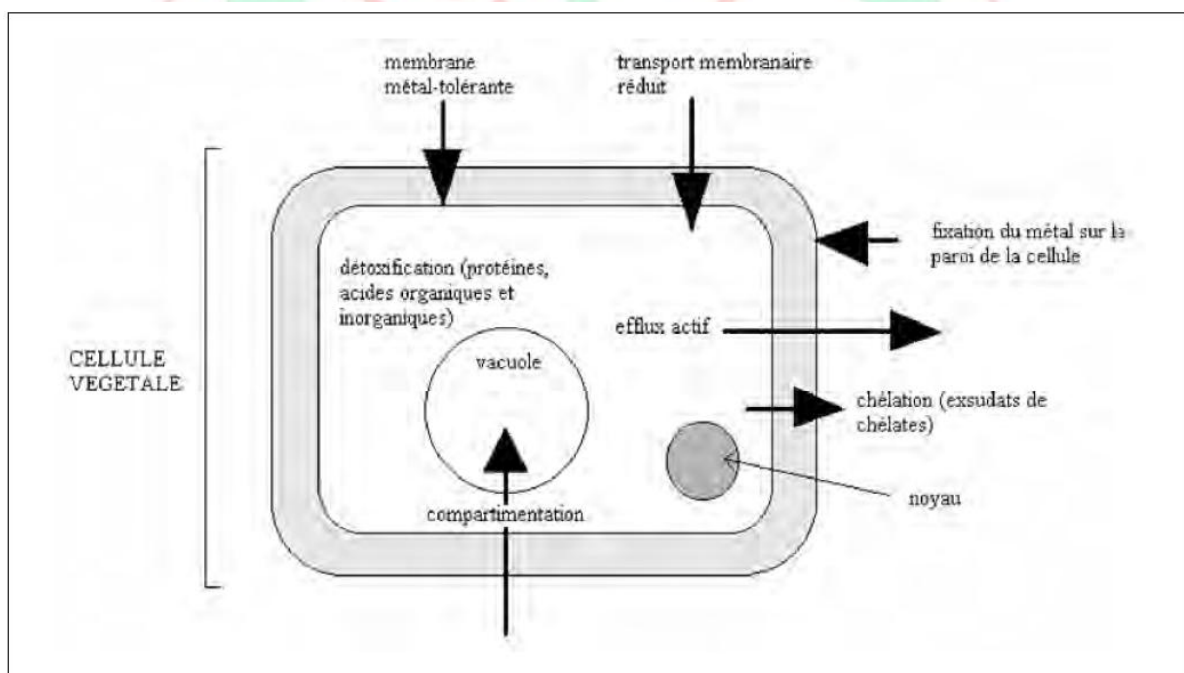
■ Voie symplasmique (intérieur de la cellule)

Le symplasma est défini comme ce qui se trouve à l'intérieur de la membrane plasmique. Les métaux traversent la paroi, puis la membrane plasmique, et se déplacent de cellule en cellule par les plasmodesmes. Il s'agit dans ce cas d'une réelle absorption de l'élément par la cellule végétale, puisqu'il se trouve dans le milieu intérieur de la cellule. L'absorption se fait de trois manières [62].

- La première est une absorption passive, le long d'un gradient électrochimique des ions (spontanément d'un endroit où la solution est chargée plus positivement vers un endroit où elle est chargée moins positivement), et ne requérant pas d'énergie. Ce type de transport existe quand la solution de sol est très chargée en cet élément, ce qui est rare.
- La deuxième est une absorption passive demandant une dépense d'énergie de la part de la cellule, par exemple le fonctionnement d'une pompe à protons, excréant des ions H^+ vers l'extérieur de la cellule quand des cations sont absorbés, et maintenant ainsi le gradient électrochimique (intérieur de la cellule négatif par rapport à la solution de sol extérieure).
- La dernière est une absorption active (contre un gradient électrochimique) avec dépense d'énergie et transporteur impliquant une sélection des ions absorbés. Par exemple, le transport des ions négatifs est actif et couple à une sortie de OH^- (HCO_3^-) [62]. Certains de ces transporteurs, ayant une faible spécificité, seraient capables de véhiculer les ions indésirables [64]. Ainsi, les métaux non essentiels (Cd^{2+} , Tl^+ , etc.) auraient les mêmes sites de prélèvement que les métaux essentiels (Zn^{2+} , K^+ , etc.) [65].

Le prélèvement de certains métaux semble être aussi bien passif, partiellement passif qu'actif [52]. Certains auteurs suggèrent que 30 % du Cd est prélevé de manière passive, tandis que le reste est prélevé de manière active, probablement couple à H^+ -ATPase [52].

La figure 9 illustre quelques mécanismes impliquant dans la tolérance aux métaux des plantes supérieures. Dans les racines, les éléments-traces peuvent être fixés dans les membranes cellulaires et/ou les précipités amorphes de métaux, tels que carbonates ou phosphates, sont retrouvés dans l'espace interfibrillaire de la membrane cellulaire. Certaines espèces végétales peuvent inhiber le transport des ions à travers les membranes ou augmenter les mécanismes d'exclusion. *Silene vulgaris* et *Mimulus guttatus* montrent des capacités de résistance au Cu, dues à des changements structuraux dans la membrane plasmique, tandis que la détoxification par rapport au Zn a lieu à l'intérieur de la cellule [52].



(d'après Bargagli, 1998)

Figure 9 : Quelques mécanismes impliquant dans la tolérance aux métaux des plantes supérieures.

Dans le cytoplasme, les métaux se fixent aux charges négatives dans des macromolécules variées qui sont solubles ou qui font partie des structures cellulaires. Ainsi, les métaux peuvent être accumulés dans le cytoplasme, la quantité de métal accumulé dépendant de l'espèce végétale et du métal [52].

Les plantes peuvent opérer une détoxification cytosolique par rapport au Zn, au Cd et au Pb, en les transportant dans certains compartiments de la cellule telle que les vacuoles, où ils ne peuvent plus interférer avec les processus métaboliques essentiels [52].

Les molécules solubles dans le cytoplasme telles que des acides organiques ou des polypeptides riches en S (comme les phytochelatine) forment des complexes avec les métaux et peuvent également fonctionner comme des « navettes» (transporteurs) pour faciliter le transport des métaux au travers le tonoplaste jusqu'à la vacuole [52] (Fig. 10).

Le malate, souvent présent en grandes concentrations dans les plantes résistantes au Zn, agit probablement comme un transporteur du Zn durant le transport tonoplastique jusqu'à la vacuole. Une fois dans la vacuole, le Zn se lie à des composés tels que le citrate, les phytates ou l'oxalate, tandis que le malate retourne dans le cytoplasme (Fig. 10) [52].

Une détoxification similaire est décrite pour le Cd et le Cu dans des complexes avec des phytochelatine. Le complexe phytochelatine-Cd entre dans la vacuole où il se dissocie, la phytochelatine retournant alors dans le cytoplasme tandis que le Cd peut fixer un acide organique dans la vacuole (Fig. 10). Cette dissociation est probablement due à un pH bas dans la vacuole, et au fait que le complexe phytochelatine-métal ne se forme pas aux pH 3,5-5,0. Ces systèmes de « navettes » sont probablement utilisés pour réguler le besoin et l'homeostasis des éléments indispensables comme le Zn et le Cu, en permettant leur stockage dans la vacuole pour une utilisation future. Comme les complexes ne sont pas uniquement formés avec des éléments essentiels et comme ce mécanisme n'est pas spécifique, ces voies de transport sont également utilisées pour les métaux non essentiels [52].

Quel que soit le mécanisme en jeu, la séquestration du Zn dans les vacuoles des cellules des racines joue un rôle clé chez les espèces tolérantes aux métaux, car comme pour les plantes sensibles, le métal est transporté de manière réduite aux parties aériennes et ainsi, ne peut pas interférer avec les processus métaboliques essentiels tel que la photosynthèse [52].

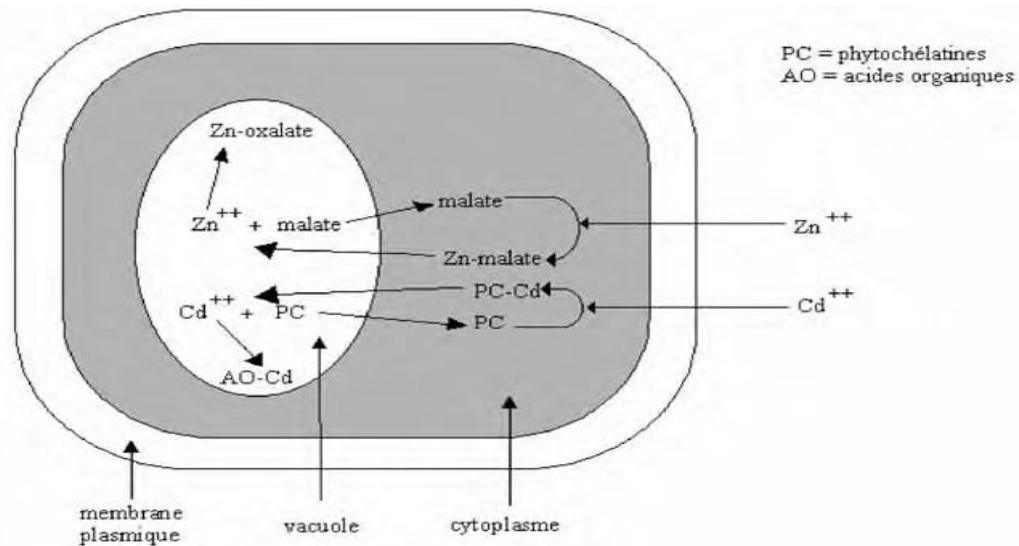


Figure 10 : Transport d'éléments-traces dans la cellule (exemples du Cd et du Zn).

■ Voie apoplasmique (extérieur de la cellule) [52]

L'apoplasme est constitué de la paroi perméable et des espaces entre les cellules. Il représente 10-15 % du volume de la racine. Il ne s'agit pas d'une véritable absorption de l'élément, puisqu'il n'est pas, en réalité, *dans* la cellule végétale. On dit que l'élément est *prélevé* par la plante, mais non *absorbé*.

Ce type de transport est arrêté après 5 à 10 cellules par une rangée de cellules dont la paroi est subérisée, c'est-à-dire recouverte d'une substance lipidique imperméable [66] (**Fig 8**). La suite du transport vers les vaisseaux conducteurs de sève brute, le xylème, se fait donc par l'intérieur des cellules et nécessite donc une absorption réelle. Une fois dans le xylème, les éléments peuvent être transportés vers les parties aériennes de la plante.

La voie apoplasmique n'est pas à négliger. Elle peut être prépondérante pour certains éléments traces chargés positivement qui entrent difficilement dans la cellule ou qui se lient fortement à des composés de la paroi, globalement chargée négativement. On peut définir la notion de capacité d'échange cationique (CEC) de la paroi des cellules végétales. Ceci pourrait expliquer pourquoi certains cations ont tendance à s'accumuler dans les racines : parce qu'ils restent fixés dans les parois des cellules des racines, comme le Pb, le Cu, le Cd, et le Zn [66]. D'une façon générale, les monocotylédones, comme le maïs, ont moins de charges négatives à la surface de leur paroi métalliques (CEC plus faible) que la majorité des dicotylédones, comme le concombre, et donc accumulent moins les métaux à cet endroit [65].

I.6.3.4- Facteurs contrôlant le prélèvement des éléments-traces

Le prélèvement des éléments-traces par les racines est sous l'influence de facteurs liés au sol, à la plante, au climat, et aux interactions entre les éléments eux-mêmes.

Parmi les facteurs liés au sol, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la capacité d'échange cationique sont les plus importants. Leurs effets sur le prélèvement sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Principaux facteurs liés au sol contrôlant le transfert des éléments-traces du sol vers le végétal [67,68].

		Transfert très faible	Transfert faible	Transfert moyen	Transfert élevé	Transfert très élevé
pH	Neutre-alkalin	Cr, Hg, Cu, Ni, Co,	Pb, Zn, Cd, Ti, As			Se, Mo
	acide	Se, Mo,		Cu, Pb, Cr, As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Ti	
Eh	oxydant	Cr	Pb	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd, As	Mo, Se	
	réducteur	Cr, Hg, Cu, Se, Mo, Cd, Pb, As	Zn, Co, Ni			
CEC	élevée	Cu, Ni, Pb	As, Co, Cr, Hg, Ni, Ti, Cd, Mo, Se, Zn			
	faible				As, Co, Cr, Hg, Ti, Ni, Cd, Mo, Se, Zn	Cu, Ni, Pb

La modification de ces facteurs influe notamment sur l'offre du sol en changeant la forme chimique des éléments-traces.

En général, le chaulage diminue le transfert vers les végétaux pour Cd, Cu, Pb, Cr, Co, Zn, Hg, Ni, Tl et As, mais l'augmente pour Mo et Se. Il est recommandé de chauler les sols acides contenant des quantités trop élevées d'éléments-traces disponibles, afin de relever le pH et diminuer le transfert vers les végétaux. Mais cette technique est non sélective et parfois difficile à maîtriser pour l'agriculteur. Par exemple le chaulage visant à diminuer le flux de Cd peut entraîner une carence en Zn ou en Cu ou bien une élévation trop importante du transfert de Mo, avec une toxicité en Mo des fourrages pour les bovins [68]. Pour une même offre du sol, différentes plantes ne prélèvent pas les mêmes quantités d'éléments-traces. Il

existe un effet espèce végétale, avec des espèces qui accumulent certains éléments traces et d'autres qui ne les prélèvent que peu (Tableau 11).

Tableau 11 : Importance de l'accumulation d'éléments-traces chez les végétaux les plus cultivés en France.

Espèce Végétale	Organe	Accumulateur	Moyennement accumulateur	Faiblement accumulateur	Très faiblement accumulateur
Blé tendre	Paille		Cu, Zn	Cd, Pb, Hg, Ti	Cr,
	grain		Cu, Zn, Se		Cd, Pb, Hg, Ti, Cr
Blé dur	Paille				
	grain		Se		
Orge	Paille				
	grain		Se		
Maïs	Tige et feuilles		Cu, Zn	Cd, Ni	Cr, Pb
	grain		Cu, Zn, Se		Cr, Ni, Cd, Pb
Triticale	Paille				Cr
	grain		Se		Cr

Généralement, les légumes-feuilles (tels que épinards et laitues) accumulent plus que les grains de graminées et les légumes-racines, qui eux-mêmes accumulent plus que les fruits et les légumes-fruits. De la même façon, il existe un effet variété (Tableau 12).

Tableau 12 : Influence de la variété sur la concentration en Cu et Zn de pommes de terre françaises.

Variété	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Zn (mg.Kg ⁻¹) MS
Sirtema	0.69	2,40

Ostara	0.79	2.29
Emeraude	0.73	2.7
Binitje	0.88	2.35
Monalisa	0.91	1.94
Estima	0.81	1.66
Samba	0.63	2.13
Naturella	0.89	2.30
charlotte	0.84	2.18
Nicola	0.86	2.30
BF15	0.85	2.50
Belle de Fontenay	0.67	2.46
Francine	0.83	2.22

Dans les sites contaminés par les éléments-traces, il est conseillé de cultiver des plantes qui accumulent peu dans les parties consommées les éléments toxiques présents dans le sol. Enfin, l'âge de la plante et son stade de développement ont une importance. La concentration de la plante en éléments-traces diminue au cours de sa croissance.

Notons qu'offre du sol et demande de la plante ne sont pas totalement indépendantes. En particulier, la plante peut modifier l'offre du sol en changeant, par exsudation métallique de composés divers (protons, molécules organiques complexants par exemple), les conditions physico-chimiques qui régissent la solubilité de l'élément sur la phase solide et sa spéciation dans la solution. Cet effet en retour de la plante sur la disponibilité des éléments-traces est actuellement difficile à quantifier, mais peut être considéré comme relativement faible dans la plupart des cas.

Les éléments-traces doivent être sous une forme disponible pour que les plantes puissent les prélever ou les plantes doivent présenter des mécanismes permettant de rendre les métaux disponibles [52]. Les interactions entre les composants du sol jouent un rôle probablement plus important que les caractéristiques chimiques propres à chaque élément (à quelques exceptions près) dans la détermination du rôle du sol sur le prélèvement des éléments-traces par les plantes. La nature de la roche-mère, la matière organique, la biomasse du sol et le climat jouent également un rôle primordial [55].

Le prélèvement des éléments-traces, qu'il se fasse par les racines ou par les feuilles, augmente quand la concentration du métal dans le milieu extérieur augmente. Toutefois, ce prélèvement n'est pas corrélé de façon linéaire avec cette dernière (Figure 11 A) [52].

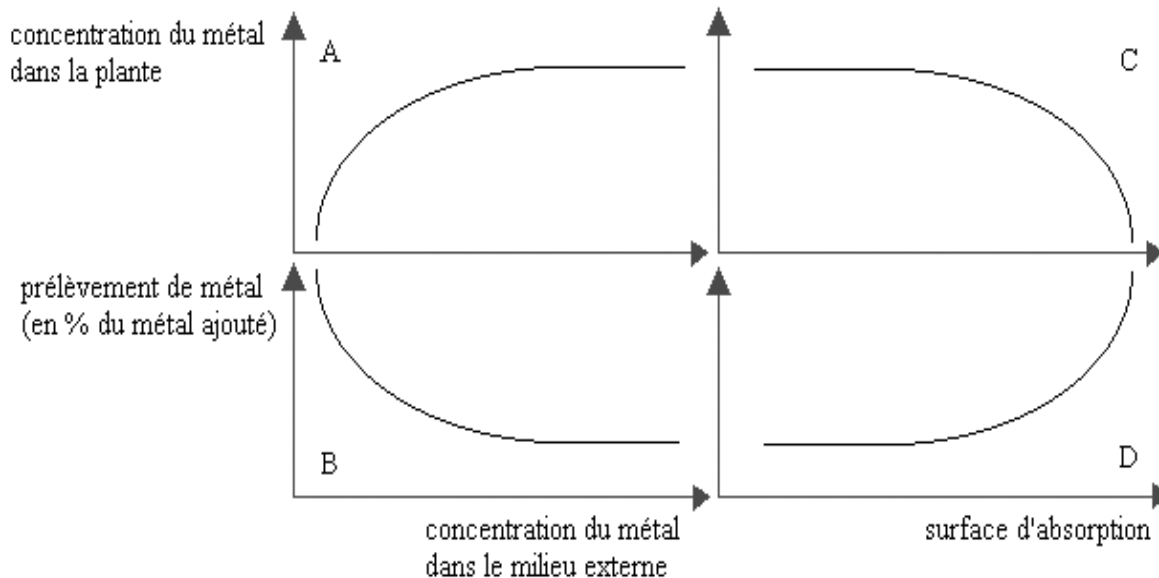


Figure 11 : Prélèvement de métaux dans le tissu végétal en fonction de la concentration du métal dans le milieu externe et de la surface d'absorption.

Ceci est dû au fait que les métaux sont fixés dans les tissus, induisant une saturation qui dépend également du taux d'évacuation du métal. Cette « efficacité » de prélèvement (ou facteur d'accumulation) est plus grande quand les concentrations externes sont plus basses (Figure 11 B) [52]. Ce phénomène, démontré pour le Cd dans les sols, est dû à des concentrations en métal par surface d'absorption basses. Dans ce cas il y a peu de compétitions entre les ions pour les sites de prélèvement, tandis qu'il y en a beaucoup lorsque les concentrations dans le milieu externe sont élevées.

Cette influence de la surface d'absorption sur le prélèvement de Cd est visible sur les parties C et D de la figure 11, qui montrent le prélèvement à partir d'une seule et même concentration en métal dans le milieu externe avec une surface d'absorption (masse racinaire) qui augmente. Ainsi, plus cette masse racinaire est importante, plus le prélèvement sera important (Figure 11D). Toutefois, cette remarque n'est plus vraie lorsque plusieurs plantes poussent dans un volume donné de sol et que la masse racinaire devient trop importante, car alors les plantes rentreront en compétition pour le prélèvement des métaux et l'efficacité du prélèvement diminuera [52]. Enfin, et même si cela peut paraître contradictoire, la concentration du métal dans le tissu d'une plante tend en même temps à diminuer quand la biomasse racinaire augmente (Figure 11 C) [52] car des phénomènes de dilution biologique rentrent alors en jeu.

1.7-Mécanismes de transport des éléments-traces au sein du végétal

Le prélèvement, puis le transport des éléments-traces peuvent varier considérablement et dépendent non seulement des éléments-traces mais aussi des espèces végétales. Les différents métaux ne présentent pas la même mobilité et, à l'intérieur d'une plante, le Cd et le Zn sont par exemple plus mobiles que le Cu et le Pb. Il peut également y avoir de grandes variations entre espèces et même entre génotypes d'une même espèce végétale. Les éléments-traces sont surtout transportés par voie apoplasmique dans les tissus des plantes. Afin d'atteindre les vaisseaux xylèmes des racines, les éléments-traces doivent d'abord traverser l'endoderme et les bandes de Caspary suberifiées, ce qui est difficile (Figure 8) [52]. En conséquence, la majeure partie du prélèvement des métaux est effectuée par les parties les plus jeunes de la racine où les bandes de Caspary ne sont pas entièrement développées. Par contre, on ne sait pas comment les métaux sont ensuite véhiculés vers les vaisseaux xylemiens. La sève aylérienne représente le principal moyen de transport des racines vers les parties aériennes pour les ions minéraux. La circulation de la sève brute (contenant les ions métalliques) dans le xylème se fait de bas en haut (des racines vers les parties aériennes) par poussée radiculaire et par appel foliaire lors de la transpiration [60] (Figure 12). Dans les vaisseaux xylemiens, les cations métalliques sont probablement transportés, au moins en partie, sous forme de composés cationiques ou anioniques (complexes organiques). Le Zn l'est sous forme chélaté à des acides organiques, le Cu l'est sous forme complexée à des aminoacides, tandis que le Cd l'est probablement sous forme d'ion divalent et le Ni, sous forme d'un complexe Ni-peptide, voire d'un complexe Ni-histidine dans le cas des hyper-accumulateurs [52]. Les anions, quant à eux, sont transportés sous formes d'espèces inorganiques [65]. Les éléments-traces peuvent donc être sous forme d'ion libre ou de complexe avec des acides organiques, comme l'acide citrique, des acides aminés, des sucres, des phénols et des peptides [64]. La paroi du xylème contient des groupes chargés négativement qui peuvent lier les ions positifs libres de la sève, comme les métaux, et freiner ainsi leur progression. Les éléments peuvent se lier avec des ligands de faible poids moléculaire, de façon à rester en solution pendant le transport. Ils peuvent aussi être incorporés dans les métabolites [65].

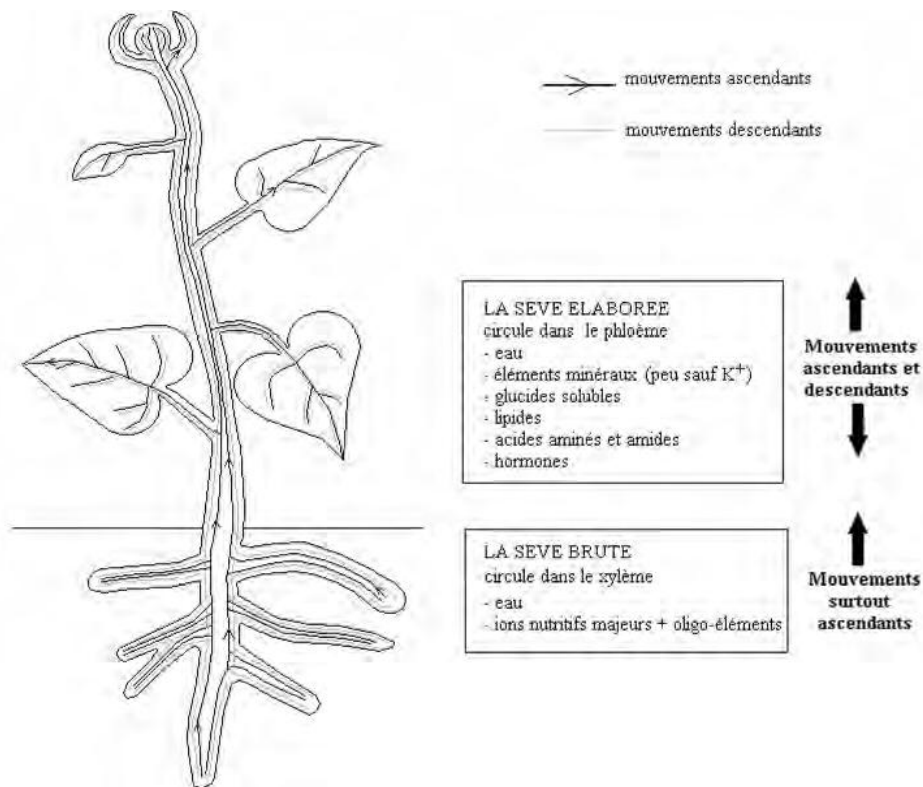


Figure 12 : Circulation de la sève brute et de la sève élaborée au sein d'une plante verte [58].

Le transport est rapide. Le Se se déplace de 1 à 2 cm par heure de la racine vers les parties aériennes (Simonoff & Simonoff, 1991). Après 30 min, 15 % du Se absorbé par les racines est sous forme de sélénite ($Se^{4+} : SeO_3^{2-}$), et plus de 80 % est incorporé dans les acides aminés, probablement sous forme de sélénométhionine [64].

De fortes teneurs en éléments-traces dans les végétaux ont deux conséquences :

– la première est une toxicité potentielle directe pour la plante (phytotoxicité), c'est-à-dire un dysfonctionnement pouvant aller jusqu'à une diminution du rendement et de la qualité industrielle des récoltes .

– la seconde est une toxicité potentielle pour les animaux ou les hommes qui ingèrent les végétaux. Les concentrations entraînant un effet de toxicité sur la chaîne alimentaire sont la plupart du temps inférieures à celles produisant une phytotoxicité. Dans la majorité des cas, les plantes peuvent contenir trop d'éléments-traces pour être consommées, tout en ne présentant aucun symptôme (ni changement de couleur des feuilles, ni chute de rendement).

Parmi les éléments traités dans cette brochure, le Ni, le Zn et le Co sont des exceptions à cette règle, puisqu'ils sont peu toxiques pour l'homme et les animaux. Les éléments-traces sont sous forme de composés très divers dans les tissus végétaux, et donc dans les aliments

d'origine végétale. Ces composés sont plus ou moins absorbables par le tube digestif selon leur forme chimique et selon la composition des aliments (Tableau 13). Leur toxicité est également variable.

Tableau 13 : Absorption moyenne des éléments par l'organisme humain (en %).

Cr	Ni	Cd	Pb	Co	Zn	Cu	Se	Mo
0.5-1	3-6	6	10	5-45	20-30	30	80	100

En raison de cette diversité, la quantité totale d'élément-trace ingérée ne suffit pas pour définir l'effet toxique. Il faut prendre en compte la quantité qui entre véritablement dans le corps et la toxicité intrinsèque des différents composés présents.

Le transport des éléments-traces dans le phloème est probablement difficile car ce dernier est constitué de cellules vivantes contenant des substances et des ions sur lesquels il est facile de se fixer. Dans le cas du pois et après un traitement foliaire, le Cd semble être transporté vers les stipules situées à la base des pétioles des feuilles, mais il ne va pas plus loin et, au-delà de 40 h, ni le Cd, ni le Cu, ni le Zn n'atteignent les racines. Ceci a également été montré chez la betterave sucrière [52].

Toutefois, d'autres expériences ont montré un transport limité du Pb et du Cd des feuilles vers les racines dans des plants de fève et il est possible que les plantes montrent des aptitudes différentes au regard du transport par le phloème vers les racines. Le transport par le phloème peut également se faire des feuilles vers les nouveaux organes de la plante ou les graines (par exemple le Zn peut être transporté dans le phloème des limbes foliaires ramollies jusqu'aux grains en cours de maturité du blé, le Zn ayant été transféré du xylème vers le phloème dans le pédoncule du blé). Certains auteurs suggèrent que la nicotinamide, qui a des propriétés de chélation vis-à-vis des métaux, pourrait servir de médiateur pour le chargement ou le déchargement des éléments-traces dans le phloème et prévenir leur précipitation dans la sève alcaline du phloème, et ainsi faciliter le transport des éléments-traces dans ce dernier [52]. Les formes chimiques des éléments dans le phloème sont différentes pour chaque élément. Le Zn est presque entièrement lié à des composés organiques, ainsi que le Cd et le Ni [63].

Chapitre II : Matériels et méthodes

I - Les sols étudiés

L'ensemble des expériences de laboratoire ont été réalisées à température ambiante : $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les solutions ont été préparées avec l'eau bidistillée. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique compatible avec l'analyse des métaux traces. L'ensemble du matériel (verrerie, flacons ...) est systématiquement décontaminé au moyen d'acide nitrique à 10%, afin d'éviter toute contamination.

I.1- Origine des échantillons

La source des échantillons pour notre étude est un sol agricole provenant d'un site localisé à Hammam Boughrara, à 60 km de Tlemcen et de 12 km de la ville Maghnia, où nous avons enquêté sur trois sols dédiés à la culture du poivron, du blé et du maïs.

La ville de Hammam Boughrara contient un ouvrage Hydraulique le plus important de la wilaya de Tlemcen après Sidi Abdelli et Béni Bahdel. Cet ouvrage est essentiellement alimenté par le réservoir naturel de la haute Tafna et d'oued Mouillah. Les apports d'oued Mouillah au profit de ce barrage représentent les 4/5 des ressources de ce barrage.

Cet oued, avec ses nombreux affluents, constitue la principale source de la pollution pour le barrage car il draine en Algérie les eaux domestiques et industrielles de l'importante ville frontalière marocaine d'Oujda et sa périphérie. (Fig. 13)



Figure 13: Situation de barrage et les réseaux hydrographiques du bassin versants dans la Tafna.

Les affluents d'Oued Mouillah sont :

- **Oued Isly**

Il draine la région sud d'Oujda et plus particulièrement le gisement minier de plomb et de zinc [69].

- **Oued El Heimer**

Il reçoit les eaux industrielles de la mine de Sidi Boubeker et les eaux urbaines des agglomérations de la région [69].

- **Oued BouNaim :**

Ce dernier draine toutes les eaux usées urbaines et industrielles de la ville d'Oujda et d'autres agglomérations secondaires avoisinantes Beni drar, El Aleb[69].

- **Oued Ourdeffou :**

Oued Ourdeffou se forme au niveau de Maghnia par les affluents d’oued Lemhaguene et oued Aouina, traverse la ville de Maghnia en drainant les eaux usées urbaines, les eaux résiduelles industrielles de l’ENOF ainsi que les déchets solides (décharges sauvages dans le lit de l’oued). A l’est de Maghnia il rejoint oued abbés en véhiculant les eaux industrielles [69].

- **Oued Lemhaguene et oued Aouina :**

Les deux oueds forment l’oued Ouerdeffou au sud de la ville de Maghnia. Ils drainent surtout les eaux de lessivage des terres agricoles [69].

- **Oued Abbés :**

Cet oued draine les terres agricoles au sud de Maghnia et reçoit les eaux des entreprises ENCG, CERTAF, ERIAD [69]. (Fig. 14)

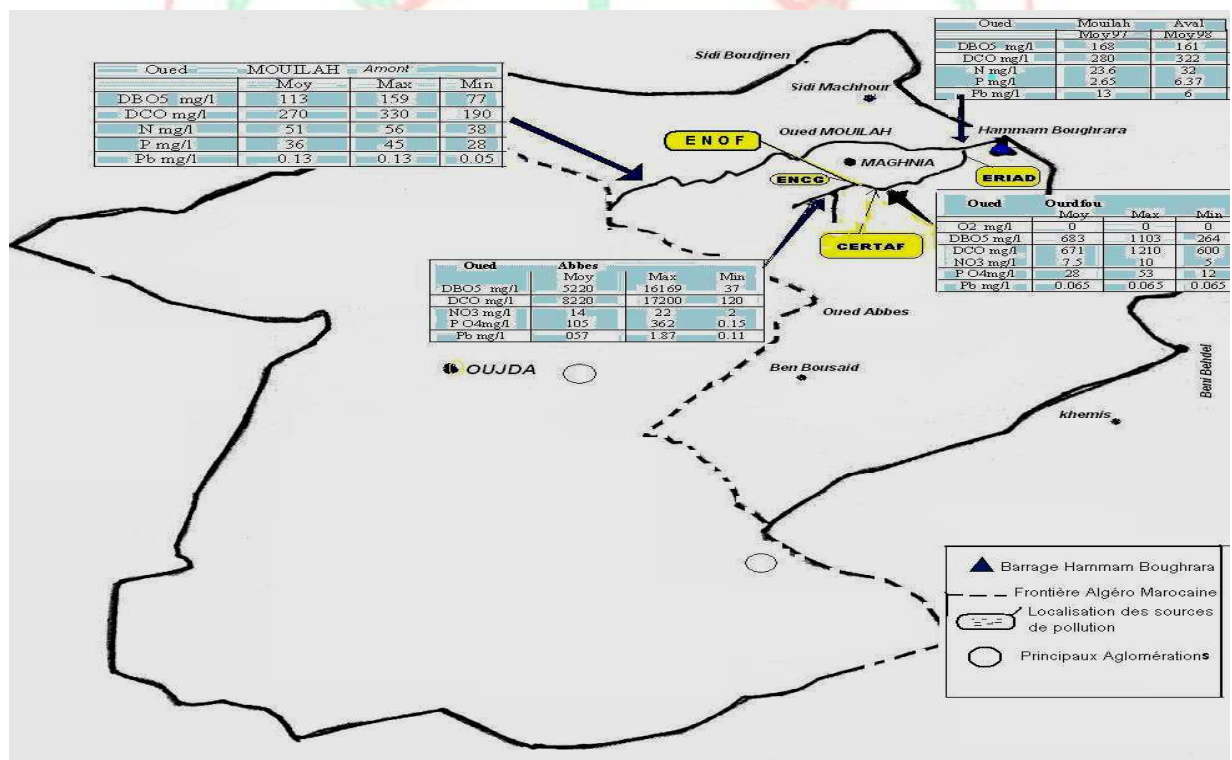


Figure 14 : Localisation des sources de la pollution [70]

I.2- Caractérisation physico-chimique des échantillons

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé des protocoles normalisés par AFNOR (pH, humidité, conductivité,...) et des protocoles issus de la littérature [71].

L’analyse au laboratoire des éléments métalliques dans les sols nécessite une phase de préparation de l’échantillon (séchage, tamisage, etc.).

I.2.1- Granulométrie

L'analyse granulométrique permet de déterminer la distribution de taille des particules du sol. En effet, la taille des particules a une influence sur les caractéristiques du sol (surface spécifique, perméabilité...) et donc sur le comportement des polluants par les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques.

a. Préparation des échantillons

L'objectif de la préparation de l'échantillon avant analyse est d'obtenir un échantillon représentatif dans lequel la concentration en polluants est aussi proche que celle présente dans le sol. C'est souvent l'étape la plus longue et celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. Elle comprend :

a.1. Le séchage : à une température compatible avec les caractéristiques des composants recherchés. Pour les métaux, le séchage des échantillons de sol est le plus souvent réalisé à l'air libre, puis à l'étuve à une température inférieure à 40°C.

a.2. le quartage : L'échantillon est divisé en quatre parties égales dont on ne retient que la moitié en réunissant deux quart opposés. Cette sélection est homogénéisée et un nouveau quartage est effectué, l'opération pouvant se répéter trois ou quatre fois. On obtient ainsi un échantillon représentatif du matériau initial (Fig.15).

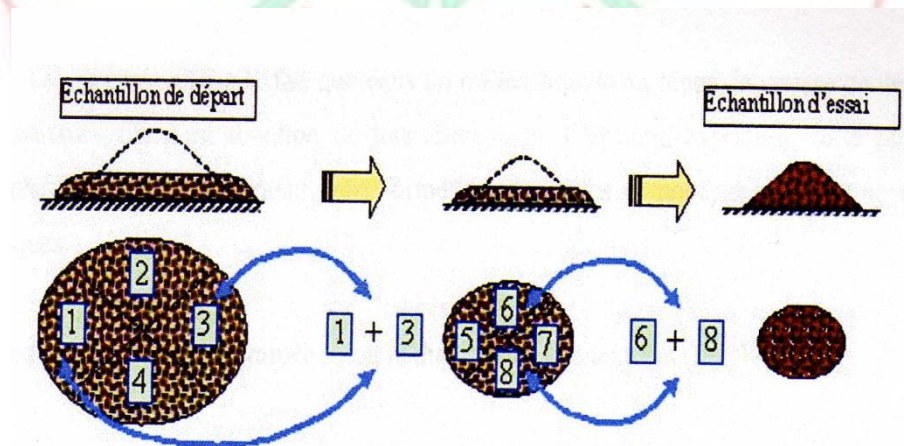


Figure 15 : Opération de quartage

a.3. le tamisage : Pour éventuellement éliminer les gros fragments solides qui ne sont habituellement pas considérés comme faisant partie du sol. La fraction conservée pour analyser est généralement celle inférieure à 2 mm [72].

Le tamisage par voie sèche pour les sols dont les particules sont supérieures à 80 µm et par sédimentation pour les particules inférieures ou égales à 80 µm qui se fait en utilisant une série de tamis (Fig.16).



Figure16 : Refus dans les différents tamis

Cette méthode utilise le fait que dans un milieu liquide au repos, la vitesse de décantation des particules d'argile se présentent sous forme de plaquettes et non pas sous forme de grains sphériques.

I.2.2- Acidité du sol

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques de sol, car la spéciation, et donc la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métallique sont liées à sa valeur.

Le pH est défini par la relation : $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$

- pH_{eau} : La mesure du pH_{eau} est effectuée selon les normes AFNOR [71].

-Principe :

La mesure du pH s'effectue sur une suspension de terre fine.

Le pH_{eau} mesure l'acidité réelle et prend en compte les ions H_3O^+ libres dans la solution du sol.

-Mode opératoire

10 g de sol sont mis en suspension dans 25ml d'eau distillée, agités pendant 1 heure sur une plaque d'agitation de type orbital (Magnetic with hot plate- 150 tr.mn^{-1}), puis laissés au repos pendant 2 heures.

Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type RADIOMETER M220.

I.2.3- Humidité résiduelle

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un échantillon dont la masse est constante à 40°C . Sa mesure permet de déterminer la masse sèche d'un échantillon du sol. La méthode de détermination est normalisée par AFNOR.

L'humidité résiduelle H est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée par la relation suivante :

$$H = 100 * (m_1 / m_0)$$

m_0 : étant la masse initiale d'échantillon séché à $40 \text{ }^\circ\text{C}$

m_1 : sa masse finale, après séchage à 105°C et refroidissement.

I.2.4- La conductivité électrique

La conductivité varie en fonction de la température. Elle est reliée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduisent peu.

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique par un courant alternatif. Une conductivité est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1 cm^3 de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S/cm}$.

-Mode opératoire :

- Calibrer le conductimètre.

- Plonger la cellule de conductivité et la sonde de température après le rinçage à l'eau distillé dans les solutions qui doivent être analysées.
- Noter la température à laquelle la lecture est prise.

Le conductimètre possède une sonde de température qui corrige la conductivité à 18°C, les résultats sont lus directement sur le cadran.

I.2.5-Détermination de la teneur en carbonate (Méthode du calcimètre)

La teneur massique en carbonates d'un sol (ou roche) est, par convention, le rapport entre la masse de carbonate CaCO₃ contenue dans le sol (ou roche) et la masse du sol sec (ou roche sèche). La détermination se fait par décomposition du carbonate de calcium contenu dans le sol (la roche) par l'acide chlorhydrique. L'essai se réalise au calcimètre BERNARD avec support (Ref : 545-023. DAL TALAB. 38340 VOREPPE-France.).

-Principe

La mesure du dioxyde de carbone produite par action de l'acide chlorhydrique sur une masse de terre connue (1g) permettra la détermination de la masse de calcaire ayant réagi et donc la teneur en calcaire de l'échantillon analysé.



Soit M la masse de calcaire ayant réagi :

$$\text{A } 20^\circ\text{C} : \quad M = 1,226 \cdot 10^{-3} \cdot V_p$$

La teneur en calcaire du sol (échantillon de 1g) :

$$C = M \cdot 100$$

I.3- Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques

La détermination des teneurs totales en éléments métalliques des sols nécessite une mise en solution. Elle se fait par attaque acide des phases solides, après ébullition par une plaque chauffante pendant trois heures, à l'aide d'un mélange d'acide.

Larner et al., ont également mis en évidence l'efficacité d'une minéralisation à l'eau régale. Les teneurs en métaux obtenues sont similaires à 5% d'erreurs près [73].

✓ **Mode opératoire**

La mise en solution en vue du dosages des métaux lourds à été réalisée par attaque acide d'une quantité de 1g d'échantillon du sol (S1 , S2 et S3) par 10 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO₃ (3 :1)), le tout est porté à ébullition sur une plaque chauffante pendant 3 heures. Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau distillée au trait de jauge.

✓ **Dosage :**

Le dosage des éléments en traces dans les extraits ainsi préparés avec l'eau régale a été réalisé par SAA à flamme (Aurora Instruments Ltd-AI 1200).

✓ **Calculs :**

Le calcul de la teneur des ETM se fait selon la formule suivante :

$$T \text{ (mg/kg)} = C \times V/S$$

Où :

T : concentration de l'élément en mg/kg.

C : concentration de l'élément en mg/l déterminée par la courbe d'étalonnage.

S : poids de la prise de terre en g(1g).

V : Volume d'extraction en ml (25ml).

I.4- Evaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux

La teneur en métal total est l'un des premiers paramètres à déterminer, pour étudier le degré de la concentration. Par ailleurs, une connaissance de la teneur en métal dans les différents compartiments constitutifs du sol est nécessaire pour évaluer la mobilité et la biodisponibilité des métaux. Ainsi, nous avons utilisé l'extraction simple pour évaluer les biodisponibilités et les extractions séquentielles pour évaluer la mobilité.

La mobilité des ETM, aussi bien que leur biodisponibilité, dépend fortement de leur spéciation chimique dans les sols. En réalité, la détermination exacte de la spéciation

chimique est souvent difficile et dans la plupart des cas impossible [74]. Par conséquent, la détermination des formes plus larges, basées sur les extractions chimiques, se sont montrées comme un bon compromis pour des informations sur la spéciation des métaux dans les sols et donc sur le risque de contamination de l'environnement.

L'extractibilité d'une espèce contenue dans un sol (solide) donné est définie comme la faculté d'un élément à passer en solution. Elle est fonction de la solution d'extraction (nature et concentration) et des conditions opératoires imposées (rapport L/S, durée et mode d'agitation, température, etc.). Pour des raisons pratiques, deux types d'extraction ont été définies : l'extraction séquentielle (TESSIER et al. 1979) et l'extraction simple encore appelée extraction sélective [75,76].

a-Extraction séquentielle « spéciation » des ETM

Par l'emploi d'une procédure séquentielle, les ETM présents dans le sol peuvent se distribuer dans les différentes fractions suivant leur solubilité et leur mobilité, définissant ainsi leur spéciation [77]. La spéciation est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces, différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.). Dans les schémas séquentiels, l'utilisation des extractants avec une capacité d'extraction croissante peut être intéressante pour déterminer les distributions chimiques des ETM. Les réactifs sont choisis en fonction de leur sélectivité vis-à-vis de certaines formes physico-chimiques particulières [78].

Ainsi, on peut accéder à la compréhension de la transformation de différentes formes et des mécanismes de biodisponibilité et mobilité dans le sol.

Plusieurs protocoles d'extraction sélective ont été mis au point dans des nombreux travaux qui comprennent généralement cinq à six fractions (Tableaux 15).

Tableau 15 : Les différents procédures d'extractions séquentielles les plus utilisés.

Référence	Extractants utilisé		Forme extraite
Tessier et al. 1979	MgCl ₂ 1M	pH=7	Echangeable.
	NaOAc 1M	pH=5 HOAc	Liée aux carbonates.
	NH ₂ OH.HCl 0.04M	25% HOAc	Oxydes de Fe et Mn.
	H ₂ O ₂ 8.8M	HNO ₃ /NH ₄ OAc	Liée à la matière organique et aux sulfures.

	Ditionite, citrate ou bicarbonate de sodium H ₂ O ₂ NaOCl	Liée à la matière organique
Rareut et al. (1989) Ramos et al. (1994)	MgCl ₂ 1M NaOAc/HOAc, pH 5 NH ₂ OH.Hcl 0.1 mol/l Ac. Acétique (25 %) H ₂ O ₂ (30%) pH=2 avec HNO ₃	Echangeable. Liée aux carbonates. Oxydes de Fe et Mn.
Rauret (1998) Bacon et al. (2005), Procédure BCR, Standard CE	HClO ₄ + HNO ₃ HOAc, 0.11M NH ₂ OH.HCl 0.1 mol/l (pH=2 avec HNO ₃) H ₂ O ₂ 8.8 mol/l (pH=2-3 avec HNO ₃)	Liée à la matière organique et aux sulfures Résiduelle. Soluble. Réductible. Oxydable.

a-1-Validité des méthodes d'extraction séquentielles

Ces méthodes séquentielles représentent seulement une division arbitraire entre les différentes formes chimique des métaux, leur principe de fonctionnement physico-chimique reste contesté et sujet à controverse pour leur validité lors de l'expérimentation et/ou l'extrapolation [44].

a-2-Validité expérimentale

En absence d'un échantillon de référence, les différents protocoles d'extraction n'ont pas pu être évalués sur les critères suivants :

-Spécificité : plusieurs chercheurs ont démontré qu'une solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions de la matrice étudiée et non plus sélectivement [79]. Le

problème est de trouver des réactifs assez sélectifs pour dissoudre une phase sans attaquer les autres phases.

-Redistribution éventuelle des ETM : l'ETM extrait dans une phase peut réabsorber sur une ou plusieurs phases présentes du fait de réactions concurrentielles [80,81].

- Possibilité d'une sursaturation des systèmes extractant-ETM si la quantité de ETM est très importante.

- Formes chimiques non compté comme certains complexes organo-minéraux [81,82].

Cependant, certains auteurs comme Belzile et al. (1989) et Tessier Campbell (1988). Suggèrent que l'erreur ainsi introduire serait négligeable dans la plupart des cas [83,84].

a-3- Validité d'extrapolation

Comme les différents protocoles d'extraction peuvent conduire à des résultats différents pour un même échantillon, les extrapolations réalisées sur ces résultats peuvent être divergentes.

Pour un même extractant, des études de corrélation ont mis en évidence des domaines de validité portant soit sur les teneurs en ETM considérés et soit sur les plages de pH [85]. Ne disposant pas de méthodes consistantes pour les mesures ou pour les formes chimiques des ETM concernés, les distributions de ceux-ci ne peuvent être correctement simulées par des modèles en vertu de la complexité d'un milieu comme le sol [86].

Néanmoins, les extractions sélectives restent informatives pour comprendre les transitions des espèces métalliques observées en fonction des conditions du milieu. De plus, les formes chimiques des métaux lourds et leurs associations avec les différentes phases constitutives du sol conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux, ce malgré qu'il n'y ait pas de relation directe avec les proportions des métaux assimilées par les plantes ou par les autres organismes.

a-4 Principe et objectif

Le principe général des extractions séquentielles repose sur la réalisation d'attaques chimiques successives, chacune étant supposée détruire la liaison entre les éléments inorganiques étudiés et une fraction solide spécifique du sol. Les concentrations en espèces chimiques libérées sont ensuite mesurées par SAA après chaque étape d'extraction. Ces procédures visent ainsi à apprécier qualitativement la capacité de différents compartiments du

sol à accumuler des éléments minéraux en traces (et donc, de fait, ces extractions offrent la possibilité d'estimer la mobilisation potentielle de ces éléments dans l'environnement).

a-5- Protocole d'extractions séquentielles de Tessier et al.

La procédure de Tessier et al. (1979) [87] est l'une des procédures d'extractions séquentielle couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à comportement cationique présents dans les sols et sédiments. A partir de cinq extractants successives (Tableau 11), cette procédure permet de distinguer quatre fractions (ou compartiments) plus une résiduelle :

-la fraction échangeable (F1)

Elle regroupe les métaux adsorbés non spécifiquement et facilement mobilisables par échange d'ions. Les réactifs utilisés pour extraire les métaux de cette phase sont des sels neutres tels que le chlorure de magnésium, le chlorure de baryum ou l'acétate d'ammonium.

Cette fraction est potentiellement la plus mobile et disponible.

-la fraction associée aux carbonates ou fraction acido-soluble (F2)

Elle concerne les métaux précipités ou co-précipités avec les carbonates naturels. Les métaux liés à cette fraction seront libérés lors d'une acidification du milieu. Les réactifs recommandés pour dissoudre les carbonates sélectivement sont l'acétate de sodium et/ou l'acide acétique, à pH acide.

-la fraction associée aux oxydes de fer et de manganèse ou fraction réductible(F3)

Les oxydes de fer et manganèse, présents sous formes de nodules entre les particules ou de revêtements à la surface des particules, sont d'excellents pièges à métaux. Ces oxydes sont thermodynamiquement instables sous des conditions anoxique ou réductrices. Pour extraire les métaux de cette fraction, des combinaisons d'agents réducteurs et d'agents capables de maintenir les métaux en solution sont utilisés. Les couples de réactifs les plus employés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acide acétique ou le ditionite de sodium et le citrate de sodium.

-la fraction organique ou fraction oxydable(F4)

Les métaux peuvent s'associer à différentes formes de matières organiques : organismes vivants, détritiques, pellicules organiques à la surface des particules... Sous des conditions oxydantes ou en présence de microorganismes, la matière organique peut se dégrader et libérer les métaux piégés. On accède généralement à cette fraction à l'aide d'eau oxygénée.

-la fraction résiduelle (F5)

Cette fraction contient tous les métaux qui n'ont pas été libérés lors des attaques précédentes. Ces métaux sont associés aux minéraux primaires et secondaires, naturellement ou suite à des substitutions isomorphiques. Ils ne sont pas susceptibles d'être relargués en solution, pour des conditions normalement rencontrées dans le milieu naturel. Pour dissoudre les minéraux, des fusions alcalines ou des digestions acides utilisant de l'acide fluorhydrique en mélange avec d'autres acides forts (nitrique ou perchlorique) sont utilisés. Cependant, pour pouvoir comparer les quantités de métaux extraites lors de la procédure à la teneur totale présente initialement, il est souhaitable de sélectionner les mêmes réactifs que pour la minéralisation totale, on a remplacé l'acide fluorhydrique par l'acide nitrique concentré.

Le schéma d'extraction retenu dans le cadre de notre étude est celui proposé par Tessier et al. [1979] (Tableau 16).

Tableau 16 : Protocole d'extraction séquentielle, selon Tessier et al. [1979], pour 1g d'échantillon [87]

Fractions extraites	Réactif(s)	Mode opératoire (Volume, Durée, Température)
F1 : Fraction échangeable	MgCl ₂ (1 mol/L), pH=7	8ml, 1 h agitation continue, température ambiante
F2 : Fraction acido-soluble	CH ₃ COONa (1 mol/L)/ CH ₃ COOH pur, pH=5	8ml, 5 h agitation continue, température ambiante
F3 : Fraction réductible	NH ₂ OH.HCl (0.04 mol/L)	20 ml, 6h agitation

	Dans CH ₃ COOH 25%, pH=2	intermittente, bain-marie à 96°C
F4 : Fraction oxydable	HNO ₃ (0.02 mol/L) /H ₂ O ₂ (30%, pH=2 avec HNO ₃)	3ml HNO ₃ + 5ml H ₂ O ₂ , 2h agitation intermittente, bain-marie à 85°C
	CH ₃ COONH ₄ (3.2 mol/l) dans HNO ₃ 20%	5ml ½ h agitation continue +eau distillée pour volume finale de 25 ml
F5 : Fraction résiduelle	HNO ₃ + HClO ₄ (2 :1)	10 ml 80°C, laisser refroidir, Filtrer, laver et compléter à 25 ml.

Après chaque extraction les culots de centrifugation sont lavés avec 10 ml d'eau distillée, et les eaux de rinçages sont ajoutées au surnageant pour analyse des teneurs en éléments dans chaque phase.

La comparaison de la spéciation des métaux obtenue par l'application d'un schéma d'extraction séquentielle, avant et après des extractions simples permet de limiter les problèmes de désorption et/ou de réadsorption des métaux associés aux autres fractions [88],

Soit de diminuer la non-sélectivité et la non-spécificité des réactifs, principales limites de ce schéma. Le compartiment des quantités présentes pour chaque étape est une mesure de la quantité extraite ou adsorbée par le compartiment géochimique lors de la réaction [89].

-limites de la méthode

Si les méthodes des extractions séquentielles sont largement utilisées, elles sont en même temps beaucoup critiquées pour leur non-sélectivité. En effet, chaque solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions géochimiques du sol [90].

De plus, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, il se produirait une redistribution de ce métal dans les diverses fractions du sol, ce qui biaiserait les résultats escomptés [76,81]. C'est pourquoi, aujourd'hui, il est généralement admis que ces protocoles ne permettent au mieux qu'une estimation opérationnelle de la localisation des éléments

traces (l'acide acétique extrait la phase « extractible par l'acide acétique », dépendant fortement du protocole utilisé [89].

L'extraction séquentielle reste cependant à ce jour la seule approche chimique relativement simple de caractérisation des différentes formes d'un métal dans un sol ou un sédiment.

b-Extraction simple- Spéciation fonctionnelle

b.1- Introduction

On a essayé d'estimer la quantité d'ETM susceptible d'être absorbée par une plante à l'aide d'un réactif sélectif. La pertinence de celui-ci est le plus souvent jugée par le degré de la corrélation entre l'extraction chimique et celle de la plante pour un même sol contaminé à des degrés variables, voire pour des sols différents [76].

b.2- Méthodes chimiques et isotopiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques

Dans la littérature, quatre types de solutions d'extraction sont principalement citées :

Les acides dilués, les complexants des organiques, les solutions salines et l'eau pure [76]. Dans les procédures avec un seul extractant, seule la fraction potentiellement disponible aux plantes est ciblée. Différents réactifs d'extraction ont été utilisés, soit des complexant (EDTA,...) soit des sels ($MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, KNO_3 , $NaNO_3$,...) ou des acides dilués (HCl dilué, CH_3COOH ,...) [91]. Plusieurs chercheurs ont démontré que les teneurs extraites par ces électrolytes présentent une bonne corrélation avec la quantité assimilée par les plantes tests [92-94].

Cependant, l'utilisation d'extractants seuls ne peut être utile que pour évaluer la biodisponibilité de l'ETM, et elle ne fournit pas les informations nécessaires pour comprendre les mécanismes responsables des augmentations ou des diminutions de l'extractibilité de l'ETM.

- Les acides dilués comme HNO_3 ou HCl à 0.1 mol/L se montrent trop agressifs et peu discriminants vis-à-vis des formes sous lesquelles les ETM sont présents dans les sols ; de ce fait, ils conduisent plutôt à une surestimation de la biodisponibilité.
- Les complexants organiques sont surtout représentés par l'EDTA utilisés à des concentrations variables, sous forme de sel ou d'acide, éventuellement en mélange

avec des acides et sels divers (acétate d'ammonium, acide acétique, CaCl_2 ...), certains servant de tampon de pH. Les solutions d'EDTA dont l'emploi a été assez tôt normalisé dans différents pays dans le but de formuler des diagnostics de carence, se montrent rarement adaptées à l'évaluation des teneurs assimilables et de ce fait, conduit rarement à des corrélations entre les teneurs extraites chimiquement et celles dans la plante.

- Les solutions salines non tamponnées, comme celles de chlorures ou nitrates de barium, calcium, potassium, magnésium, ou ammonium à des concentrations souvent ≤ 1 mol/L, qui conduisent le plus fréquemment à des corrélations entre les extractions chimiques et les teneurs dans les plantes, notamment pour Cd, Cu ou Zn dans les sols assez contaminés [95].

Nous avons retenu quelques solutions qui semblaient parmi les plus performantes en matière de prédication de la biodisponibilité : KNO_3 (0.1 mol/L), NH_4NO_3 (1mol/L),... (Voir tableau 17).

Tableau 17 : les modes opératoires pour la phytodisponibilité des *ETM*.

Agents extractants	Prise d'essai	Volume de solution	Agitation
KNO_3 0.1 mol/L	1g	05 ml	Agitation continue pendant 1h.
NH_4NO_3 1mol/L	1g	06 ml	Agitation continue pendant 1h.30 mn
MgCl_2 1mol/L	1g	10 ml	Agitation continue pendant 1h.
BaCl_2 1mol/L	1g	10 ml	Agitation continue pendant 2 h.
HNO_3 0.1 mol/L	1g	05 ml	Agitation continue pendant 1h.
HCl 0.1 mol/L	1g	05 ml	Agitation continue

			pendant 1h.30mn
CaCl₂ 0.01mol/L	1g	10 ml	Agitation continue pendant 2h.
EDTA	1g	10 ml	Agitation continue pendant 2h.

c.2- Préparation de la solution EDTA

La solution d'EDTA est préparée selon la procédure du Bureau Communautaire des références [76].

La solution d'extraction est obtenue par dissolution à froid de 3,723 g d'EDTA et 77g d'acétate d'ammonium dans 400 ml d'eau ajustée à pH 7 avec un volume de 850 ml à l'aide d'une solution d'ammoniaque ou d'acide acétique puis jaugée à 1000 ml d'eau.

La solution obtenue est diluée avec de l'eau distillée dans une fiole d'un litre. Le pH est ajusté à 7 par l'ajout d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique puis le volume est ajusté à 1 litre.

II- Les plantes

Pour déterminer le taux d'accumulation des ETM dans nos plantes alimentaires, nous avons séparé les différentes parties des plantes. A savoir les racines des parties aériennes (tiges et feuilles).

II.1-Minéralisation, mise en solution

II.1.1-principe

Cette méthode est utilisée à tout matériel végétal (racines, tiges et feuilles des trois plantes alimentaires) ou ligneux. La minéralisation est l'opération par laquelle la matière organique est détruite libérant ainsi les matières minérales que l'on peut alors mettre en solution. Il existe deux grands types de procédures : la minéralisation par voie sèche et celle par attaque acide oxydante.

- **Minéralisation par voie sèche** : l'échantillon est placé dans un four à moufle et chauffé progressivement jusqu'à 480°C. La matière organique est détruite par combustion. Le résidu est constitué par la cendre minérale. L'opération de minéralisation doit être complétée par mise en solution en milieu acide des cendres obtenues. Cette méthode peut s'adapter pour

appliquer à l'ensemble des éléments en traces mais est inadaptée pour le dosage des éléments volatils (Hg, Se, As, etc.).

- **Minéralisation par attaque acide** : l'échantillon est placé dans une solution acide et oxydante puis chauffé jusqu'à destruction de la matière organique. La mise en solution est concomitante de la minéralisation. Cette méthode est utilisable pour les éléments volatils moyennant certaines précautions.

Dans notre étude on a utilisé la minéralisation par voie sèche.

II.1.2- Mode opératoire

1000mg de matériel végétal préalablement séché, sont introduits dans la capsule. La capsule est placée dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500°C et qui est ainsi maintenue pendant 3 h. Après refroidissement, la mise en solution en vue du dosage des métaux lourds a été réalisée par attaque acide d'une quantité de 0,1g d'échantillon de plante (Blé, poivron, Maïs) par 2 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO₃(3 :1)), le tout est porté à ébullition sur une plaque chauffante pendant 3 heures.

Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau distillée au trait de jauge.

II.1-3 Le dosage

Les échantillons ainsi mis en solution ont été dosés par spectrophotomètre atomique à flamme, domaine de travail de l'ordre du mg/l, technique s'appliquant aux éléments en traces qui ne sont ni volatils ni fortement réfractaires.

III- Analyses des métaux lourds

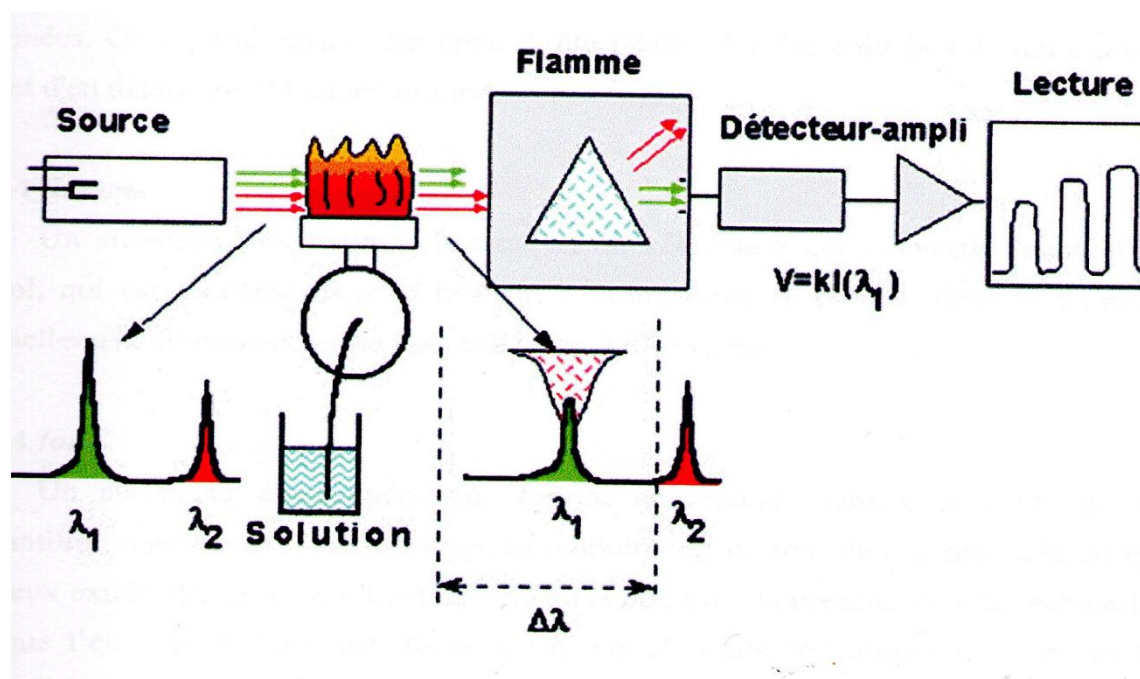
III.1- Appareillage

La spectroscopie se base sur l'analyse des rayonnements électromagnétiques se traduisant par un spectre d'absorption du gaz dans des longueurs d'onde spécifiques. Ces méthodes utilisent l'absorption dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge, mesurée grâce au spectromètre, souvent appelé spectrophotomètre dans les articles. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une des méthodes de spectroscopie.

La quantification des métaux traces en solution est réalisée par spectroscopie d'absorption atomique flamme (SAA).

III.2- Principe

L'appareil est schématisé ci-dessous :



La SAA est fondée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde, l'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde. L'absorption de lumière par les atomes fournit ainsi un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative.

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/l). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse mono-élément).

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La chaleur nécessaire pour faire passer l'échantillon à l'état gazeux et placer l'élément à doser dans un état « fondamental » est généré par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide.

Le spectromètre doit être préalablement étalonné : l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à

doser. On trace une droite d'étalonnage ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

- **SAA flamme**

Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et de l'oxygène.

- **SSA four**

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Une fois que l'élément à doser est dissocié, on mesure alors son absorption sur des longueurs d'ondes caractéristiques.

En SAA, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (Fig. 17).

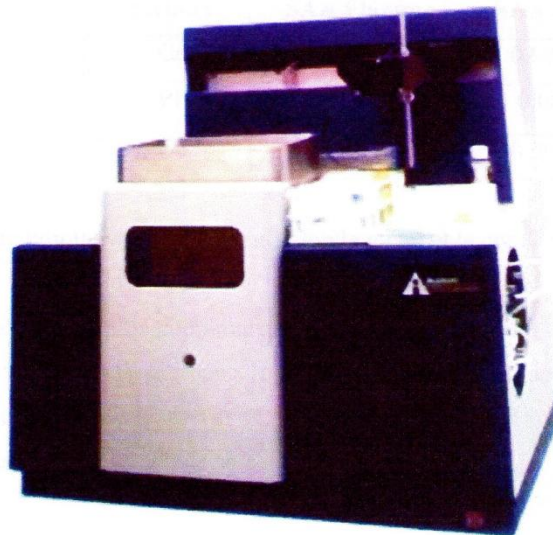


Figure 17: spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAA).

III.3- Composés détectables

Pratiquement tous les métaux et métalloïdes, à l'exception du soufre, du carbone, des halogènes et des gaz sont détectés.

III.4- Limite de la quantification

La limite de quantification est donnée en fonction de l'appareil et du métal analysé. Cette valeur est également liée aux paramètres de mise en solution et notamment au rapport volume/masse (volume du jaugé, prise d'essais) cité plus haut, généralement de l'ordre de 200 (100ml/0,5 g ou 50 ml/0,25 g) quelle que soit la méthode de minéralisation (attaque par HClO₄ ou attaque à l'eau régale et sauf exception).

III.5- La limite de détection

La limite de détection des polluants dans le sol (en mg.kg⁻¹ matière sèche) selon la méthode utilisée, et donnée dans le tableau 14 :

Tableau 14 : la limite de détection des principaux éléments traces métalliques.

métaux	SAA Flamme	SAA Four
Cd	0.4	0.004
Pb	1.2	0.06
Zn	0.4	0.004

La méthode analytique varie également selon le métal et la concentration à déterminer.

Les métaux les plus couramment dosés sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le zinc (Zn), classiquement analysés dans le cas d'étude d'impact de projets routiers. Les autres métaux [le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le chrome (Cr), et le fer (Fe)] sont plus souvent recherchés dans le cas d'étude de sols.

Chapitre III : Résultats et discussions

I- Le sol

I.1- Caractérisation physico-chimique des sols S1, S2 et S3

I.1.1- Analyse granulométriques des sols étudiés

La granulométrie est exprimée par une courbe granulométrique qui donne la répartition de la dimension moyenne des grains, exprimée sous forme de pourcentage du poids total du matériau.

Elle est tracée en diagramme avec:

- en abscisse, ouverture des tamis en mm.
- en ordonnée, le pourcentage des tamis cumulés.

La répartition granulométrique des différentes fractions obtenues pour les trois sols S1, S2 et S3 dans la saison d'été de l'année 2006 est donnée dans le tableau 18 et exprimée par les courbes granulométriques (Fig.18-20):

Tableau 18 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2006 des trois sols S1, S2 et S3.

Texture		Diamètre des particules	S1	S2	S3
Cailloux		200mm-20mm	-	-	-
Graviers		20mm - 2mm	10	10,6	12,13
Sables	Grossiers	2mm - 500µm	10,16	11,09	10,42
	Moyens	500µm - 200µm	20,40	21,06	20,08
	Fins	200µm - 50µm	36,90	34	35,41
Limons		50µm - 2µm	22,4	23,12	21,80
Argiles		< 2 µm	0,14	0,13	0,15

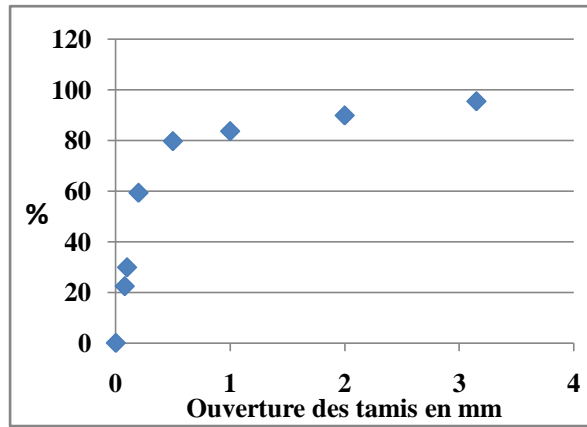


Figure 18: Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (S1)

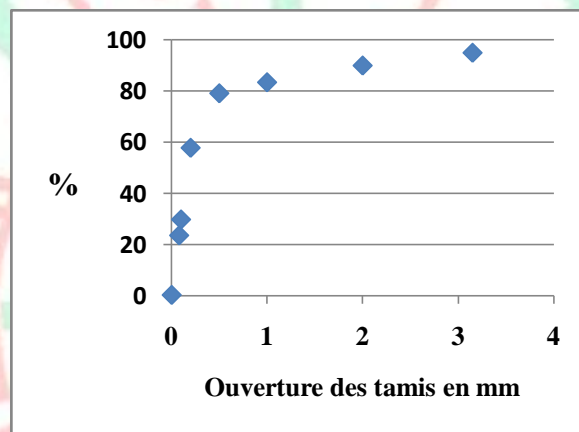


Figure 19: Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (S2)

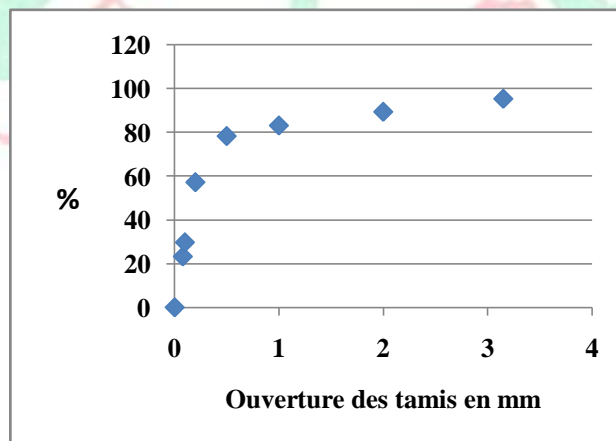


Figure 20: Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (S3)

La répartition granulométrique en fonction des classes texturales présentées dans ce tableau montre que les sols S1, S2 et S3 ont des profils semblables. Ils sont majoritairement composés de fraction comprise entre 200 μ m - 50 μ m, donc leur texture est celle d'un sable limoneux.

I.1.2- Acidité des sols (pH)

La sorption des ETM sur les oxydes et hydroxydes métalliques, les minéraux argileux et les acides humiques dépend fortement du pH.

En outre, un changement de pH change également les interactions entre les composants du sol et affecte ensuite la distribution du métal au niveau des phases du sol.

WU et al., a remarqué qu'un pH élevé favorise la dissolution de acides humiques et augmente la concentration dissoute du métal en raison de la formation des complexes métal-organique en solution [96].

Les résultats des différents pH mesurés sont donnés dans le tableau 19 :

Tableau 19 : Acidité des sols (pH).

sols	pH_{H2O}
S1	8.52
S2	8.50
S3	8.21

Le pH mesuré pour les sols S1, S2 et S3 montre un caractère alcalin. Cela coïncide avec la forte teneur en carbonates dans ces sols.

I.1.3- Humidité résiduelle (H)

Le tableau 20 reporte l'humidité résiduelle pour les trois sites de prélèvement.

Tableau 20 : Humidité résiduelle des sols(H).

sols	Humidité résiduelle
	H(%)
S1	6
S2	7
S3	10

Après séchage à température 40°C puis à 105°C pendant 24 h, les trois sols présentent une humidité résiduelle faible environ 6 à 10%. Cela coïncide avec la faible teneur en argile. En effet, l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique [97].

I.1.4- La conductivité électrique

Les valeurs sont obtenues dans le tableau 21 révèlent un taux peu faible des sels solubles dans les trois sols.

Tableau 21 : Conductivités électriques des sols

Sols	Conductivité (μs)
S1	0.21
S2	0.20
S3	0.18

I.1.5- Le calcaire totale

La détermination des pourcentages de carbonate de calcium contenue dans les trois échantillons de sol S1, S2 et S3 est donnée dans le tableau 22.

Tableau 22 : La teneur en carbonate de calcium (CaCO₃).

Sols	TC(%)
S1	37,87
S2	38,80
S3	38,17

Le taux de calcaire total enregistrés dans les sols S1, S2 et S3, nous informe que ces sols sont peu calcaires. Il n'y a pas de différences importantes de teneur en calcaire entre les trois sols. . Le calcaire fournit aux végétaux le calcium nécessaire. Entre autres, le calcaire bloque certains éléments indispensables aux plantes comme le fer et divers oligoéléments (notamment manganèse, cuivre), il provoque alors des carences qui se manifestent par exemple des chloroses chez les végétaux.

I. 2-Extraction des métaux lourds dans les sols S1, S2 et S3

Tous les dosages des éléments traces métalliques (ETM) sont effectués par un appareil de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme « AURORA, Instrument Analyst 1200, Atomic Adsorption spectrometer, Lamp : cathode creuse ». Avec une résolution de 0.001 ppm pour chaque élément à doser.

I.2.1- Extraction à l'eau régale

L'évaluation des teneurs totales en ETM a été obtenue après minéralisation par l'eau régale. Les résultats sont représentés dans le tableau 23 et représenté par des histogrammes dans les figures (21- 25).

Tableau 23 : Teneurs en métaux lourds dans les sols S1, S2 et S3 dans la saison d'été de l'année 2006 extrait par l'eau régale –fraction 0,2mm.

Métaux	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
--------	----	----	----	----	----

lourds (mg /kg)					
S1	4.25	35.5	80	8.75	5.5
S2	7.5	100	600	25	5.25
S3	7.6	62.52	130.27	11	7.75

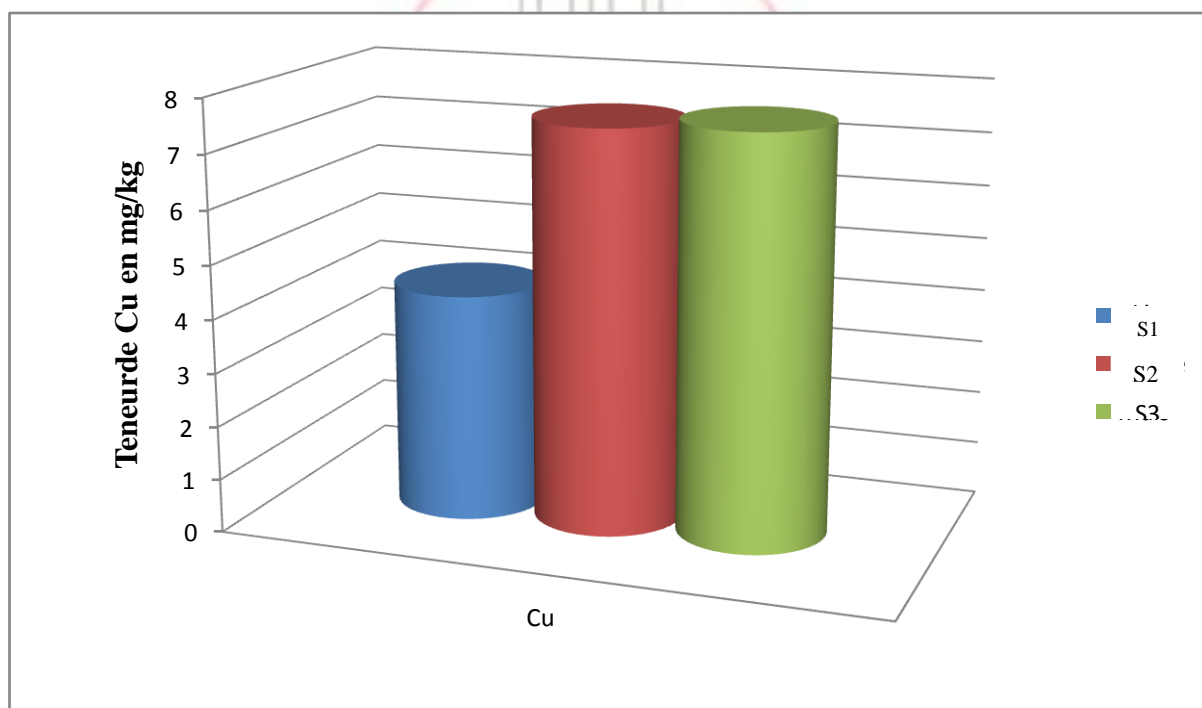


Figure 21 : Histogramme illustrant les teneurs en Cu (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 des sols S1, S2 et S3 (extrait à l'eau régale).

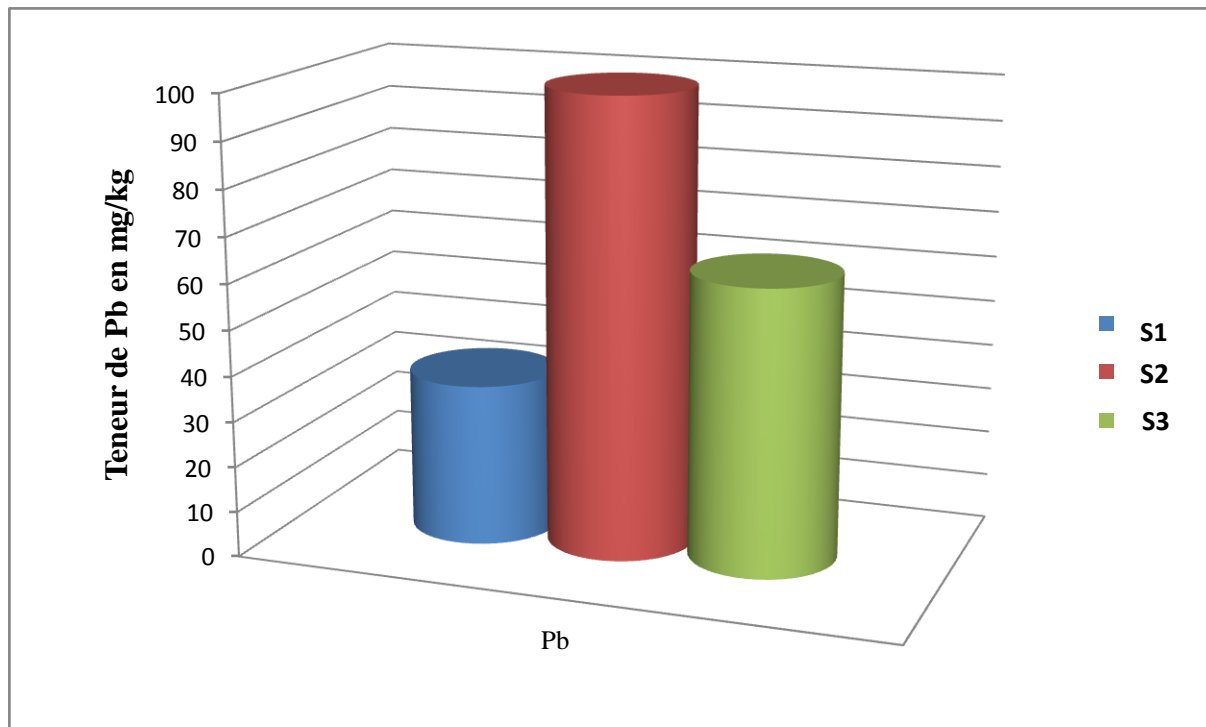


Figure 22 : Histogramme illustrant les teneurs en Pb (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 des sols S1, S2 et S3 (extrait à l'eau régale).

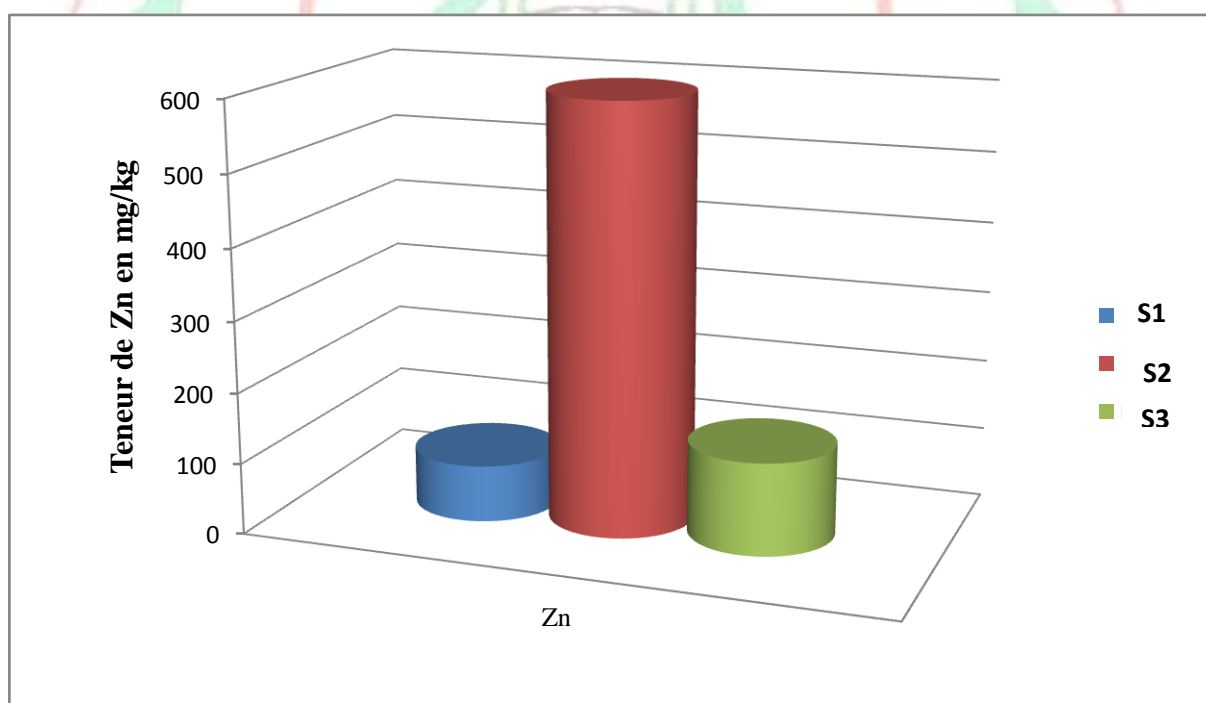


Figure 23 : Histogramme illustrant les teneurs en Zn (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 des sols S1, S2 et S3 (extrait à l'eau régale).

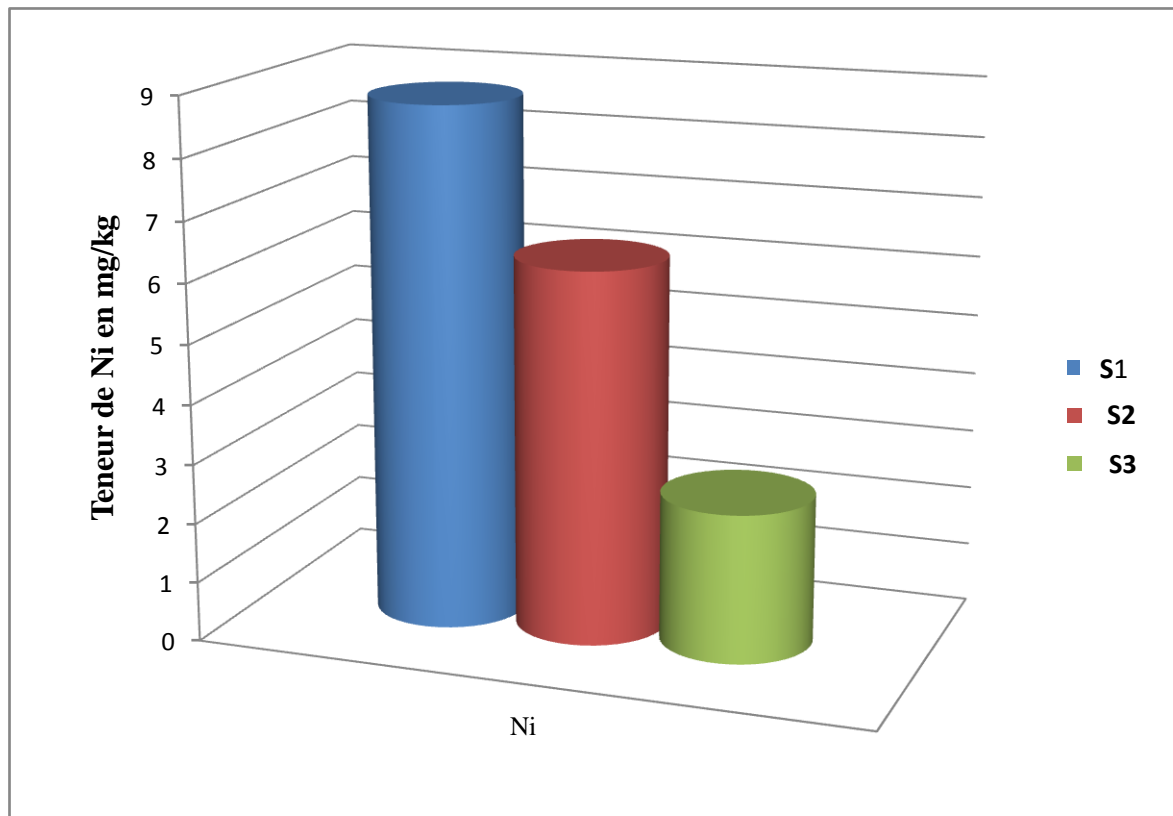


Figure 24: Histogramme illustrant les teneurs en Ni (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 des sols S1, S2 et S3 (extrait à l'eau régale).

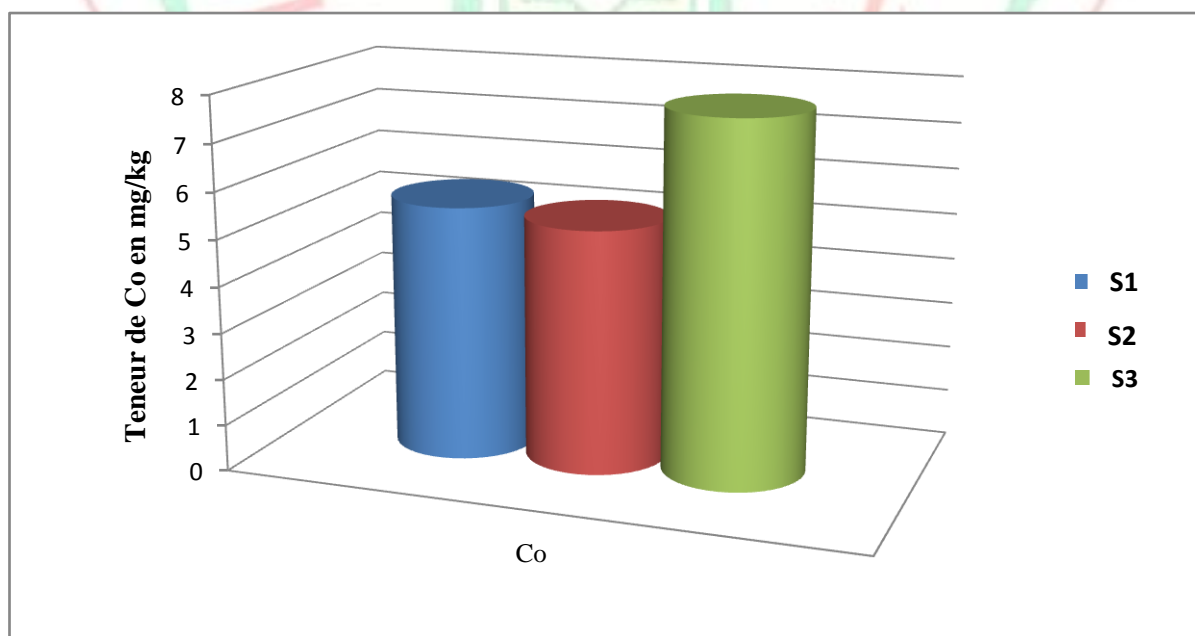


Figure 25 : Histogramme illustrant les teneurs en Co (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 des sols S1, S2 et S3 (extrait à l'eau régale).

D'après ces résultats on remarque que :

- Le Cu est fortement présent dans les sols S2 et S3 (7.5 ppm et 7.6 ppm).
- Le Pb et le Zn sont fortement concentrés dans le sol S2 (100 ppm et 600ppm).
- Le Ni est fortement concentré dans le sol S2 et S3 (25 ppm et 11 ppm).
- Le Co est fortement présent dans le sol S3 (7.5 ppm).

Les tableaux (24 – 27) présentent diverses valeurs de référence pour estimer le niveau de contamination des sols et des plantes. Les valeurs néerlandaises sont fréquemment utilisées comme valeurs de référence pour indiquer la contamination par les métaux dans le sol. Les valeurs d'intervention correspondent à des seuils maximums admissibles, quand elles sont dépassées, une intervention est requise pour dépolluer le site.

Tableau 24 : Valeurs de référence pour déterminer le niveau de contamination d'un sol en mg/kg [36].

Eléments	Fond géochimique	Valeurs de base néerlandaises	Valeurs d'intervention	Teneur maximale sols
Cu	6-60	36	190	100
Pb	12-20	85	530	100
Zn	17-125	140	720	300
Ni	1-125	35	210	50

Tableau 25 : Valeurs de référence pour déterminer le niveau de contamination d'un sol en mg.kg⁻¹ en Co.

Sol (mg/kg)	Couche	Sédiment
--------------------	---------------	-----------------

Eléments	Moyen ^a	Valeur ^a	Moyen ^b	valeur ^b	superficielle (moyen) ^c	(moyen) ^c
Co	9.1	< 3-70	8	0.05-65	20	14

a : From U.S. Geological Survey Professional Paper 1270 (1984), with permission. Represent analyse from soils and other surficial materials from throughout the continental United States (regoliths including deert containing little or no organic matter).

b : From Bowen (1979)(Bowen, H.J.M. (1979). « Environemental Chemistry of the Elements » Academic Press, London.) and references therein, with permission. Represents soil analyses from throughout the world.

c : From Bernard (1979) (Bowen, A.M. (1979). « Effect of heavy metals in the environment on human health » .In Contaminated soils-3rd International Conference on the biochemistry of trace elements. Paris. France: INRA p21-34.

Tableau 26 : Teneurs normales en métaux lourds dans les plantes en mg.kg⁻¹ de matière sèche) [98]

Eléments	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Valeurs normales	10	1	50	1.5	0.2

Tableau 27 : Teneurs critiques en métaux lourds (mg/kg de matière sèche) dans les plantes [99].

ETM	déficience	Toxicité
Cu	3-5	20-100
Pb	-	12-300
Zn	15-20	100-400
Ni	1-5	10-100
Co	0,2	15-50

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles de références, on peut dire que :

- Les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de base néerlandaise (Zn (600mg/kg) et de Pb (100 mg/kg) dans le sol S2) .Ceci montre un niveau de contamination de Zn et de Pb dans ce sol.

Cette pollution trouve probablement son origine par le faite que les sols soient irriguées par les eaux usées, les eaux de oued Tafna et par les eaux de barrage de Hammam Boughrara, ainsi que probablement par l'utilisation des engrais et des pesticides. La connaissance des teneurs totales en métaux lourds est nécessaire mais elle n'est cependant pas suffisante pour évaluer leur mobilité potentielle et les risques environnementaux qui en découlent. La prévision de ces risques est étroitement liée aux formes physico-chimiques sous lesquelles les métaux sont présents, c'est-à-dire à leur spéciation. L'étude de la spéciation des polluants métalliques apporte des informations sur leurs interactions avec la phase solide, et sur leurs forces de liaison avec cette dernière, donc sur leur mobilité.

I.2.2- Spéciation opérationnelle (extraction séquentielle)

La spéciation opérationnelle ou extraction séquentielle consiste à quantifier des éléments métalliques (Pb, Cu, Zn, Ni, Co) dans des phases spécifiques du sol ou du sédiment plutôt qu'à déterminer leurs teneurs totales présentes dans les échantillons. Elle a été appréhendée selon le protocole proposé par Tessier et al., [1979].

Les résultats obtenus sur les échantillons des sols S1, S2 et S3 sont reportés dans les tableaux (28 -30) et représentés sous forme des histogrammes dans les figures (25-29).

Tableau 28: Les teneurs en métaux lourds dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S1 (fraction 0,2mm) en mg /kg de MS (ppm) (extraction séquentielle).

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Phase échangeable	0,26	00	1,47	0,20	0,004
Phase acido soluble	0,173	8,40	37,2	0,70	0,368
Phase réductible	0,72	36,16	216	2,32	1,04
Phase oxydable	1,35	5,32	175	0,623	0,126
Phase résiduelle	8,45	20,30	558	16,47	1,22
Masse totale	10.953	70.18	987.67	20.313	2.758

Tableau 29 : Les teneurs en métaux lourds dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S2 (fraction 0,2mm) en mg /kg de MS (ppm) (extraction séquentielle).

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Phase échangeable	0,2	0,10	8,2	0,18	0,005
Phase acido-soluble	0,136	17,01	18,45	0,756	0,45
Phase réductible	0,64	39,20	640	3,76	1,20
Phase oxydable	1,05	4,41	14,7	6,02	0,63
Phase résiduelle	4,8	7,2	306	13,8	1,8
Masse totale	6 .826	67.92	987.35	24.51	4.08

Tableau 30 : Les teneurs en métaux lourds dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S3 (fraction 0,2mm) en mg /kg de MS (ppm) (extraction séquentielle).

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Phase échangeable	0.18	0.15	3.1	0.1	00

Phase acido-soluble	1.13	13.88	15.75	1.27	0.30
Phase réductible	3.28	34.37	374.37	15	0.93
Phase oxydable	6.42	3	36.78	0.71	0.09
Phase résiduelle	4.16	6.79	252.08	12.79	2.5
Masse Totale	15.17	58.19	682.09	29.88	3.83

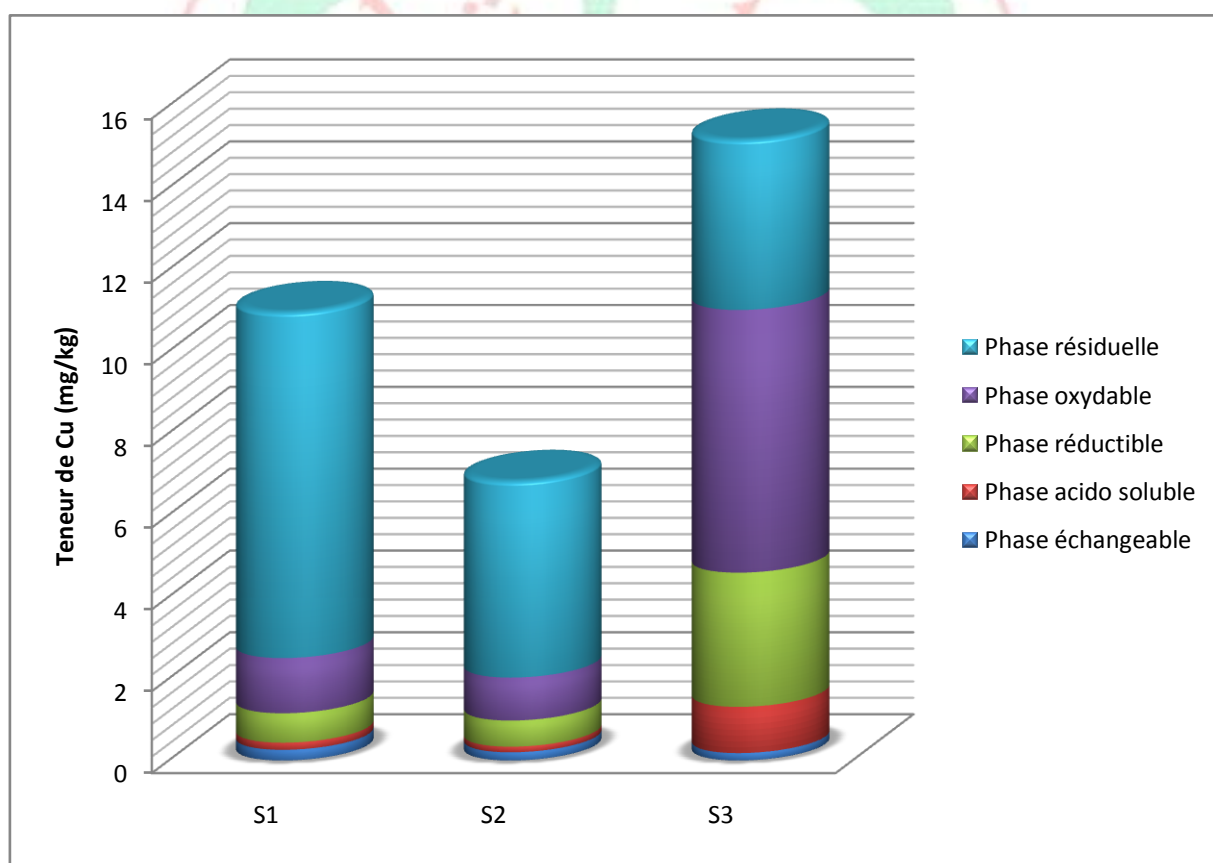


Figure 25 : Histogramme illustrant les teneurs en Cu (mg/kg de MS) dans les différentes phases dans la saison d'été de l'année 2006 dans les sols S1, S2 et S3 (extraction séquentielle)

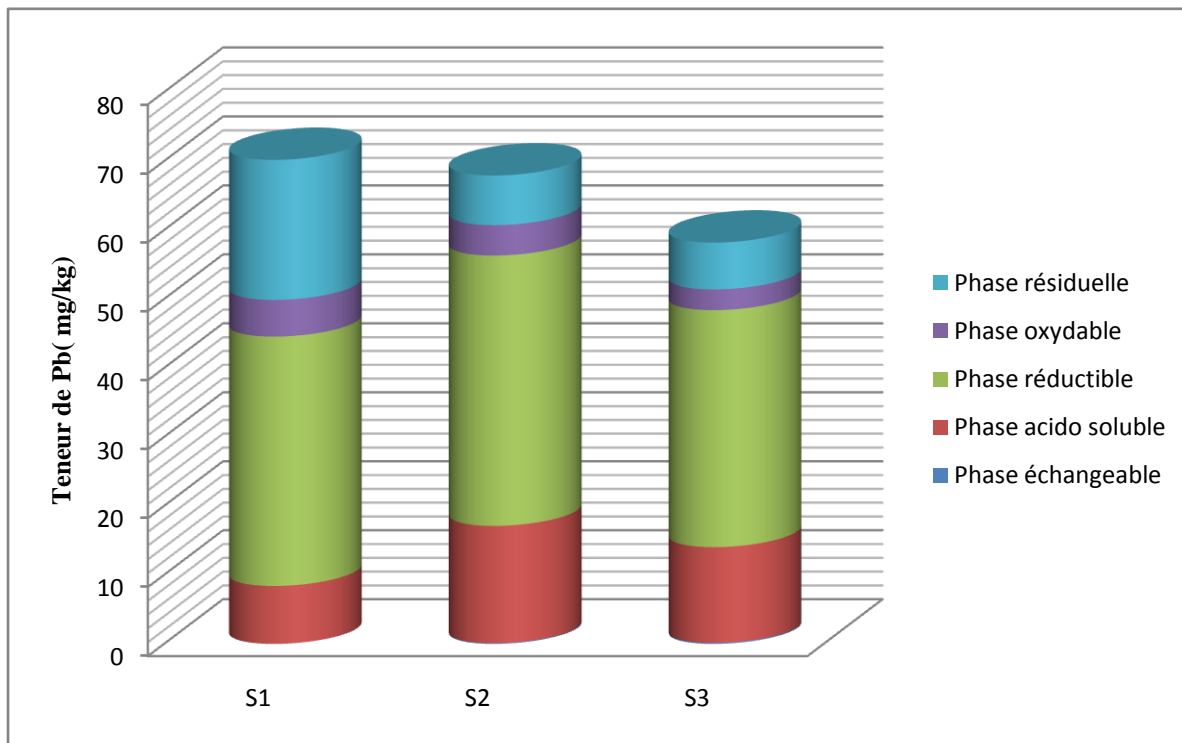


Figure 26 : Histogramme illustrant les teneurs en Pb (mg/kg de MS) dans les différentes phases dans la saison d'été de l'année 2006 dans les sols S1, S2 et S3 (extraction séquentielle)

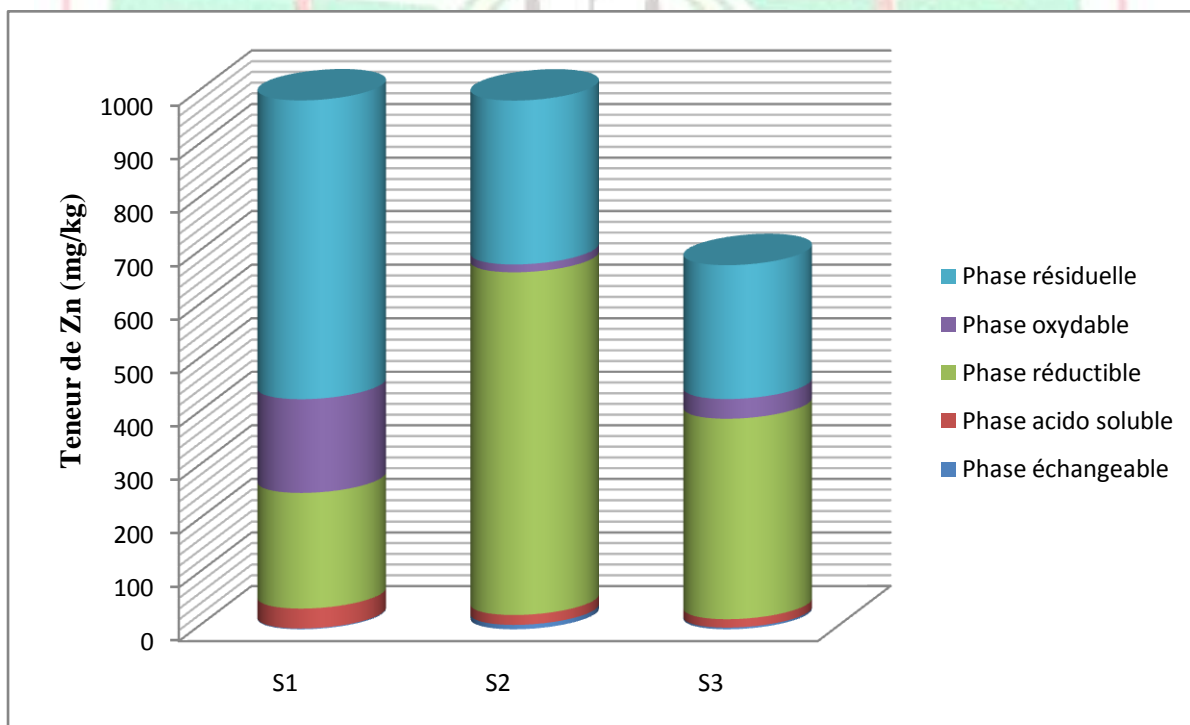


Figure 27 : Histogramme illustrant les teneurs en Zn (mg/kg de MS) dans les différentes phases dans la saison d'été de l'année 2006 dans les sols S1, S2 et S3 (extraction séquentielle)

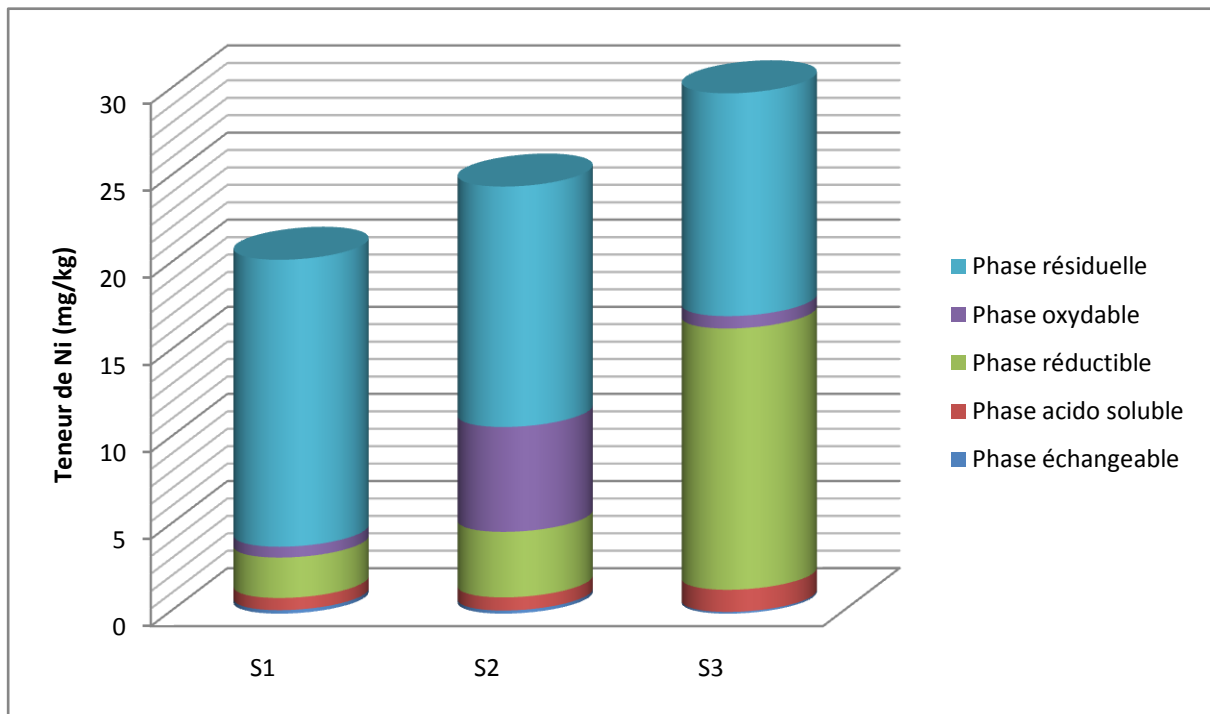


Figure 28 : Histogramme illustrant les teneurs en Ni (mg/kg de MS) dans les différentes phases dans la saison d'été de l'année 2006 dans les sols S1, S2 et S3 (extraction séquentielle)

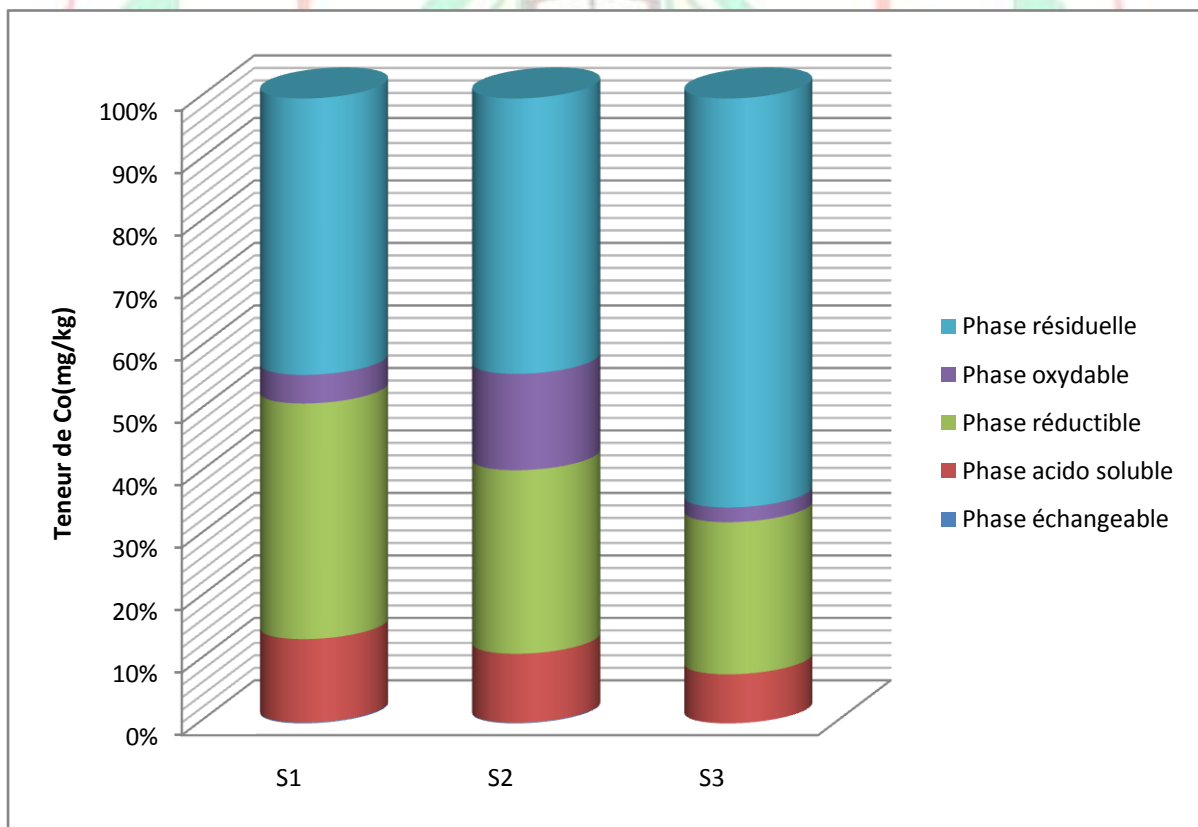


Figure 29 : Histogramme illustrant les teneurs en Cu (mg/kg de MS) dans les différentes phases dans la saison d'été de l'année 2006 dans les sols S1, S2 et S3 (extraction séquentielle)

D'après ces résultats, on remarque que :

- le Cu est très peu échangeable et principalement présent (8.45mg/kg et 4.8mg/kg) dans la phase résiduelle dans les sols S1, S2 et préférentiellement présent (6.42 mg/kg) dans la phase oxydable dans le sol S3.
- Le Pb est majoritairement présent (36.16mg/kg, 39.20 mg/kg et 34.37 mg/kg) dans la phase réductible dans les sols S1, S2 et S3. D'autre part, il est très faiblement adsorbé par la fraction échangeable. D'après ces résultats le Pb est potentiellement peu mobile.
- Le Zn est très peu échangeable. Le Zn est parmi les métaux étudiés, celui qui a les plus fortes teneurs dans la phase réductible atteignant des maximums de 216 mg/kg pour le sol S1, de 640 mg/kg pour le sol S2, et de 374.37mg/kg pour le sol S3. On notera également des teneurs élevées en Zn dans la fraction résiduelle avec un maximum de 20.30mg/kg, de 306 mg/kg et de 252.08 mg/kg respectivement pour les sols S1,S2 et S3 ,ceci indique une faible mobilité du Zn.
- Le Ni est majoritairement lié à la phase résiduelle avec un maximum de 16.47mg/kg pour le sol S1, de 13.8 mg/kg pour le sol S2 et de 12.79 mg/kg pour le sol S3. Il est également présent dans la phase réductible mais sa teneur varie d'un sol à l'autre. Elle est de 2.32 mg/kg pour le sol S1, de 3.76 mg/kg pour le sol S2 et de 15 mg/kg pour le sol S3, donc le Ni est considéré comme un élément peu mobile.
- Le Co montre un comportement similaire à celui du Ni (résiduelle), avec des proportions différentes, de 1.22 mg/kg pour le sol S1, de 1.8 mg/kg pour le sol S2 et de 2.5 mg/kg pour le sol S3. Sa part relative est moindre dans la phase réductible s'échelonnant de 1.04 mg/kg pour le sol S1, de 1.20 mg/kg pour le sol S2 et de 0.93 mg/kg pour le sol S3.

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles des références, on peut dire que :

- Un niveau de contamination en Zn pour les trois sols S1, S2 et S3 est observé. Le total des teneurs trouvées par extraction séquentielle selon Tessier et al, est respectivement de 987,67mg/Kg, de 987,35 mg/kg et de 682,09 mg/kg pour les trois sols. Ces valeurs sont très élevées, elles sont même supérieures à la valeur d'intervention ceci montre le degré de pollution en Zn et le danger pour l'environnement.

- Absence de pollution en Cu, Pb, Ni et Co dans les trois sols S1, S2 et S3. Le total des teneurs trouvées de ces métaux est inférieur aux valeurs de références.

I.2.3- Spéciation fonctionnelle

Nous avons évalué les teneurs totales et la biodisponibilité en ETM dans les sols S1, S2 et S3, en utilisant différents réactifs.

Les résultats de ces évaluations sont représentés dans les tableaux (31 -33) et représentés sous forme d'histogramme dans les figures (30-32).

Tableau 31: Les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) extrait par les solutions salines, HCl et EDTA dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S1

Extractants	Cu	Pb	Zn	Co	Ni
KNO₃ (0.1M)	2.12	19.25	49.5	6.25	13
HCl (0.1M)	0,29	3,66	–	00	00
NH₄NO₃ (1M)	1.25	12.5	18.25	0.08	4.5
MgCl₂ (1M)	1.75	10.25	20.25	0.05	2.25
CaCl₂ (0.01M)	0.875	8	45.5	0.0225	3.1
EDTA (0.1M)	2.05	42.5	–	00	00
HNO₃ (0.1M)	0.5	8.75	14.5	0.375	2
BaCl₂ (1M)	0.75	6.25	42	0.25	2.5

Figure 30 : Histogramme illustrant les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S1 (extrait avec les solutions salines, HCl et EDTA)

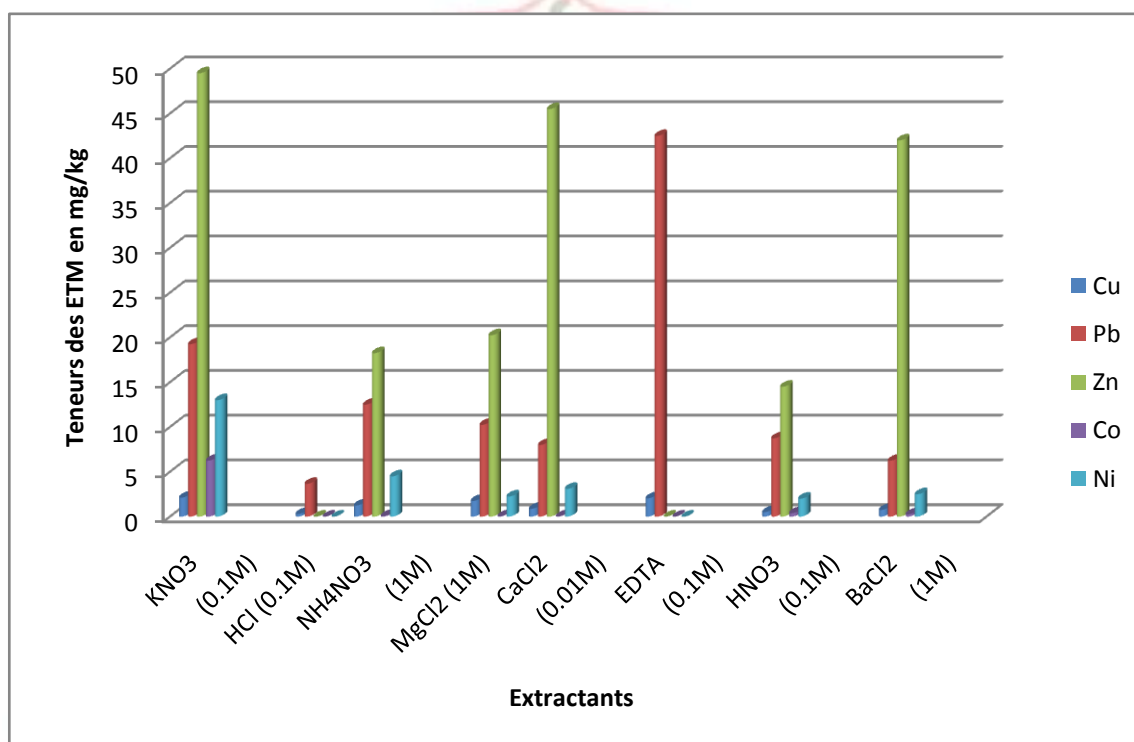


Tableau 32 : Les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) extrait par les solutions salines, HCl et EDTA dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S2

Extractants	Cu	Pb	Zn	Co	Ni
KNO₃ (0.1M)	2.12	19.25	49.5	6.25	13
HCl (0.1M)	3,10	4,21	–	00	00
NH₄NO₃ (1M)	1.25	12.5	18.25	0.08	4.5
MgCl₂ (1M)	1.75	10.25	20.25	0.05	2.25
CaCl₂ (0.01M)	0.87	8	45.5	0.02	3.1
EDTA (0.1M)	1.75	29.25	102.05	19.5	16.5
HNO₃ (0.1M)	2.75	8.25	32	5.5	4.5
BaCl₂ (1M)	1.5	31	40.5	19.5	11

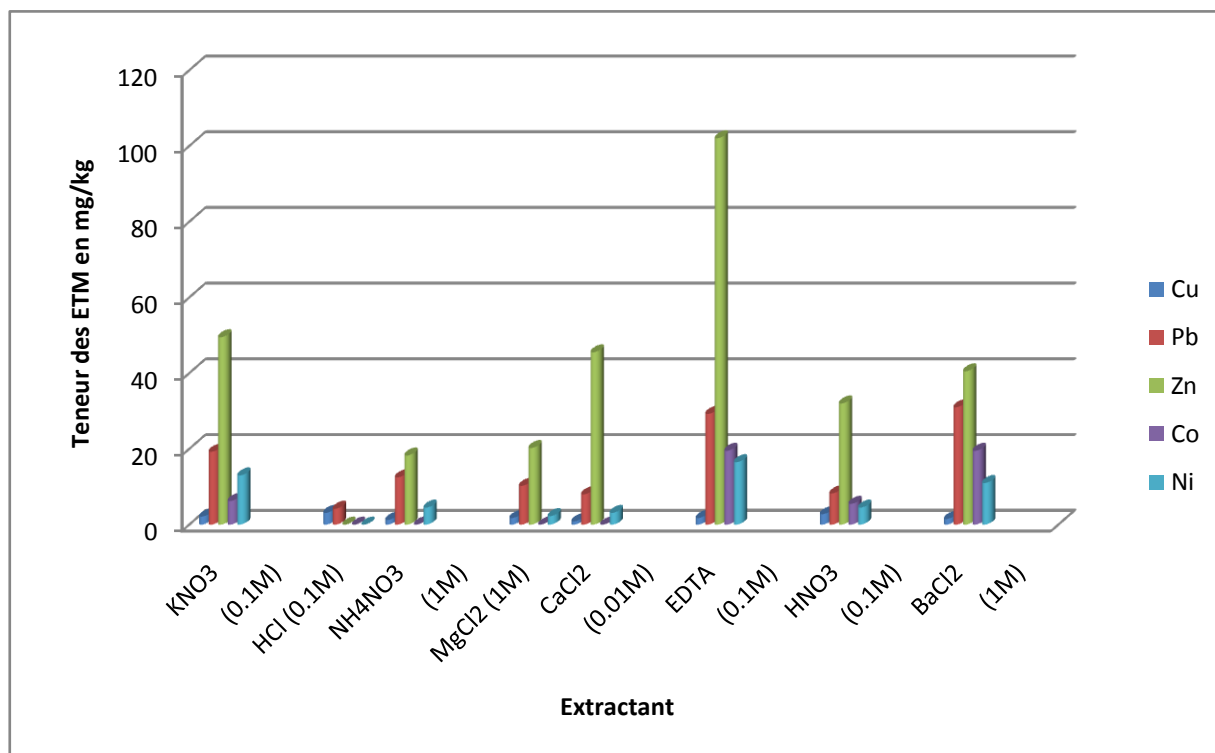


Figure 31 : Histogramme illustrant les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S2 (extrait avec les solutions salines, HCl et EDTA)

Tableau 33 : Les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) extrait par les solutions salines, HCl et EDTA dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S3

Extractants	Cu	Pb	Zn	Co	Ni
KNO₃ (0.1M)	1.75	18.75	15.5	18.75	16.5
HCl (0.1M)	3.75	2,65	18.5	0,017	0,018
NH₄NO₃ (1M)	1.35	21.5	34.75	13.75	12.25
MgCl₂ (1M)	1.25	20.75	35.75	13.75	12.25
CaCl₂ (0.01M)	1.25	25	38	16	15
EDTA (0.1M)	1.75	29.25	102.05	19.5	16.5
HNO₃ (0.1M)	5	13.25	38.5	2	1.25
BaCl₂ (1M)	5	25	63.25	5.5	10.5

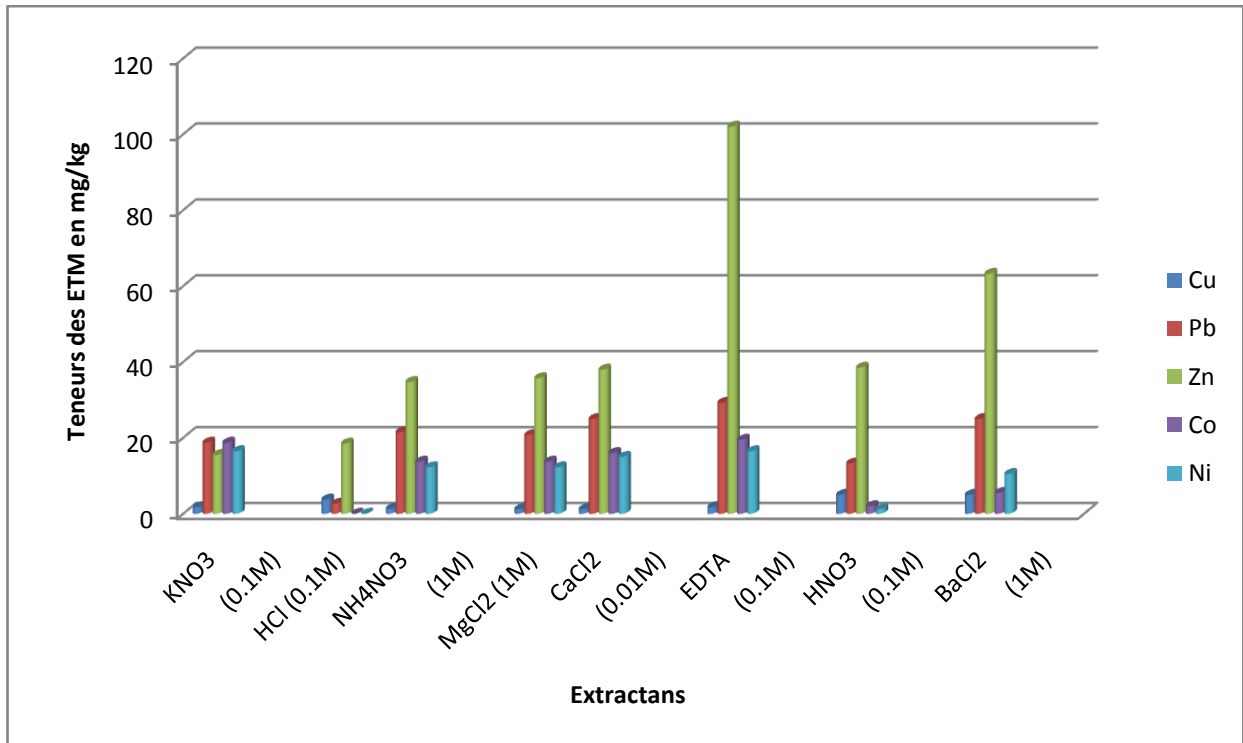


Figure 32 : Histogramme illustrant les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 du sol S3 (extrait avec les solutions salines, HCl et EDTA)

Pour pouvoir déterminer le meilleur extractant, nous avons représenté sous forme d'histogramme (fig. 33-37) les valeurs de la biodisponibilité les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue (tableau 28-30) à partir de l'extraction séquentielle.

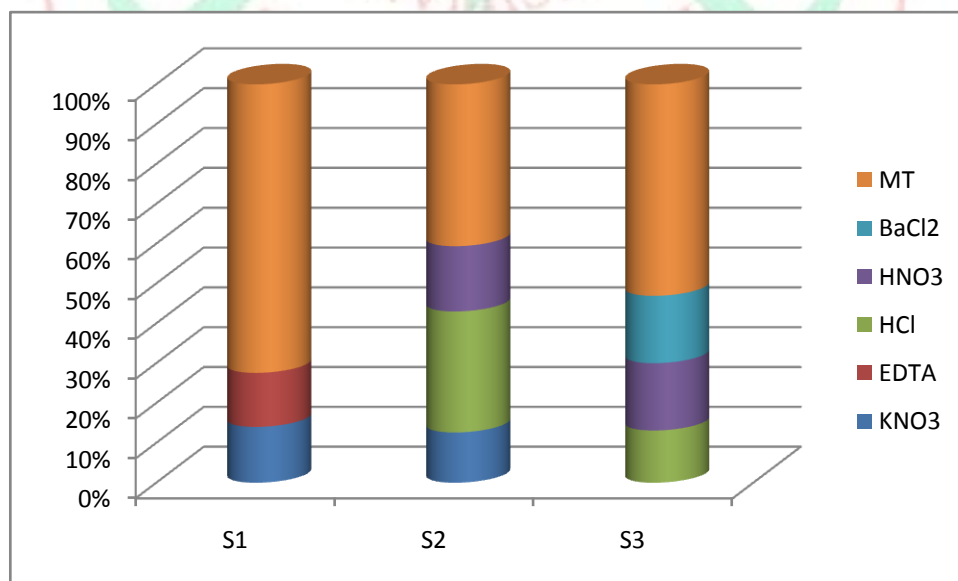


Figure 33 : les valeurs de la biodisponibilité de Cu (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols S1, S2 et S3.

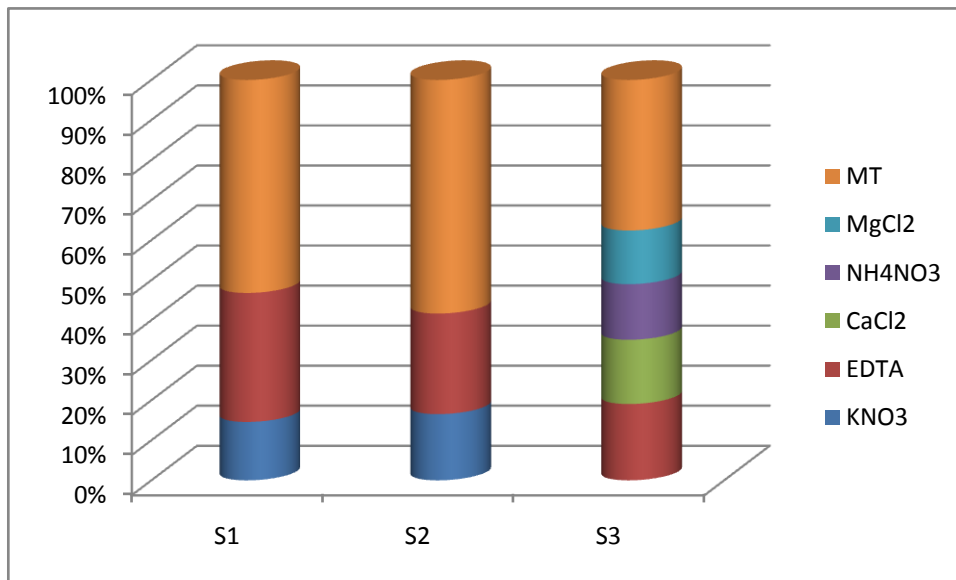


Figure 34 : les valeurs de la biodisponibilité de Pb (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols S1, S2 et S3.

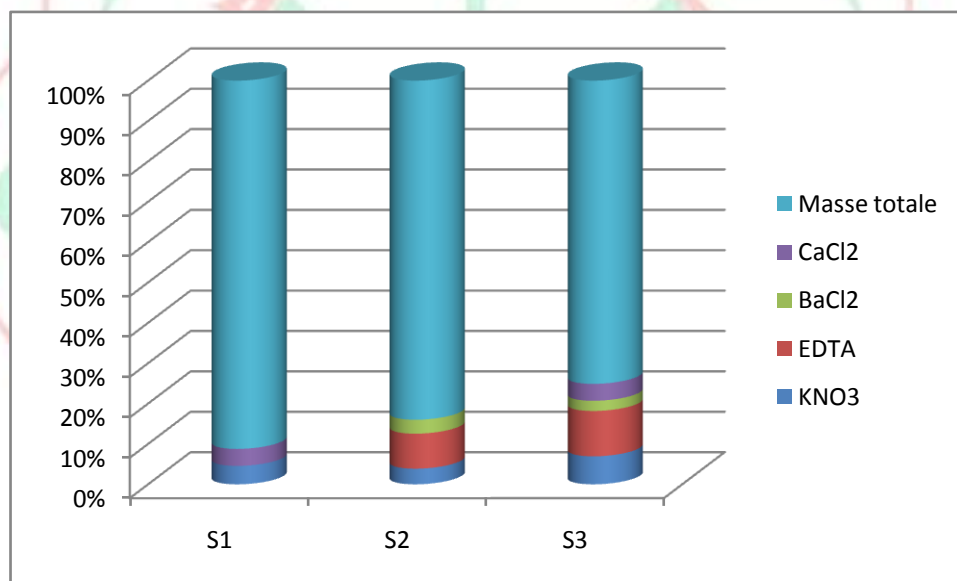


Figure 35 : les valeurs de la biodisponibilité de Zn (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols S1, S2 et S3.

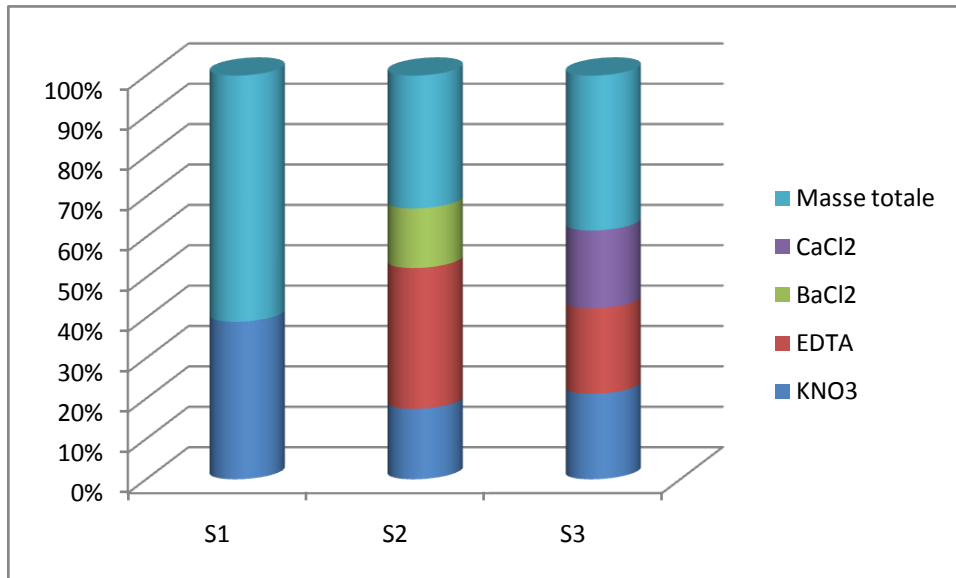


Figure 36 : les valeurs de la biodisponibilité de Ni (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols S1, S2 et S3.

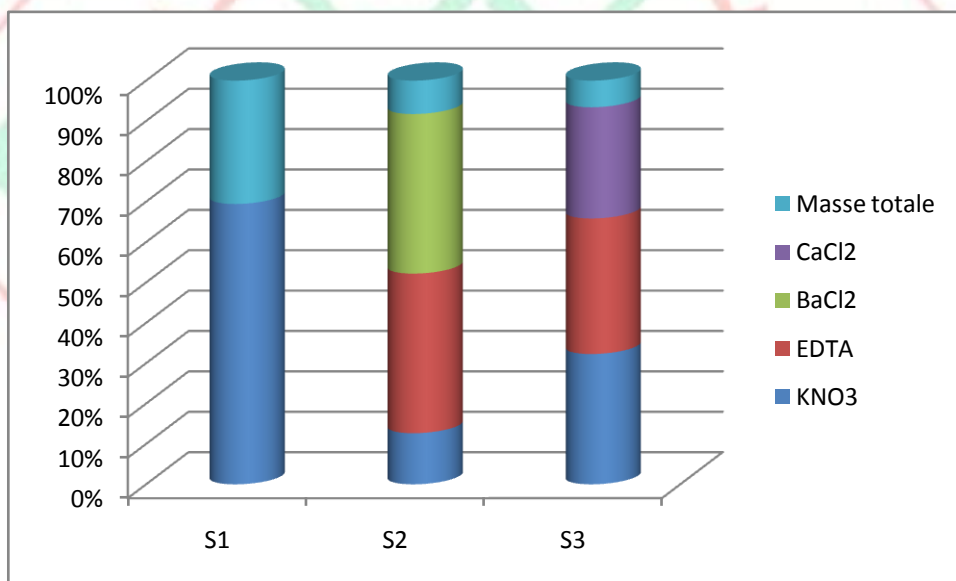


Figure 37 : les valeurs de la biodisponibilité de Co (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols S1, S2 et S3.

D'après ces résultats on remarque :

Pour le sol S1 :

- Le Cu est extrait par KNO₃ et HNO₃.
- Le Pb est mieux extrait par EDTA et KNO₃.
- Le Zn est mieux extrait par KNO₃, CaCl₂.

- Le Ni est mieux extrait par KNO_3 .
- Le Co est mieux extrait par KNO_3 .

Pour le sol S2 :

- Le Cu est extrait par KNO_3 , HCl et HNO_3 .
- Le Pb est mieux extrait par EDTA et KNO_3 .
- Le Zn est mieux extrait par KNO_3 , CaCl_2 , EDTA et BaCl_2 .
- Le Ni est mieux extrait par KNO_3 , EDTA et BaCl_2 .
- Le Co est mieux extrait par BaCl_2 , EDTA et KNO_3 .

Pour le sol S3 :

- Le Cu est extrait par BaCl_2 , HNO_3 et HCl .
- Le Pb est mieux extrait par EDTA, CaCl_2 , NH_4NO_3 et MgCl_2 .
- Le Zn est mieux extrait par EDTA, BaCl_2 et CaCl_2 .
- Le Ni est mieux extrait par EDTA, KNO_3 et CaCl_2 .
- Le Co est mieux extrait par EDTA, KNO_3 et CaCl_2 .

Ainsi, l'échelle de classement du meilleur extractant par ordre décroissant est comme suit:

- $\text{EDTA} > \text{KNO}_3 > (\text{CaCl}_2, \text{BaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3) > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$

De nombreuses études confirment d'ailleurs l'efficacité de l'EDTA pour l'extraction d'espèces cationiques telles que le Pb, le Zn, le Cu et le Co, présents dans des sols contaminés (Elliott & Shastri, 1999) [100].

Dans les trois sols, les valeurs des teneurs des cinq métaux lourds données par les différents extractants HCl , EDTA, MgCl_2 , NH_4NO_3 , CaCl_2 et BaCl_2 sont relativement faibles comparées aux teneurs totales obtenues par l'extraction à l'eau régale et à l'extraction séquentielle.

Toutefois selon ces résultats, on constate que le Zn et le Pb sont les éléments les plus biodisponibles suivi par le Ni, le Co et le Cu pour les trois sols.

II- les plantes:

- **Détermination de la teneur des ETM dans les plantes (blé, poivron, maïs) :**

L'évaluation des teneurs totales en ETM a été obtenue après minéralisation par l'eau régale. Les résultats sont donnés dans le tableau 34 et représentés par des histogrammes dans les figures (38- 42).

Tableau 34 : Les teneurs en métaux lourds (mg/kg de MS) dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs dans la saison d'été de l'année 2006(extrait par l'eau régale).

		Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Blé	Racines	8.75	39.25	582.5	10.25	00
	Feuilles	6.25	0.425	113.25	9.25	00
	Tiges	2.5	16.5	247.5	70	00
Poivron	Racines	167.5	23.5	1.075	00	10.75
	Feuilles	7.25	11.75	2.65	00	15.5

	Tiges	317.5	52.25	23.25	00	22.25
Maïs	Racines	10.5	207.5	455.575	150	00
	Feuilles	13.25	22.5	190.75	12.5	00
	Tiges	11.5	35	258.25	7	00

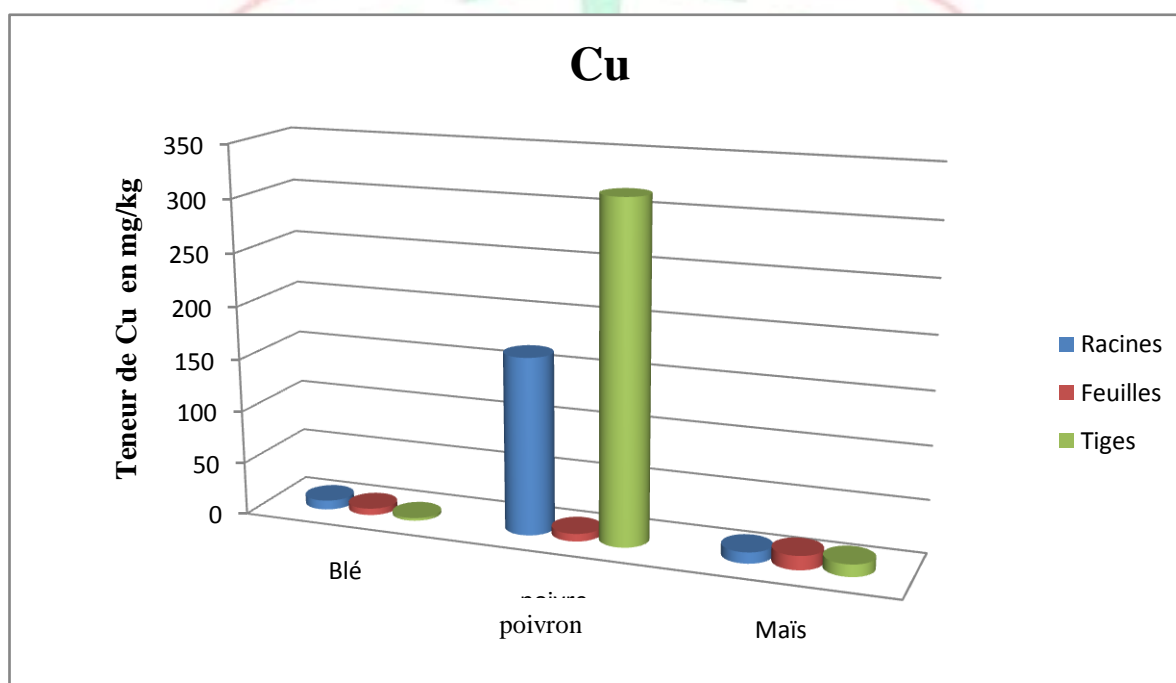


Figure 38 : Histogramme illustrant les teneurs en Cu (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs (extrait à l'eau régale).

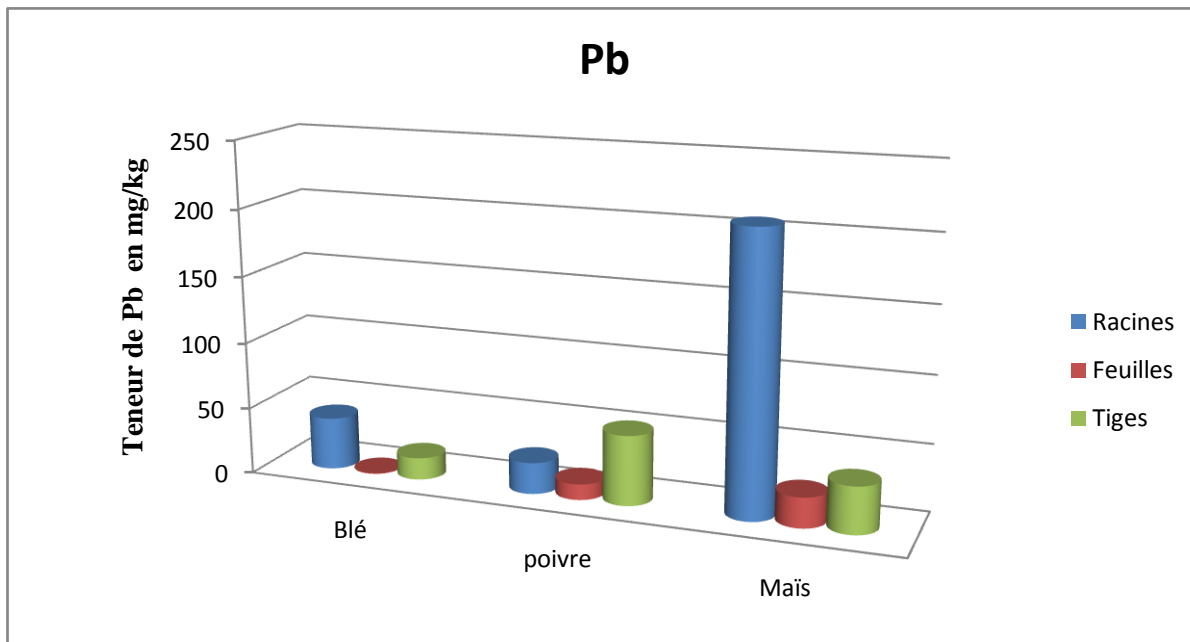


Figure 39 : Histogramme illustrant les teneurs en Pb (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs (extrait à l'eau régale)

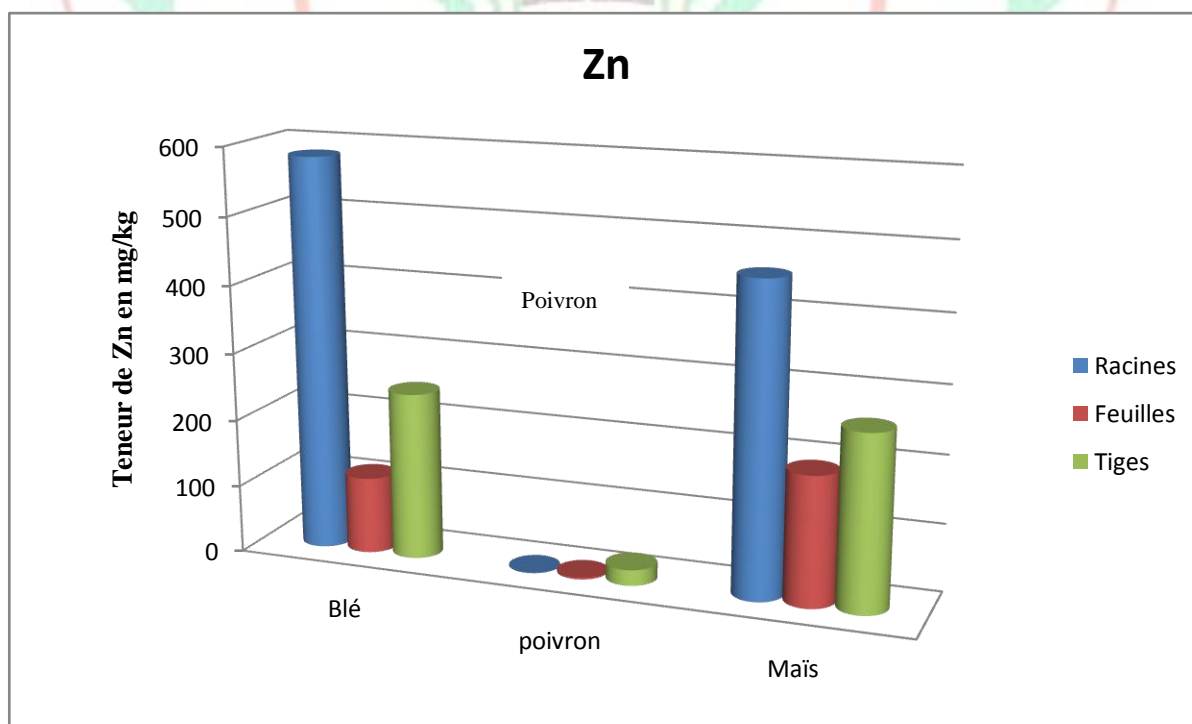


Figure 40 : Histogramme illustrant les teneurs en Zn (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs (extrait à l'eau régale)

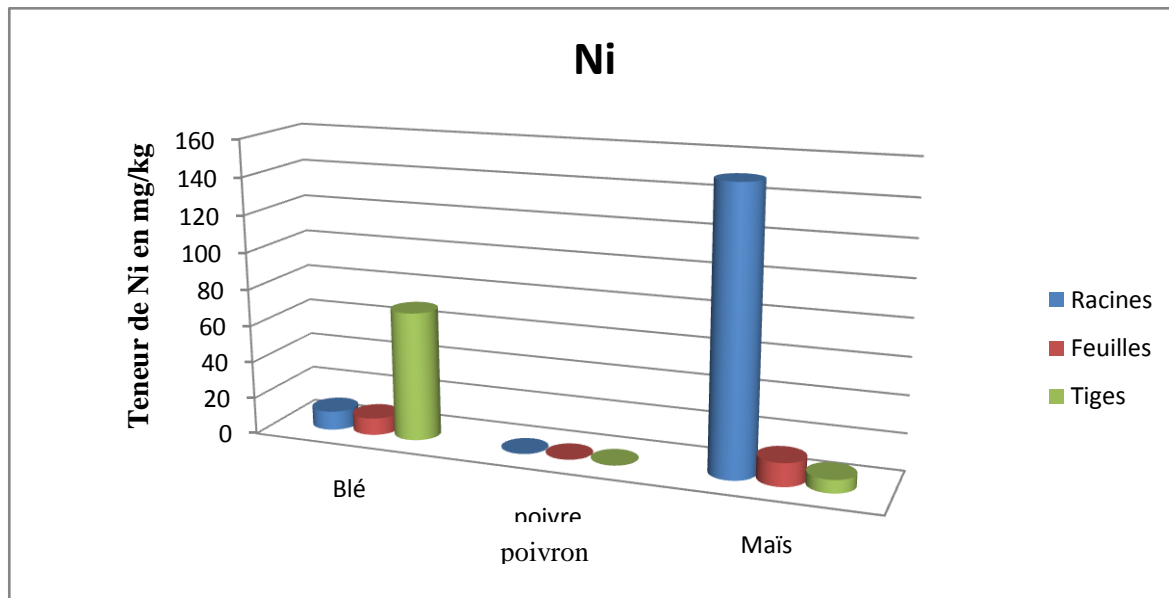


Figure 41: Histogramme illustrant les teneurs en Ni (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs (extrait à l'eau régale)

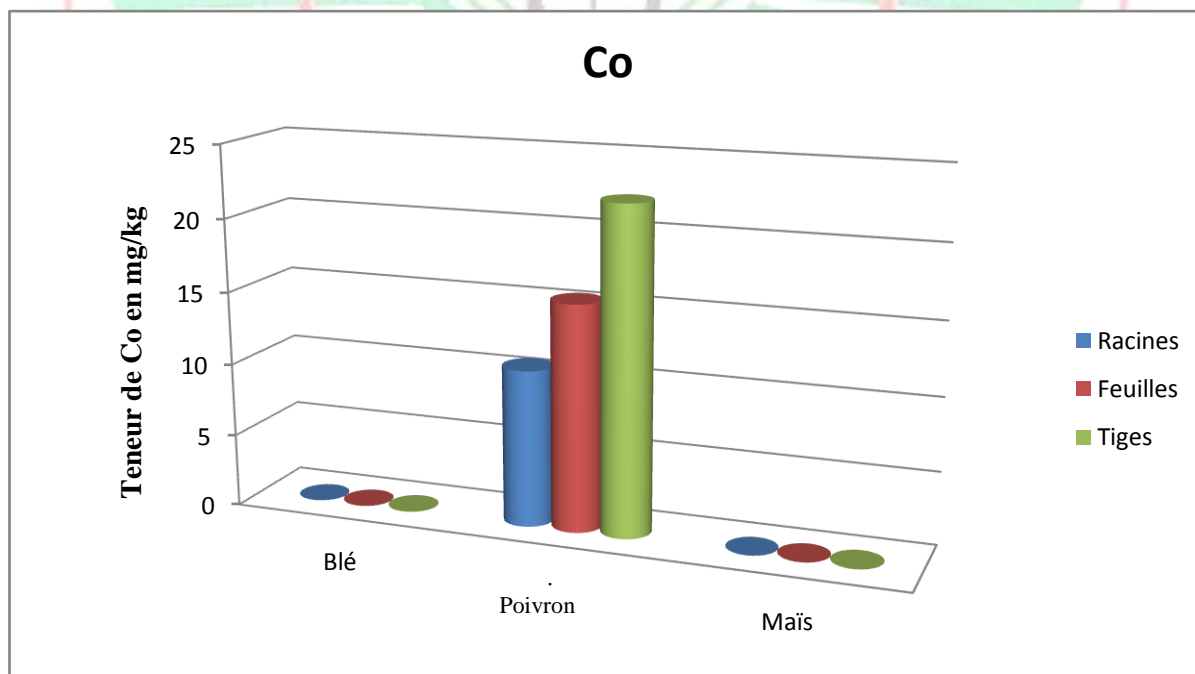


Figure 42 : Histogramme illustrant les teneurs en Co (mg/kg de MS) dans la saison d'été de l'année 2006 dans les différents organes du blé dur, du poivron et du maïs (extrait à l'eau régale)

D'après ces résultats on remarque que :

- Le Cu est majoritairement présent dans le poivron et principalement concentré au niveau de ses racines (167.5 ppm).
- Le Pb est principalement présent dans les racines du maïs (207.5 ppm).
- Le Zn est majoritairement présent dans les racines du blé et du Maïs (582.5 ppm et 455.57 ppm).
- Le Ni est présent dans le maïs et principalement concentré au niveau de ses racines (150ppm).
- Le Co est présent que dans le poivron est principalement concentré au niveau de ses tiges (22.25 ppm).

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles de références, on peut dire que :

Pour le blé :

Un niveau de contamination en Pb, Zn et Ni est observé. Les valeurs trouvées sont :

- pour le Pb dans les racines (> 39ppm) et dans les tiges (> 16ppm).
- pour le Zn dans les racines (> 582ppm), dans les feuilles (> 113ppm) et dans les tiges (> 247ppm).
- pour le Ni dans les racines (> 10ppm), dans les tiges (> 70ppm).

Pour le poivron :

Un niveau de contamination en Cu, Pb et Co est également trouvé. Les valeurs trouvées sont :

- pour le Cu dans les racines (> 167ppm) et dans les tiges (> 317ppm),
- pour le Pb dans les racines (>23ppm), dans les tiges (> 52ppm).
- pour le Co dans les feuilles (> 15ppm) et dans les tiges (> 52ppm).

Pour le maïs :

Une contamination en Pb, Zn et Ni est trouvée. Les valeurs trouvées sont :

- pour le Pb dans les racines (> 207ppm), dans les feuilles (> 22ppm) et dans les tiges (> 35ppm),
- pour le Zn dans les racines (> 455ppm), dans les feuilles (> 190 ppm) et dans les tiges (> 258ppm).

- pour le Ni dans les racines (> 150ppm), dans les feuilles (> 12ppm).

Selon les valeurs obtenues, on peut classer les métaux dans l'ordre décroissant d'absorption :

Les racines :

Blé dur : Zn > Pb > Ni > Cu

Poivron : Cu > Pb > Co > Zn

Maïs : Zn > Pb > Ni > Cu

Les tiges :

Blé dur : Zn > Ni > Pb > Cu

Poivron : Cu > Pb > Zn > Co

Maïs : Zn > Pb > Cu > Ni

Les feuilles :

Blé dur : Zn > Ni > Cu > Pb

Poivron : Co > Pb > Cu > Zn

Maïs : Zn > Pb > Cu > Ni

On comparant les résultats obtenus entre les racines et les parties aériennes de nos plantes, on peut conclure que pour :

Le blé dur : le Pb, le Zn et le Ni sont bien absorbés par les racines et migrent vers les parties aériennes, notamment le Zn et le Ni qui se concentrent dans les tiges et les feuilles.

Le poivron : le Cu, le Pb et le Co sont absorbés par les racines, puis transférés vers les parties aériennes, par contre le Zn est peu absorbé par les racines.

De même pour le maïs : le Zn, le Pb, le Cu et le Ni sont bien transférés dans les racines, les tiges et les feuilles.

Nos résultats sont comparables à ceux trouvés dans la littérature.

En effet plusieurs études ont montré une accumulation similaire de Zn dans les racines pour différentes espèces étudiées telles que le trèfle, le ray-grass, le blé et le pois (Ye et al., 2001, Souza and Rauser., 2003) [101,102].

D'autre part, on a constaté que les quantités de métaux accumulées dans les racines et les parties aériennes du blé et du maïs sont plus importantes que celles accumulées dans le poivron.

Ce résultat confirme que le type de la plante est un facteur déterminant du transfert et de l'accumulation des métaux lourds.



Conclusion

Le présent travail apporte une contribution à l'étude de l'impact de la pollution métallique sur trois sols agricoles et trois plantes cultivées. Ces sols sont choisis à partir d'un emplacement qui représente un contexte de contamination (barrage de hammam Boughrara).

L'analyse physico-chimique nous a permis d'une part de caractériser les sols étudiés :

- Ils ont une texture légèrement sableuse limoneuse.
- Ils sont légèrement basiques.
- Ils sont peu calcaires.
- Ils présentent une humidité résiduelle faible. Cela coïncide avec la faible teneur en argile.

Delà, la rétention des polluants est possible.

L'extraction chimique totale des métaux lourds par l'eau régale a permis de mettre en évidence une forte pollution de Zn et de Pb dans le sol S2.

Si les teneurs totales en métaux lourds par l'eau régale permettent un premier état des lieux, ce sont davantage la spéciation suivant la méthode de Tessier qui a permis une estimation du devenir des polluants dans les sols et une évaluation du risque environnemental.

L'extraction séquentielle pratiquée sur les sols S1, S2 et S3 a montré une source de pollution importante par le Zn.

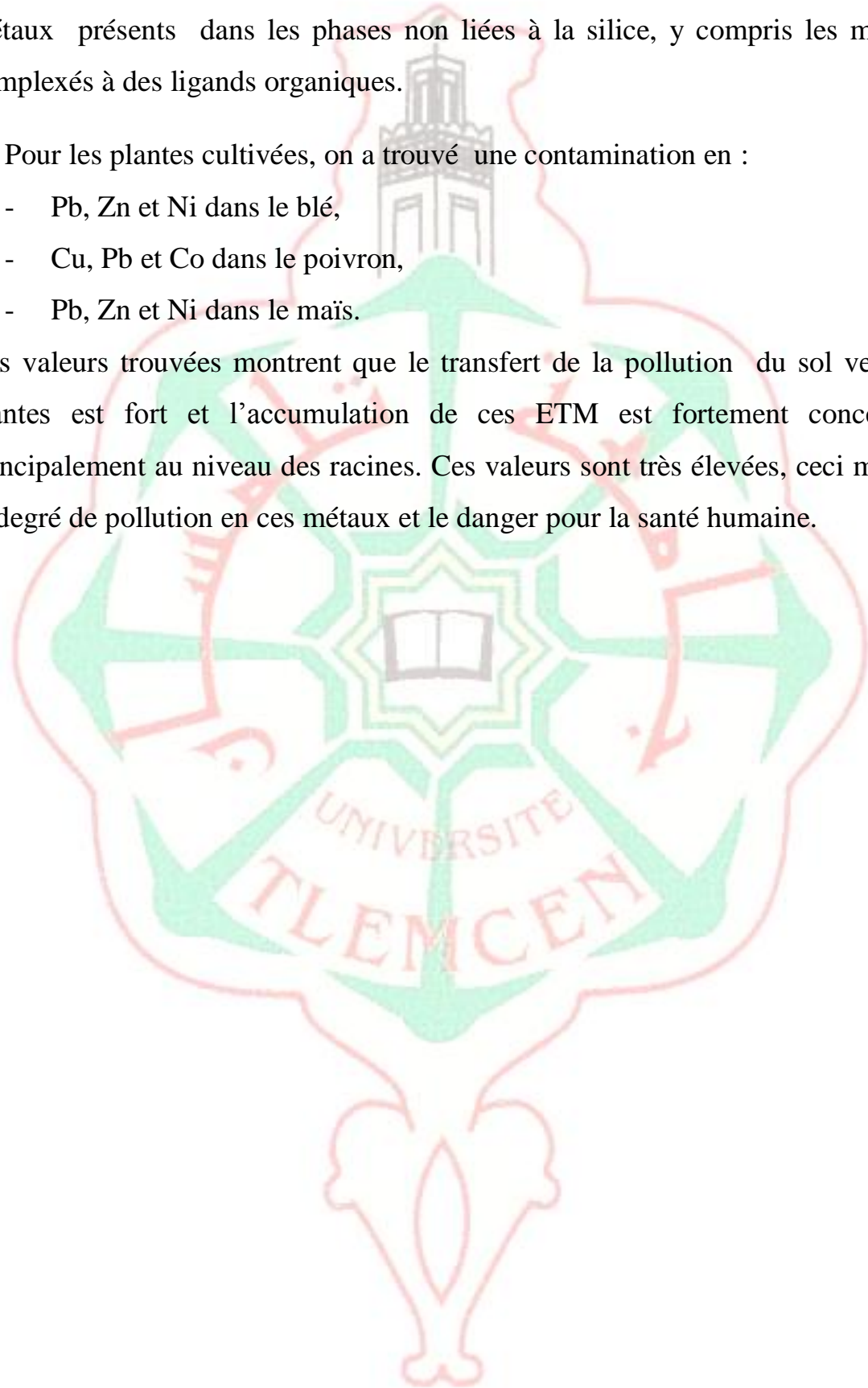
La phytodisponibilité des métaux lourds dans les sols S1, S2 et S3 a été également évaluée par plusieurs extractants tels que les solutions salines (NH_4NO_3 , CaCl_2 , BaCl_2), l'acide HCl , l'acide HNO_3 et l'agent complexant EDTA. Les meilleurs extractants sont EDTA et KNO_3 .

En effet, l'EDTA est l'extractant qui extrait mieux les métaux lourds. En générale c'est un agent chélatant ayant une capacité d'extraction maximale des métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés à des ligands organiques.

Pour les plantes cultivées, on a trouvé une contamination en :

- Pb, Zn et Ni dans le blé,
- Cu, Pb et Co dans le poivron,
- Pb, Zn et Ni dans le maïs.

Ces valeurs trouvées montrent que le transfert de la pollution du sol vers les plantes est fort et l'accumulation de ces ETM est fortement concentrée principalement au niveau des racines. Ces valeurs sont très élevées, ceci montre le degré de pollution en ces métaux et le danger pour la santé humaine.



Bibliographies

- [1] J. Gobat, M. Aragno, & W. Matthey. Le sol vivant, bases de pédologie, biologie des sols. (1998).
- [2] J. Lozet, C. Mathieu. Dictionnaire de Science du Sol. Lavoisier. (1997) p 269.
- [3] J. Doran, A. Jones, M. Arshad, J. Gilley. Determinants of soil Quality and Health. In Soil quality and soil erosion par R. Lal, Soil and Water Conservation Society. (1999) p 329.
- [4] D. Baize. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols français. Références et Stratégies d'interprétation. INRA Editions, Paris. (1997) p 410.
- [5] G. Miquel. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Sénat - office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. (2001) p 352.
- [6] S. Hopkin, Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates. Elsevier Applied Science. (1989) p 366.
- [7] C. Walker, S. Hopkin, R. Sibly, D. Peakall. Principles of ecotoxicology. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil, J. Analytica Chimica Acta, 441 (1996) 147-156.
- [8] V. Truphème-Maisonnave. Caractérisation des éléments traces métalliques dans les amendements et dans les complexes amendements-sols et étude des transferts. (Thèse de doctorat) INP Toulouse. (2000) p 244.
- [9] M. Van der Perk. Soil and Water Contamination, from molecular to catchment scale. (2006).
- [10] E. Dambrine, J. Party, B. Pollier, M. Nicolăi, A. Probst, C. Rozin, & M. Duc, Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien. Revue Forestière Française. 2 (1998) 173-183.
- [11] G. Pedro, & A. Delmas. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. Annales agronomiques - Numéro spécial: Les oligo-éléments en France. 21 (1970) 483-518.
- [12] D. Sparks. Environmental soil chemistry. San Diego. (1995) p 267.
- [13] D. Gavalda. Devenir des éléments traces métalliques dans les boubènes (Luvi-Redoxysol) après épandage de boues granulees. (Thèse de doctorat) INPT-ENSAT, (2001) p 258.
- [14] V. Goldschmidt. Geochemistry. (1954) p 730.
- [15] J. Aubouin, R. Brousse, & J. Lehman. Précis de géologie. Paris. (1975) p 717.

- [16] G. Sposito. *The Chemistry of Soils*. New York. (1989) p 277.
- [17] J. Legros. *Les grands sols du monde*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. (2007) p 574.
- [18] McBride, M. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium-oxide surfaces on clay minerals –comment, *J. Soil Science Society of America Journal*. 55 (1991) 1508-1509.
- [19] D. Aubert, P. Stille, & A. Probst. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence, *J. Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65 (2001) 387-406.
- [20] J. Davies, & J. Leckie. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci*. 67(1978) 90-107.
- [21] W. Strumm, & J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York. (1981) p 583.
- [22] G. Sposito. *The Chemistry of Soils*. New York. (1989) p 277.
- [23] R. Swift, R. McLaren. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In Bolt, G.H.; Boodt, M.F.; Hayes, M.H.B.; McBride, M.B. (Ed.) *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publications, (1991)p 257-292.
- [24] U. Fortner. Chemicals forms and reactivities of metals in sediments in « chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil », Leschber R., Davis R.D., L’Hermite P., CEC, Elsevier Applied Science publishers. (1985) p 1-30.
- [25] W. Koskinen, S. Harper. The retention Process: Mechanisms. In: H. Cheng (Ed), *Pesticides in the soil Science society of America Inc*. (1990) p51-77.
- [26] W. Salomons, U. Forstener, P. Mader. *Heavy Metals: problems and solutions*. Berlin, Germany : Springer-Verlag, (1995) p 430.
- [27] P. Espiau. Le complexe absorbant. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), *Pédologie, tome II, Constituants et Propriétés du sol*. Paris, France: Masson. (1994) p 489-510.
- [28] M. Pansar-Kallio, P.K. G. Manninen Specification of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, 204 (1997) 193-200.
- [29] G. M. Gadd. Metals and microorganisms :a problem of definition. *FEMS Microbiol Lett*, 79 (1992) 197-203.
- [30] J. Berthlin, C. Leyva, F. Toutain. Biologie des sols : Rôles des organismes dans l’altération et l’humification. In : M. Bonneau and B., Souchier (Eds.), *Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II*. Paris, France: Masson, (1994) p143-237.
- [31] H. L. Ehrlich. *Geomicrobiology*. 3rd Ed. New York, Ny : Marcel Inc. (1996) p719.

- [32] R. Bayard, V. Desjardin, R. Gourdon, Bio-lixiviation et Bio-immobilisation des Métaux Lourds dans les Sols. Contrat ADEME N°9874034, Essais de traitement de sol, Villeurbanne, France : LAEPSI- INSA de Lyon. (2002) p 159.
- [33] D. R. Lovley. Dissimilatory metal reduction. *Annu Rev Microbiol.* 47 (1993) 263-290.
- [34] J. F. Stolz, P. Base, R. S. Oremland. Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium. *Int Microbiol.* 5 (2002) 201-207.
- [35] A. C. M. Bourg. Metal in aquatic and terrestrial systems : sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Springer Verlag. (1988) p 3-30.
- [36] L. J. Evans. Chemistry of metal retention by soils, *J. Environmental Science and Technology.* 23(9) (1989) 46-56.
- [37] D. Baize. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols(France). Paris, France: INRA Pub (1997) p 408.
- [38] A. M. Bernard. Effects of heavy metals in the environment on human health. In: Contaminated soils-3rd International conference on the biochemistry of trace elements. Paris, France: INRA. (1997) p21-34.
- [39] S. P. McGrath, A. M. Caudri, K. Giller. Long-term effects of metal in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology.* 14 (1995) 94-104.
- [40] E. Baath. Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracted after homogenization-centrifugation, *J. Soil Biology and Biochemistry.* 24 (1992) 1167-1172.
- [41] P. Doelman, E. Jansen, M. Michels et al. Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter, *J. Biology and Fertility of soils.* 17 (1994) 177-184.
- [42] P. H. Bourrelier, J. Berthelin. Contamination des sols par les Eléments en trace : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc. (1998) p 440.
- [43] J. M. Azcue, J. O. Nriagu. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration,* 52 (1995) 81-89.
- [44] P. H. Mascheleyn, R. D. Delaune, W. H. Jr. Patrick. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil, *J. Environ Sci Technol,* 25(1991) 1414-1419.
- [45] T. J. Logan, s. J. Trama. Trace metals in agricultural soils; In *Metals in groundwater.* Edition Lewis Publisher. (1993) p 309-347.

- [46] J. E. Fergusson, R. W. Rayes, T. S. Young, S. H. Theiwe. Heavy metal pollution by traffic in Christchurch, New Zealand: lead and cadmium content of dust, soil, and plant samples, *J. New Zealand Journal of Science*. 23 (1980) 293-310.
- [47] D. L. Spark. *Environmental soil chemistry*. Academic Press. (1998) p 267.
- [48] S. Gombert, L. Galsomiès, C. Rausch de Traubenberg, S. Leblond, R. Losno, J. Colin & B. Charré. *Pollution atmosphérique par les métaux, Biosurveillance des retombées*. EDP Sciences / ADEME. (2005) p 53.
- [49] D. Baize. Teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français, résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'environnement*, 39 (2000)14p.
- [50] Wedepohl, K. The composition of the continental-crust, *J. Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (1995) 1217-1232.
- [51] Tremd- schaubert, A., Feix, P. Contamination des sols, Transferts des sols vers les plantes. EDP Sciences / ADEME. (2005) p 17-18.
- [52] M.N.V.Prasad, J. Hagemeyer. (eds.). *Heavy metal stress in plants. From molecules to ecosystems*. Springer. (1999) p 401.
- [53] M. Ferrandon, A. Chamel. Absorption foliaire des oligo-elements, *J. Perspectives Agricoles*. 134 (1989) 22-30.
- [54] OFEFP. *Sols pollués-métaux lourds et plantes bioindicatrices*. Documents Environnement n° 58, Sol, Berne, Suisse. 1996.
- [55] R. Bargagli. Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer (1998) p 324.
- [56] F. Zwickert. Etude de la contamination des légumes par le plomb. Mémoire de diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 1992.
- [57] A. Kabata-Pendias, H. Pendias. *Trace Elements in Soils and Plants*. Second edition, CRC Press, Boca Raton, Etats-Unis. 1992.
- [58] D. Soltner. *Les bases de la production végétale*. Tome III – la plante et son alimentation. 2eme edition. Collection Sciences et Techniques Agricoles. (1999) p 304.
- [59] C. Juste. Problèmes poses par l'évaluation de la disponibilité pour la plante des éléments-traces du sol et de certains amendements organiques, *J. Science du Sol*. 2 (1983) 109-122.
- [60] V. Paulin. Caractérisation d'éléments-traces dans le sol : Etude du transfert dans une culture de maïs en champs. Mémoire de fin d'études, ENESAD, Dijon. 1995.
- [61] M.E. Farago. *Plants and the chemical elements, biochemistry, uptake, tolerance and toxicity*. VCH, Weinheim, Allemagne. (1994).

- [62] S.A. Barber. Soil Nutrient Bioavailability: a mechanistic approach. John Wiley and Sons, New York, Etats-Unis. (1984).
- [63] M.E. Farago. Plants and the chemical elements, biochemistry, uptake, tolerance and toxicity. VCH, Weinheim, Allemagne. (1994).
- [64] Haan de F.A.M., Visser-Reyneveld, M.I. Soil Pollution and Soil Protection. International Training Centre (PHLO), Wageningen Agricultural University, Wageningen, Pays-Bas. (1996).
- [65] D.A. Cataldo, R.E. Wildung, T.R. Garland. Speciation of Trace Inorganic Contaminants and Bioavailability to Animals : An Overview. *J. Environ. Qual.* 16 (1987) 289-295.
- [66] J.L. Morel. Bioavailability of Trace Elements to Terrestrial Plants. *In* : J.Tarradellas, G. Bitton, D. Rossel (eds.). *Soil Ecotoxicology*. CRC, Lewis Publishers, Boca Raton, Etats-Unis, 6 (1997)141-175.
- [67] R. Leschber, R.D. Davis, P. L’Hermite, Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils. CEC, Elsevier Applied Science Publishers. (1984).
- [68] A.W. Rose, H.E. Hawkes, J.S. Webb. *Geochemistry in mineral exploration*. 2nd edition, Academic. (1979).
- [69] I.E.T. Pollution des eaux du barrage Hammam Bouhrara. Réalité par l’inspection de l’environnement. Tlemcen, Algérie. (Septembre 2003).
- [70] L. Benadda, S.M. Sidhom et M. Benadda. Protection du barrage de Hammam bouhrara contre la pollution, Séminaire National sur l’eau, UAB. Tlemcen, Algérie. (juin 2001).
- [71] AFNOR. *Qualité des Sols. Recueil de Normes Françaises*. (1994).
- [72] NF X 31-101. *Qualité des Sols. Préparation d’un échantillon de sol pour l’analyse physicochimie. Séchage, émmttage et tamisage*. (1992).
- [73] B. Lerner, A.J. Seen, A. Townsend. Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711, *J. Analytica Chimica Acta*. 556 (2006) 444-449.
- [74] P.H. Quevauviller, M. Lachika, E. Barahona, G. Rauret, A. Ure et al. Interlaboratory comparaison of EDTA and DTPA procedures prior to certified reference material NIST 2711, *J. Analytica Chimica Acta*. 556 (1996) 444-449.
- [75] W. Salomons, U. Forstner. Trace metal analysis on polluted sediments II, *J. Evaluation of environ Technol.* 1 (1980) 506-510.

- [76] A. Lebourg, T. Stercejman, H. Ciesielski, N. Proix. Intérêt de différents réactifs d'extraction Chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol, *J. Agronomie*. 16 (4) (1996) 201-215.
- [77] G. Rauret. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *J. Talanta*, 4 (1998) 449-455.
- [78] J.L. Gomez Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, Selectivity assesment of a sequential extraction procedures for metal mobility characterization using model phases, *J. Talanta*. 52 (3) (2000) 545-554.
- [79] Bermond, A. Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity, *J. Analytica Chimica Acta*, 533 (2001) 79-88.
- [80] P.M.V. Nirel, F.M.M. Morel. Pitfalls of sequential extractions, *J. Water Research*. 24(8) (1990) 1055-1056.
- [81] I.M.C. Lo, X.Y. Yang. Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method, *J. Waste Management*. 18(1) (1998) 1-7.
- [82] McGrath, S.P., Cegarra, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil. J. Soil Sci.* 43(1992) 313-321.
- [83] Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of botton sediments, *J. Environ. Sci. Technol.* 23(1989) 1015-1020.
- [84] A. Tessier, P.G.C. Campbell. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chemistry* 60 (1998) 1475-1476.
- [85] W.H. Patrick, M. Verloo, Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions, *J. Water Science and technology*. 37(1998) 6-7, 165-173.
- [86] Ph. Quevauviller. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis II. Certified reference materials. *Trends in analytical chemistry*. 17 (10)(1998 b) 632-642.
- [87] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chemistry*. 51(1979) 844.
- [88] D. Dong, Y. M. Nelson, L. W. Lion, M.L. Shuler, W. C. Ghiorse. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material natural surface coating as determined by selective extractions : new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, *J. Water Research*. 34(2) (2000) 427-436.

- [89] A. P. Bermond, I. Yousif. Reliability of comparisons based on sequential procedures applied to soil samples: the thermodynamic point of view, *J. Environmental Technology*. 18(1997) 219-224.
- [90] C. Khebohian, C.F. Bauer. Accuracy of Selective Extraction Procedures For Metal Speciation in Model Aquatic Sediment. *Anal. Chemistry*. 59 (1987) 1417-1423.
- [91] A.M. Ure. Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *J. Sci. Tot. Environ*. 178 (1996) 1-10.
- [92] Q.B. He, B.R. Singh. Cadmium availability to plants as affected by repeated applications of phosphorus fertilizers, *J. Acta Agric. Scand*. 45 (1995) 22-31.
- [93] A. Rada. Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc) : contribution du fond géochimiques et des apports anthropogéniques dans le transfert du cadmium dans un système sol-plante. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech. (1996) p153.
- [94] L. Boukhars. Effet de l'utilisation de différentes sources de métaux lourds (eaux usées brutes et traitées, boues, sels métalliques) sur leur transfert aux plantes-Rapport avec la salinité du sol. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech. (1997) p150.
- [95] Osol. Ordonnance sur les polluants du sol. Berne. (1986) p4.
- [96] J. Wu, L.J. West, D.I. Stewart. Effet of Humic substances on Cu (II) solubility in kaolin-sand soil, *J. Journal of Hazardous Materials*. 94 (2002) 223-238.
- [97] D. Baize. Guide des analyses courantes en pédologie. Paris, France : INRA Pub. (1988) p 172.
- [98] M. N. V. H. M. Prasad. D'Oliveira Freitas. Metal Hyperaccumulation in plants-Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *J. Electronic. Biotechnology*. 6 (2003) 110-146.
- [99] NK Fageria, VC Baligar, RB Clark. Micronutrient cultures, Fageria production advances in agronomy, New York. 77 (2002) 189-272.
- [100] ZH Ye, ZY Yang, GYS Chan, MH. Wong. Growth response of *Sesbania rostrata* and *S. cannabina* to sludge-amended lead/zinc mine tailings-a greenhouse study, *J. Environment International*. 26 (2001) 449-455.
- [101] H. A. Elliot, N. L. Shatri. Extractive Decontamination of metal -Pollution Soils using Oxalate, *J. Water, Air, & Soil. Pollution*. 110 (1999) 335-346.
- [102] JF. Souza, WE. Rauser. Maize and radish sequester excess cadmium and zinc in different ways, *J. Plant. Science*. 165 (2003) 1009-1022.

Résumé

L'objectif de ce travail a consisté à une évaluation des atteintes aux sols à vocation agricole et à végétation naturelle due à l'irrigation par les eaux chargés en métaux lourds, en provenance du barrage de Hammam Boughrara, d'oued Tafna et des eaux usées des égouts et ainsi des rejets atmosphériques provenant des axes routiers de la ville de Hammam Boughrara situé à 50 km de la ville de Tlemcen. Nous avons effectuée cette étude aux cours de la saison de l'année 2006. Les extractions pratiquées sur les sols ont montré des teneurs totaux supérieures aux normes limites, générant ainsi une contamination par le zinc.

Quant aux végétaux cultivés, l'étude indique un risque potentiel écologique du blé dur, du poivron et du Maïs contaminés particulièrement par le Zn, le Pb et le Ni dans le blé dur, le maïs et par le Pb, le Co et le Cu dans le poivron, provenant ainsi des risques potentiels pour la santé.

Mots clés : blé dur, poivron, maïs, métaux lourds, sol, contamination, extraction séquentielle.

Abstract

The objective of this work involved an assessment of damage to agricultural soils and natural vegetation due to irrigation water laden with heavy metals, from the dam Boughrara Hammam, Wadi Tafna and sewage and waste water and air emissions from roads in the town of Hammam Boughrara located 50 km from the city of Tlemcen. We conducted this study to the season of 2006. Extractions performed on soils showed total concentrations above the standards limits, thereby generating a zinc contamination.

As for the plants grown, the study indicates a potential ecological durum wheat, peppers and corn especially contaminated by Zn, Pb and Ni in durum wheat, corn and Pb, Co and Cu in pepper, and from the potential risks to health.

Keywords: durum wheat, pepper, but, heavy metals, soil contamination, sequential extraction.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة تقييم الأضرار التي لحقت التربة الزراعية و النباتات الطبيعية نتيجة لمياه الري التي تحتوي على المعادن الثقيلة من سد حمام بوغرارة , وادي تافنة , مياه الصرف الصحي و انبعاثات الهواء من الطرق في بلدة حمام بوغرارة تقع على 50 كلم من مدينة تلمسان في فصل الصيف لسنة 2006 وقد أظهرت عمليات الاستخراج التي أجريت على التربة مقادير تتجاوز حدود المعايير مما يولد التلوث بالزنك , أما بالنسبة للنباتات تبين الدراسة تلوث القمح القاسي و الذرة بالرصاص , الزنك , النيكل و تلوث الفلفل بالنحاس , الكوبالت , الرصاص , مما تسبب مخاطر على الصحة .

كلمات البحث: القمح القاسي , والفلفل , الذرة , والمعادن الثقيلة , تلوث التربة , استخراج متتابعة