

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT D'ECOLOGIE ET D'ENVIRONNEMENT



MEMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN BIOLOGIE

OPTION : ECOTOXICOLOGIE

THEME

**EVALUATION DU RISQUE DE CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE PAR
LES METAUX LOURDS SUSCEPTIBLES D'ETRE PRESENTS DANS LES
PRODUITS FERTILISANTS AGRICOLES**

Présenté par:

Fatiha MEKIRCHA

Devant le Jury:

Dr. KHELILI SMAIL

Pr. Université de Jijel

PRESIDENT

Dr. LEGHOUCI ESSAID

Pr. Université de Jijel

RAPPORTEUR

Dr. LAHOUEL MESBAH

M.C. Université de Jijel

EXAMINATEUR

Dr. MENAD AHMED

M.C. Université de Constantine

EXAMINATEUR

Dr. HOUHAMDI MOUSSA

M.C. Université de Guelma

EXAMINATEUR

2007-2008

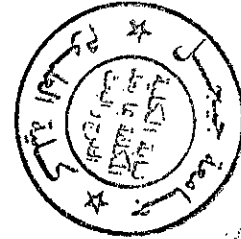
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT D'ECOLOGIE ET D'ENVIRONNEMENT



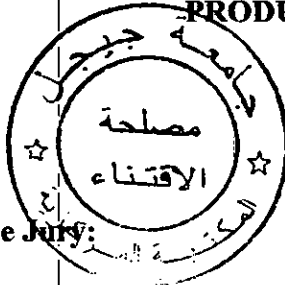
MEMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN BIOLOGIE

OPTION : ECOTOXICOLOGIE

THEME

EVALUATION DU RISQUE DE CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE PAR
LES METAUX LOURDS SUSCEPTIBLES D'ETRE PRESENTS DANS LES
PRODUITS FERTILISANTS AGRICOLES



Présenté par:

Fatiha MEKIRCHA

Devant le Jury:

Dr. KHELILI SMAIL

Pr. Université de Jijel

PRESIDENT

Dr. LEGHOUCHI ESSAID

Pr. Université de Jijel

RAPPORTEUR

Dr. LAHOUEL MESBAH

M.C. Université de Jijel

EXAMINATEUR

Dr. MENAD AHMED

M.C. Université de Constantine

EXAMINATEUR

Dr. HOUHAMDI MOUSSA

M.C. Université de Guelma

EXAMINATEUR

2007-2008

Remerciements

Un travail de thèse n'est pas un travail solitaire, loin s'en faut, mais le résultat de l'interaction avec une multitude de personnes, apportant chacune ses compétences et ses idées, contribuant à faire avancer le navire vers la destination fixée. Aussi, dans les quelques lignes qui vont suivre, j'aimerais remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse.

J'aimerais en tout premier lieu remercier mon dieu le tout puissant qui m'a donné la capacité afin d'accomplir ce modeste travail et qui m'a guidé vers le bon chemin.

Je voudrais témoigner ma plus vive reconnaissance à mon directeur de thèse, monsieur Leghouchi Essaid, professeur de l'université de Jijel, je le remercie particulièrement pour son souci de formation, son ouverture d'esprit, sa rigueur scientifique, ses encouragements en me faisant partager son expérience, et ses connaissances scientifiques, m'aidant ainsi à faire mes premiers pas dans le monde de la recherche. Mille merci monsieur pour tous les conseils avisés que vous m'avez donné tout au long de ce travail, pour votre immense disponibilité malgré vos occupations et pour votre soutien constant. Vous avez guidé la réalisation de cette thèse avec efficacité et compétence. Soyez assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr Khelili Smail, Professeur de l'université de Jijel, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'exprime vivement mon estime et mes remerciements aux membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur d'y prendre part et qui ont sacrifié de leur temps précieux pour évaluer ce travail: Monsieur Lahouel Mesbah, MC à l'université de Jijel pour l'honneur qu'il me fait en m'a permis de bénéficier de leurs compétences et de leurs connaissances surtout dans la partie consacré au stress oxydatif, Mr Houhamdi Moussa, MC à l'université de Guelma et Mr Menad Ahmed, MC à l'université de Constantine. Soyez assuré de mon profond respect.

Un merci spécial à monsieur Mestar Riad, ingénieur en agronomie qui m'a aidé dans la collection des échantillons d'engrais. Merci de tout cœur pour ton aide.

Je salue également tous les membres des laboratoires de biologie et de chimie pour leur aide inestimable en particulier Ziad, Linda, Soumia, Samira, Kamel, Racine et Moussa et tout spécialement un grand merci à Yahia, responsable de laboratoire de phytopharmacologie pour son aide précieuse et sa patience durant toute la période de la réalisation de mon travail dans le laboratoire.

Je remercie pour leur amitié et la chaleureuse ambiance qu'elles ont fait générer au laboratoire Samira, Nassima, Krenfla, Safia, Widad, Massika et Hasna. Je remercie également mes amis Wafa, Fatma, Kenza, Sonia et Fatima à qui j'adresse mes pensées les plus tendres.

Finalement et surtout, j'adresse mes plus profondes reconnaissances et tout mon amour à la bougie qui a éclairé mon chemin depuis ma naissance, à celle dont j'ai prononcé le premier mot, à la source de ma vie ma très chère mère, à mes frères et mes sœurs et à ma petite nièce Asma, qui ont toujours été présents et su me faire confiance et me soutenir en toutes circonstances. Mille mercis pour tous....

Je garde la fin évidemment pour mon père, que je n'oublierais jamais et qui aurait comblé de bonheur, s'il était encore dans ce monde, que dieu ait son âme et l'abrite dans son immense paradis.

Fatima Mékircha

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

LELEMENTS TRACES METALLIQUES.....	4
I.1. Place spécifique des métaux lourds dans la vie	4
I.2. Définition des métaux lourds	4
I.3. Eléments traces métalliques essentiels : rôle biologique.....	5
I.4. Eléments traces métalliques non essentiels : toxiques	6
I.5. Principales propriétés physico-chimiques	6
I. 5.1. Solubilité.....	6
I. 5.2. Stabilité	7
I. 5.3. Volatilité.....	7
I.6. Eléments traces métalliques dans le sol.....	7
I.6.1. Le sol cible de pollution.....	7
I.6.2. Contamination des sols par les métaux lourds	8
I.6.2.1. Origines des métaux dans le sol.....	8
I.6.2.1.1. Origines naturelles de contamination	9
I.6.2.1.1.1. Fond pédo-géochimique.....	9
I.6.2.1.1.2. Autres sources	10
I.6.2.1.2. Origines anthropiques de contamination	10
I.6.2.1.2.1. La pollution atmosphérique.....	11
L'industrie	11
Trafic routier	11
I.6.2.1.2.2. La pollution agricole	11

Cas particulier des engrais minéraux.....	12
I.6.2.2. Spécificité de la pollution par les métaux	13
Mobilité	13
Biodisponibilité.....	13
Solubilité.....	13
I.6.2.3. Les différentes formes des éléments traces métalliques dans le sol: concept de spéciation.....	14
I.6.2.4. Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments traces et le sol	14
I.6.2.4.1. Les réactions d'adsorption- désorption	14
Adsorption physique = physisorption.....	15
Adsorption chimique =chimiosorption.....	15
I.6.2.4.2. Les réactions de complexation-dissociation	15
I.6.2.4.3. Les réactions de précipitation-coprécipitation.....	15
I.6.2.5. Facteurs environnementaux influant sur la mobilité des éléments traces métalliques	16
I.6.2.5.1. Origine des métaux	16
I.6.2.5.2. Conditions d'oxydoréduction	16
I.6.2.5.3. pH.....	17
I.6.2.5.4. Température.....	17
I.6.2.5.5. Ions compétiteurs	17
I.6.2.5.6. Facteurs microbiologiques.....	17
I.7. Toxicité des métaux lourds	18
I.7.1. Mécanismes de toxicité.....	18
I.7.2. Phénomènes de concentration des métaux lourds	19
I.7.3. Sources d'intoxication par les métaux lourds.....	19
I.7.3.1. Inhalation et ingestion	19
I.7.3.2. Contact dermique	20
I.7.4. Métabolisme des métaux lourds	21
I.7.5. Toxicité chronique et aigue de certains métaux lourds	22
I.7.6. Induction du stress oxydatif par les métaux lourds	24
I.7.6.1. Réaction de type Fenton.....	24
I.7.6.2. Réaction d'Haber-Weiss	25

I.7.6.3. Autres mécanismes intervenant dans la production des ROS	25
I.7.7. Le cadmium et production des ROS	26
II.FERTILISATION MINERALE ET ROLE DES ENGRAIS MINERAUX.....	28
II.1.Définitions	28
II.1.1. Fertilisation	28
II.1.2. Amendement	28
II.1.3. Engrais	28
II.1.3.1. Engrais organiques.....	28
II.2. La fertilisation minérale	29
II.2.1. Eléments nutritifs nécessaires à la croissance des plantes.....	29
II.2.2.Fonctions des éléments nutritifs.....	30
II.2.2.1. Les macro-éléments.....	30
II.2.2.1.1. Les macro-éléments majeurs	30
II.2.2.1.2. Les éléments secondaires.....	31
II.2.2.2. Les micro-éléments.....	32
II.3. Production agricole et fertilisation: Aspects généraux.....	34
II.3.1. La consommation mondiale des engrais inorganiques : question de dépendance	35
II.3.2. Les engrais minéraux	36
II.3.2.1. Définition	36
II.3.2.2. Classification des engrais minéraux.....	36
II.3.2.3. La forme des engrais	37
II.3.2.4. La couleur.....	37
II.3.2.5. La présentation et la formulation des engrais.....	37
II.3.2.6. Sources et production des engrais chimiques.....	38
II.3.2.6.1. Cycle de vie d'un engrais inorganique.....	38
II.3.2.6.2. Processus de fabrication des engrais	38
II.3.2.6.2.1. Les engrais azotés	39
II.3.2.6.2.2. Les engrais phosphatés.....	39
II.3.2.6.2.2.1. Le phosphate naturel : matière première pour la fabrication d'engrais phosphatés	39

II.3.2.6.2.2.2. Eléments dangereux dans le phosphate naturel	40
II.3.2.6.2.2.3. Phosphate à base de scories de déphosphoration: scories de Thomas	41
II.3.2.6.2.3. Les engrais potassiques	42

MATERIEL ET METHODES

I. Vue générale sur l'agriculture à la wilaya de Jijel	44
I.1. Présentation générale de la wilaya de Jijel	44
I.2. Activités économiques de la wilaya de Jijel	44
I.2.1. Etat du secteur agricole à Jijel	44
I.2.1.1. Composante agricole	45
I.2.1.2. Principales cultures dans la wilaya de Jijel	45
I.2.2. Utilisation des engrais chimiques à Jijel	46
I.2.2.1. Principaux engrais utilisés dans la wilaya de Jijel	46
II. Echantillonnage des engrais inorganiques : Matériel d'étude	47
II.1. Classification des engrais retenus	48
II.2. Prétraitement des échantillons d'engrais pour l'analyse	49
II.2.1. Environnement analytique	49
II.2.2. Préparation des engrais chimiques	50
II.2.2.1. Homogénéisation	50
II.2.2.2. Calcination	50
II.2.2.3. Solubilisation des engrais d'étude	50
II.2.2.3.1. Digestion acide	50
II.2.2.3.2. Solubilisation dans l'eau	51
II.3. Détermination des éléments traces métalliques	51
II.3.1. Principe de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (S.A.A)	52
II.3.2. Préparation des étalons	54
III. Etude de toxicité des engrais minéraux	55
III.1. Généralités sur le stress	55

III.2. Cibles cellulaires d'un stress oxydant et leurs marqueurs biologiques..... 56

III.3. Animaux 57

 III.3.1. Entretien des animaux 57

III.4. Evaluation de l'activité prooxydante sur mitochondries et cellules hépatiques 57

 III.4.1. Isolement des mitochondries hépatiques 58

 III.4.2. Préparation de la matrice mitochondriale 58

 III.4.3. Préparation de la fraction cytosolique 58

 III.4.4. Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes..... 60

 III.4.4.1. Détermination de l'activité enzymatique du superoxyde dismutase SOD
..... 60

 III.4.4.2. Mesure de l'activité enzymatique de la catalase 61

 III.4.5. Evaluation de l'activité lipoperoxydative 61

 III.4.5.1. Dosage du MDA mitochondriale 61

IV. Analyse statistique 62

IV.1. L'analyse de la variance (ANOVA)..... 62

IV.2. Le test de Student 62

IV.3. La corrélation 62

RESULTATS ET INTERPRETATION

I. Evaluation du risque de contamination par les engrais chimiques 65

I.1. Identification et dosage des éléments traces métalliques (ETM) dans les engrais..... 65

 I.1.1. Teneurs des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn) dans la fraction totale (FT (DA) et la fraction soluble dans l'eau (FS (H₂O)). 65

 I.1.2. Les teneurs moyennes des ETM totales et solubles dans l'eau dans les différentes classes d'engrais 87

 I.1.2.1. Cadmium 87

 I.1.2.2. Chrome 88

 I.1.2.3. Cuivre 90

I.1.2.4. Manganèse.....	91
I.1.2.5. Plomb.....	92
I.1.2.6. Zinc.....	93
II .Etude toxicologique	94
II.1. Evaluation de la peroxydation lipidique mitochondriale.....	94
II.2. Evaluation de l'activité des enzymes antioxydantes.....	95
II.2.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique et mitochondriale..	96
II.2.1.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique.....	96
II.2.1.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale.....	97
II.2.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase cytosolique et mitochondriale.....	99
II.2.2.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase cytosolique.....	99
II.2.2.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase mitochondriale.....	99
DISCUSSION.....	102
CONCLUSION.....	119
ANNEXES.....	122
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	133

LISTE DES ABREVIATIONS

As	Arsenic
Cd NO ₃	Nitrate de cadmium
CAT	Catalase
Cd	Cadmium
CdBr ₂	Bromure de cadmium
CdCl ₂	Chlorure de cadmium
CdI ₂	Iodure de cadmium
CdSO ₄	Sulfate de cadmium
Co	Cobalt
Cr	Chrome
Cr III	Chrome trivalent
Cr IV	Chrome hexavalent
Cu	Cuivre
DA	Digestion acide
ETM	Eléments Traces Métalliques
F	Fluor
FS	Fraction soluble
FT	Fraction totale
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique
HCl	Acide chlorhydrique
Hg	Mercure
HNO ₃	Acide nitrique
K	Potassium
MDA	Malonedialdéhyde
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
N	Azote
NBT	Bleu de nitrotétrazolium
Ni	Nickel
OMS	Organisation Mondiale de Santé
P	Phosphore
Pb	Plomb
PCB	Polychlorobiphényles
PN	Phosphate Naturel
ppm	partie par million
QX	Quintaux
RLO	Radicaux Libres Oxygénés
ROS	Réactive Oxygen Species
Se	Selenium
SOD	Superoxyde dismutase
SSP	Simple Super Phosphate
TBA	Acide Thiobarbiturique
TCA	Acide trichloracétique
TSP	Triple Super Phosphate
V	Vanadium
Zn	Zinc

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Origines des ETM dans le sol.....	9
Figure 2. Voies de transfert des éléments traces métalliques le long d'une toposéquence agricole ayant reçu des apports d'ETM en surface	12
Figure 3. Interactions entre le cadmium et le zinc liées au métallothionéines.....	19
Figure 4. Réductants biologiques de Cr (VI) et ses réactions.....	25
Figure 5. Schéma général des conséquences biologiques d'une intoxication cellulaire par le cadmium.....	27
Figure 6. Eléments dont la plante a besoin pour vivre.....	29
Figure 7. Composition élémentaire des plantes.....	30
Figure 8. Courbes possibles de croissance de population globale ,2000-2050.....	35
Figure 9. Productions globales des fertilisants inorganiques, 1950-2000.....	36
Figure 10. Cycle de vie d'un engrais chimique.....	38
Figure 11. Voie simplifiée des produits industriels dérivés des roches phosphatées.....	40
Figure 12. Occupation des terres à Jijel	45
Figure 13. Principales cultures pratiquées à Jijel	46
Figure 14. Quantité d'engrais vendus à Jijel.....	47
Figure 15. Spectroscopie d'absorption atomique (AA-6200).....	52
Figure 16. Schéma du principe de fonctionnement de la S.A.A	53
Figure 17. Définition d'un stress oxydatif.....	56
Figure 18. Extraction des mitochondries hépatiques.....	59
Figure 19. Réaction du dialdéhyde malonique avec l'acide thiobarbiturique.....	62
Figure 20. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46%).....	66
Figure 21. Concentrations totales et solubles dans l'eau dans l'engrais E2 (Urée 46%).....	67
Figure 22. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E3 (SSP20%).....	68
Figure 23. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%).....	70
Figure 24. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25).....	71

Figure 25. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25).....	72
Figure 26. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E7 (15.15.15).....	74
Figure 27. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E8 (15.15.13).....	76
Figure 28. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E9 (8.10.22).....	76
Figure 29. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10 (20.20.20).....	78
Figure 30. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E11 (20.20.20).....	79
Figure 31. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E12 (30.10.10).....	80
Figure 32. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E13 (28.14.14).....	82
Figure 33. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E14 (10.55.50).....	83
Figure 34. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E15 (10.50.10).....	84
Figure 35. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E16 (15.30.15).....	86
Figure 36. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E17 (23.5.15).....	87
Figure 37. Concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cadmium par classes d'engrais (en mg/Kg).....	88
Figure 38. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en chrome par classes d'engrais (en mg/Kg).....	89
Figure 39. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cuivre par classes d'engrais (en mg/Kg).....	90
Figure 40. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en manganèse par classes d'engrais (en mg/Kg).....	91

Figure 41. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en plomb par classes d'engrais (en mg/Kg).....	92
Figure 42. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en zinc par classes d'engrais (en mg/Kg).....	93
Figure 43. Variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite in vitro, en présence de différentes concentrations du TSP46%, de l'SSP 20% et de l'Urée 46%.	94
Figure 44. Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%.....	97
Figure 45. Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%....	98
Figure 46. Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%.....	100
Figure 47. Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondrial hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%.....	100
Figure 48. Distribution des métaux lourds et de la fluorine après l'étape flotation-séparation des roches brésiliennes	106

LESTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Abondance (en mg/kg) des métaux lourds dans les roches.....	10
Tableau 2. Temps de demi-vie biologique de quelques éléments.....	21
Tableau 3. Toxicité des principaux métaux lourds.	23
Tableau 4. Oligo-éléments et fonctions physiologiques des plantes.....	33
Tableau 5. Concentrations moyennes des éléments potentiellement dangereux dans les roches phosphatées	42
Tableau 6. Occupation des terres dans la wilaya de Jijel	45
Tableau 7. Principales cultures pratiquées à Jijel	46
Tableau 8. Provenances des échantillons d'engrais analysés	48
Tableau 9. Classification et propriétés physicochimiques des engrais étudiés	49
Tableau 10. Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans les solutions d'engrais minéraux	54
Tableau 11. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46%).....	65
Tableau 12. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46%)	65
Tableau 13. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E2 (Urée 46%).....	66
Tableau 14. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E2 (Urée 46%)	67
Tableau 15. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E3 (SSP 20%).....	68
Tableau 16. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E3 (SSP20%)	68
Tableau 17. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%).....	69
Tableau 18. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%)	69
Tableau 19. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25).....	70
Tableau 20. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25)	71
Tableau 21. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25).....	72

Tableau 22. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25).....	72
Tableau 23. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E7 (15.15.15).....	73
Tableau 24. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F7 (15.15.15).....	73
Tableau 25. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais F8 (15.15.13).....	74
Tableau 26. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F8 (15.15.13).....	75
Tableau 27. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais F9 (8.10.22).....	76
Tableau 28. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E9 (8.10.22).....	76
Tableau 29. Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10 (20.20.20).....	77
Tableau 30. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10. (20.20.20).....	77
Tableau 31. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E11 (20.20.20).....	78
Tableau 32. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E11 (20.20.20).....	79
Tableau 33. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E12 (30.10.10)....	80
Tableau 34. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F12 (30.10.10).....	80
Tableau 35. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E13 (28.14.14).....	81
Tableau 36. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E13 (28.14.14).....	81
Tableau 37. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E14 (10.55.10).....	82
Tableau 38. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E14 (10.55.10).....	83
Tableau 39. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E15 (10.50.10).....	84
Tableau 40. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F15 (10.50.10).....	84
Tableau 41. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais F16 (15.30.15).....	85

Tableau 42. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F16 (15.30.15).....	85
Tableau 43. Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E17 (23.5.15).....	86
Tableau 44. Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E17 (23.5.15).....	87
Tableau 45. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cadmium par classes d'engrais (en mg/Kg).....	88
Tableau 46. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en chrome par classes d'engrais (en mg/Kg).....	89
Tableau 47. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cuivre par classes d'engrais (en mg/Kg).....	90
Tableau 48. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en manganèse par classes d'engrais (en mg/Kg).....	91
Tableau 49. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en plomb par classes d'engrais (en mg/Kg).....	92
Tableau 50. Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en zinc par classes d'engrais (en mg/Kg).....	93
Tableau 51. Variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite in vitro, en présence de différentes concentrations du TSP46%, de l'SSP 20% et de l'Urée 46%.....	95
Tableau 52. Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%.....	96
Tableau 53. Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%....	98
Tableau 54. Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%.....	99
Tableau 55. Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondrial hépatique in vitro en présence de différentes concentrations du TSP46%, SSP20% et l'urée 46%....	101
Tableau 56 : Concentrations de certains métaux lourds dans la croûte terrestre	104
Tableau 57: Concentrations mondiales de certains métaux lourds dans les roches phosphatées.....	105
Tableau 58 : Régulations des teneurs en métaux lourds dans les fertilisants	108

INTRODUCTION

Par son interaction avec le milieu, l'homme provoque de nombreux déséquilibres qui ont pour effets de modifier et de transformer durablement son environnement. La recrudescence de dérèglements environnementaux comme l'appauvrissement de la couche d'ozone, le réchauffement des climats, les pluies acides ainsi que la dégradation des sols cultivés, sont pour une bonne part responsables de la dégradation des écosystèmes. L'industrialisation et la mise en pratique de méthodes de productions agricoles intensives au cours de ce siècle sont à l'origine de ces modifications écologiques. Elles engendrent au cours du temps, de profondes mutations dans les relations établies entre l'homme et son milieu. La présence de facteurs toxiques polluants, résultats de ces déséquilibres, entraînent des modifications tant du point de vue de l'état que de l'évolution biologique des écosystèmes et conduisent finalement à des altérations des fonctions vitales au niveau des populations (Wicherek *et al*, 1997).

A cause de leur toxicité et de leur capacité à s'accumuler dans le biota, les métaux lourds sont des facteurs polluants importants pour les écosystèmes. Une des propriétés majeurs des métaux et qui les différencie des autres polluants toxiques est qu'ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement (Audry, 2003).

La pollution environnementale par les métaux lourds représente donc un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Dans les deux cas, les sols sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme (Sirven, 2006).

Les contaminations du sol par les éléments traces métalliques peuvent être ponctuelles ou diffuses. Dans les contaminations ponctuelles, il s'agit le plus souvent de grandes quantités de polluants dans un domaine délimité. En ce qui concerne la contamination diffuse, nous utiliserons cette appellation lorsqu'il n'est pas possible de localiser précisément la source et l'extension des contaminations et lorsque les teneurs atteintes sont relativement faibles. Les apports agricoles directs d'ETM présente une pollution diffuse d'origine agricole vraiment importante. Ils concernent tous les produits utilisés en agriculture pour maintenir ou améliorer le potentiel de fertilité que se soit les, déchets valorisables, les effluents d'élevage, les boues de stations d'épuration, les produits phytosanitaires ou les engrais, aucun intrant agricole n'est exempt d'éléments traces comme le rappelle BAIZE (Colinet, 2003).

Les engrais contribuent fortement dans la dégradation de l'environnement, l'eutrophisation, la pollution des eaux par les nitrates, et l'accumulation des éléments traces dans le sol et leur libération dans les eaux souterraines sont les problèmes majeurs liés aux fertilisants agricoles en tant que source principale d'une pollution non localisée du sol et des milieux aquatiques.

Aujourd'hui, les engrais jouent un rôle important dans la production agricole. On appelle en particulier engrais minéraux ou commerciaux ceux qui sont issus de fabrication industrielle. Ces produits sont largement utilisés pour apporter aux plantes les éléments nutritifs (azote, phosphate et potassium) essentiels à leur croissance. A côté des trois éléments mentionnés, les engrais contiennent également des métaux lourds tout à fait nécessaires à la vie des plantes en tant qu'éléments traces. Or ces métaux, en doses élevées, sont nuisibles pour l'environnement et l'homme en raison de l'importante biodisponibilité de ces derniers, de leur toxicité élevée et donc de leur rémanence dans les milieux naturels (Heather *et al*, 2000; Sirven, 2006).

La fin du XX^e siècle a été marquée par la prise de conscience de l'énorme importance de notre patrimoine naturel de la pollution humaine sur l'environnement et la santé. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les objectifs de notre travail visant en premier lieu à établir une liste des principaux fertilisants utilisés sur le marché ainsi national que régional. Ainsi, notre étude consiste à évaluer le risque de contamination environnementale par les métaux lourds susceptibles d'être présents dans les produits fertilisants agricoles.

Pour réaliser ce travail, une vingtaine de fertilisants chimiques utilisés au niveau local (wilaya de Jijel) ont été sélectionnés pour doser les éléments traces présents dans ces formulations, ainsi que pour donner une vision d'ensemble sur les genres d'engrais dans lesquels on rencontre ces polluants. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a été utilisée pour effectuer ce dosage. Les analyses ont porté sur six métaux (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn). Afin d'évaluer le risque toxique des fertilisants, trois formulations ont été choisies (TSP, SSP et Urée 46%) en fonction de leur teneur en ETM pour évaluer leur effet prooxydant.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Éléments traces métalliques**I.1. Place spécifique des métaux lourds dans la vie**

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. Il est toutefois remarquable qu'avant même le début de l'ère industrielle, les métaux lourds ont toujours joués un rôle important dans le développement de l'humanité. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds il n'y aurait pas eu de distribution d'eaux potable à Rome par la canalisation. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments, ni miroirs, étamé d'un amalgame d'étain et de mercure. Depuis la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle, les métaux occupent une place prépondérante dans l'activité économique mondiale. Les industries du fer, de l'aluminium et du cuivre ont majoritairement contribué au développement technologique (Dietrich, 1998 ; Miquel, 2001 ; Sirven, 2006). L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser d'abord pour sa survie, puis son confort et ses loisirs. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car ces derniers sont aussi des toxiques puissants (Dietrich, 1998 ; Chiffolleau *et al*, 2001 ; Sirven, 2006).

I.2. Définition des métaux lourds

Les métaux regroupent génériquement les corps simples issus le plus souvent des minerais, ou des autres métaux (Crosnier, 1999 ; Chiffolleau *et al*, 2001). Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- Aspect brillant,
- Ductilité, malléabilité,
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique,
- Les atomes ont tendance à perdre des électrons.

Parmi ces éléments, il y a ceux que l'on désigne sous le terme de *métaux lourds* (Sirven, 1999). Cette expression vient de la traduction anglaise de *heavy metals* (Juste and Feix, 1995). Cette terminologie est fréquemment employée pour désigner un groupe de 65 micropolluants minéraux dont la masse volumique est supérieure à 5-6 g.cm⁻³ pouvant avoir un caractère

polluant avec effets toxiques pour les organismes végétaux et animaux (Chatain, 2004 ; Fernandez, 2006 ; Redfern, 2006). On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de *métal pesant* (Miquel, 2001).

L'appellation *métaux lourds* est employée à tort car elle englobe des éléments dont la masse volumique est bien en deca de 5g/ml (aluminium), des éléments considérés comme métaux toxiques mais ne sont pas particulièrement lourds (zinc), et des éléments toxiques qui ne peuvent être considérés comme des métaux au sens strict du terme (le cas de l'arsenic et du sélénium qui sont des métalloïdes) (Brown and Lester, 1979 ; Ablain, 2002). En fait ce terme très médiatisé qui n'a pas de signification scientifique précise et ce flou bien entretenu par certains, peut entraîner beaucoup d'ambiguïté. Dans ce sens, la plus part des scientifiques préfèrent à cette appellation, celle d' *Eléments en traces métalliques* -ETM- ou par extension *éléments en traces* (Picot, 2003 ; Chiffolleau *et al*, 2001 ; Devez, 2004).

De manière générale, le terme élément trace est conventionnellement utilisé pour désigner les 68 éléments minéraux constituant de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'eux, inférieure à 0.1% (Alloway, 1990). Ils ne représentent à eux tous que 0.6% du total alors que les 12 éléments majeurs interviennent pour 99.4% (Déré, 2006). Parmi ces éléments métalliques, certains sont des oligo-éléments essentiels comme le zinc, l'arsenic et le cuivre, mais deviennent toxiques à fortes concentrations. D'autres comme le plomb ou le cadmium dont le caractère essentiel n'a pas été mis en évidence peuvent également s'avérer toxiques dès l'état de trace (Ablain, 2002 ; Panfili, 2004 ; Fernandez, 2006).

L'expression *éléments en traces métalliques* paraît être un bon compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des métaux non indispensables et des éléments non métalliques (Bourrelier et Berthelin, 1998).

I.3. Eléments traces métalliques essentiels : rôle biologique

Au niveau biologique, certains métaux comme le cuivre, le zinc et le fer jouent un rôle fondamental dans les réactions biochimiques. Le cuivre par exemple intervient dans la respiration cellulaire comme constituant du cytochrome c oxydase (Namslauer and Brzezinski, 2004 ; Taulan, 2004), dans les réactions radicalaires au niveau de la superoxyde-dismutase (McCord and Fridovich, 1969) et de façon générale dans l'activité de plusieurs enzymes impliquées dans diverses biotransformations. De même le zinc est indispensable à l'activité de

nombreuses enzymes. Il peut être directement actif au niveau de leur site catalytique, ou intervenir dans leur conformation. C'est le cas d'enzymes à zinc comme la superoxydedismutase à zinc (Klotz et al, 2003) ou la phosphatase alcaline (Coleman, 1992). Le zinc participe également à la biosynthèse de certaines hormones et de certaines cytokines, notamment celle de l'insuline (Brange and Langkjoer, 1993). Il pénètre dans le noyau de la cellule et joue un rôle déterminant dans la transcription de l'ADN par les facteurs de transcription à doigts de zinc (Miller *et al*, 1985 ; Coleman, 1992). L'incorporation du fer dans la protoporphyrine la transforme en hème (Ryter and Tyrrell, 2000 ; Carlsen *et al*, 2005), constituant de base de l'hémoglobine qui transporte l'oxygène du poumon aux tissus, de la myoglobine qui fixe l'oxygène au niveau des tissus, des cytochromes qui oxydent divers substrats endogènes et exogènes comme les médicaments ainsi que des cytochromes des mitochondries qui assurent le transfert des électrons à l'oxygène. Chez l'homme, les carences en ces éléments peuvent entraîner des désordres métaboliques ayant des conséquences plus ou moins graves (lésion de la peau, perte du goût, anémie...). Il est recommandé une ingestion quotidienne de 15 µg de zinc, 2 mg de cuivre, de 50 à 200 µg de chrome pour les adultes (Oliver, 1997). Notant cependant, absorbés en grande quantité, ces oligoéléments peuvent devenir toxiques. Leur toxicité est essentiellement due à leur assimilation par les organismes qui ne les éliminent pas. Ils s'accumulent alors progressivement dans les chaînes trophiques (Chocat, 1997 ; Pagotto, 1999).

I.4. Eléments traces métalliques non essentiels : toxiques

A l'inverse des précédents, certains éléments traces n'ont aucun rôle biologique actuellement connu. C'est le cas des quatre éléments qui se détachent nettement en ce qui concerne les risques pour la santé : le mercure, l'arsenic, le plomb et le cadmium. Ils sont considérés comme néfastes dès qu'ils sont présents dans le milieu et entraînent des effets biologiques délétères à de très faibles concentration (Geffard, 2001 ; Martain and Simon, 2004 ; Redfern, 2005).

I.5. Principales propriétés physicochimiques

I.5.1. Solubilité

La solubilité dans l'eau indique la tendance à la mobilisation du métal par lessivage ou par ruissellement. La solubilité dépend de l'élément et des conditions chimiques environnantes (pH, potentiel d'oxydo-reduction ...) (Barbaste, 2004). Le cadmium à l'état de métallique n'est pas soluble dans l'eau (Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 1994 ; Martin and Simon, 2004 ; Pichard, 2005). Toutefois, plusieurs de ses composés sont facilement solubles ;

c'est le cas des formes chlorure (CdCl_2), bromure (CdBr_2), iodure (CdI_2), nitrate Cd (NO_3) et sulfate CdSO_4 (Pichard, 2005). La solubilité d'un élément peut varier selon sa spéciation, c'est-à-dire sa répartition entre différents états de valence, qui représente un paramètre essentiel notamment pour l'arsenic et le chrome (Barbaste, 2004). Dans ce sens, la solubilité du chrome VI est importante alors que le chrome III est généralement peu soluble (Pichard, 2005). Les arsénites sont considérés comme étant 4 à 10 fois plus solubles que les arséniates (Barbaste, 2004 ; Pichard, 2005).

I.5.2. Stabilité

Comparés aux polluants organiques, comme les hydrocarbures par exemple, les éléments métalliques ont l'inconvénient majeur de n'être pas dégradables par des processus chimiques ou biologiques dans l'environnement, on parle de persistance des métaux et leur accumulation dans les chaînes alimentaires. Au bout de ces chaînes, les métaux peuvent atteindre des concentrations qui sont supérieures de plusieurs puissances de 10 à celles trouvées dans l'eau ou dans l'air. Cela peut aller si loin qu'une plante ou un animal ne puisse plus servir de nourriture pour l'homme (Barbaste, 2004 ; Sirven, 2006 ; Bliefert and Perraud, 2003).

I.5.3. Volatilité

La volatilité influe sur la libération par évaporation naturelle des polluants infiltrés dans les sols. D'une façon générale, les métaux sont à considérer comme non volatils à l'exception du mercure (Barbaste, 2004).

I.6. Eléments traces métalliques dans le sol

I.6.1. Le sol cible de pollution

Les types de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter (Gossart, 2001). On peut distinguer deux types de pollutions : des pollutions dites **ponctuelles**, généralement réduites à la parcelle et le plus souvent apportées par des effluents agricoles, industriels ou urbains, et des pollutions plus **diffuses**, de taille régionale, dont le vecteur est le plus souvent atmosphérique (fumées de centrales thermiques, d'usines métallurgiques ...) (Robert, 1996 ; Dére, 2006). En ce qui concerne les contaminants, on peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc, le plomb,....etc, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contaminants incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives. Ces différents types de polluants et

leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel (Pagotto, 1999).

Situé à l'interface entre l'eau, l'atmosphère et les végétaux, le sol est une ressource naturelle fondamentale qui supporte la croissance des plantes et assure ainsi la production primaire dont dépend directement la population humaine (Ablain, 2002). Support de nombreuses activités humaines (agricoles, urbaines, industriel ...) (Ablain, 2002; Gros, 2002), son rôle clé en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtres de pollutions (Gossart, 2001). Le sol, ce milieu vivant fragile, bien que pouvant être restauré et plus ou moins reconstitué, reste une ressource non renouvelable. Cette propriété le rend particulièrement sensible aux agressions anthropiques (Gros, 2002).

De très nombreuses activités humaines qui sont parfois non raisonnées, et l'accroissement démographique ont conduit à une augmentation des flux de déchet contenant des substances diverses telles que les hydrocarbures polycycliques (HAP) polychlorobiphényles (PCB) et les métaux lourds. Ces activités anthropiques génèrent donc des déchets au sens large du mot (gaz d'échappements, rejets industriels) et produisent et utilisent des molécules susceptibles d'être toxiques (fertilisants, pesticides...) en perturbant par conséquent les capacités du sol, lui conférant de surcroît une nouvelle fonction d'accumulateur de polluants (Chatain, 2004).

Les HAP et les PCB en tant que polluants organiques sont dégradés plus ou moins rapidement dans le sol, par les micro-organismes. A la différence de ces derniers les éléments en traces métalliques ne sont pas dégradés et s'accumulent dans le sol (Ablain, 2002). Leur écotoxicité ainsi que leurs effets adverses potentiels sur la santé humaine font de leur présence dans le sol un problème actuel et à venir (Gossart, 2001 ; Ablain, 2002 ; Cuitat, 2003).

I.6.2. Contamination des sols par les métaux lourds

I.6.2.1. Origines des métaux lourds dans le sol

La teneur en métaux des sols peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique, C'est-à-dire issue des activités humaines (Fig. 1). L'apport en métaux se fait par des voies différentes dans les deux cas. Détaillons ces deux contributions (Chassin *et al*, 1996; Sirven, 2006).

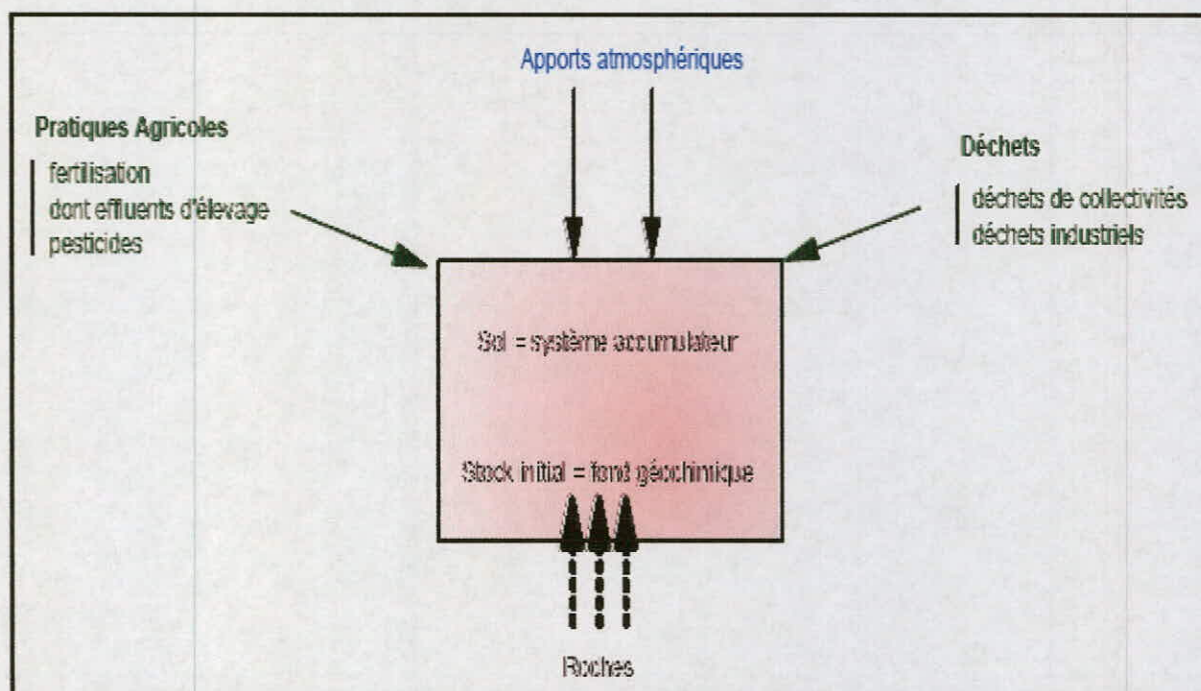


Figure 1: Origines des ETM dans le sol (Robert et Juste, 1999).

I.6.2.1.1. Origines naturelles de contamination

I.6.2.1.1.1. Fond pédo-géochimique

En dehors de toute intervention de l'homme, les ETM sont présents à des concentrations généralement basses dans les sols (Crosnier, 1999 ; Gros, 2002). Ils sont en partie libérés lors de l'altération de la roche mère et constituent le pool endogène appelé fond pédo-géochimique (Fernandez, 2006). La concentration naturelle de ces éléments dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation, son âge et de la nature de l'élément (Robert, 1996 ; Ablain, 2002 ; Panfili, 2004) (Tableau 1).

Tableau 1 : Abondance (en mg/kg) des métaux lourds dans les roches (Matthess, 1984).

Roche élément	Roches éruptives	grés	Schistes argileux	évaaporites
Cd	0,192	0,0199	0,0476	-
Co	23	0,328	8,06	1,6
Cr	198	120	423	10,6
Cu	97,4	15,4	44,7	2
Fe	42 200	18 600	38 800	265
Hg	0,328	0,0574	0,272	-
Mn	937	392	573	4,4
Ni	93,8	2,57	29,4	1,4
Pb	15,6	13,5	80	0,9
Tl	1,1	1,5	1,6	-
U	2,75	1,01	4,49	0,2
Zn	80	16,3	130	0,6

I.6.2.1.1.2. Autres sources

D'autres sources de contamination naturelle des sols par les ETM sont identifiables, mais leur contribution est relativement faible comparé à l'apport d'origine géologique. Citons :

- Le cycle bio-géochimique entre les sols et les plantes. Celles ci absorbent des métaux dans le sol ou bien par voie atmosphérique, puis les redéposent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux ...).

- Apport par lessivage du sol et érosion en surface.

- Apports lointains d'origine atmosphérique : volcans (émissions d'As, Hg, Ni, Zn), feus de forets (émissions de Zn), poussières et aérosols transportés par les vents (Robert, 1996 ; Gremoin, 2003 ; Sirven, 2000).

I.6.2.1.2. Origines anthropiques de contamination

Dans le cas des éléments traces métalliques, ceux provenant d'apport anthropique sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux éléments d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes

relativement inertes (Nriagu and Pacyna, 1988 ; Amir, 2005 ; Redfern, 2006). En effet, à l'héritage pédo-géologique initial précédemment évoqué, sont venus s'ajouter deux principaux types de pollutions anthropiques qui sont responsables de l'augmentation des flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejet urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles (Épandage des fertilisants, des pesticides, l'irrigation ...) (Chassin et al, 1996 ; Baiz, 1997 ; Ablain, 2002).

I.6.2.1.2.1. La pollution atmosphérique

❖ Industrie

La plupart des métaux lourds sont envoyés dans l'atmosphère par les principales sources suivantes : les usines d'incinération de déchets et des ordures ménagères à très haute température, les hauts fourneaux, la production de brique, la combustion du charbon. Certains métaux sont spécifiquement utilisés dans des industries particulières comme le Cd pour les piles (accumulateurs Ni-Cd), l'arsenic pour la conservation du bois ou le plomb pour les munitions (Robert, 1996; Perrono, 1999; Baraud and Leleyter, 2006).

❖ Trafic routier

Les rejets de plomb par les gaz d'échappement sont une cause évidente de contamination des sols situés à proximité des grands axes routiers (Colvil *et al*, 2001). Le transport routier reste une source de pollution de certains métaux liés à l'usure des pneumatiques (Cd, Zn) (Pagotto, 1999 ; Delmas-Gadras, 2000). Le sol pollué dans l'environnement urbain peut avoir une influence directe sur la santé humaine via le contact dermique surtout de la part des enfants (Madrid *et al*, 2002 ; Rossini and Espinosa, 2007).

I.6.2.1.2.2. La pollution agricole

L'agriculture constitue une source importante de pollution environnementale. En effet, il faut signaler la part importante de contamination d'origine agricole (Oyedele *et al*, 2006), qui se différencie des pollutions précédemment décrites par le fait qu'elle a pour finalité d'ensemencer directement les sols en substances diverses (Fig. 2), dont le but est de fertiliser le sol, à titre d'exemple, les lisiers, les compostes d'ordure ménagères, les boues résiduelles de stations d'épuration utilisés comme amendements organiques et les engrais minéraux, ou de se débarrasser des êtres vivants nuisibles aux cultures comme les pesticides (Robert, 1996 ; Ablain, 2002 ; Sirven, 2006). Ces épandages variés ont cependant pour conséquence néfaste la

contamination directe et quasi-immédiate des sols en métaux lourds. Cette pollution est d'autant plus grave que les métaux peuvent très vite passer des sols vers les nappes phréatiques par lessivage et contaminer ainsi l'eau potable (Zhenli *et al*, 2005 ; Sirven, 2006). Or les plantes possèdent naturellement la capacité d'absorber les éléments présents dans les sols. Le transfert sol-plante présente donc un risque de contamination de la chaîne alimentaire qui peut engendrer des problèmes de santé publique (Yost *et al*, 1980 ; Baraud and Leleyter, 2006 ; Weiping *et al*, 2007).

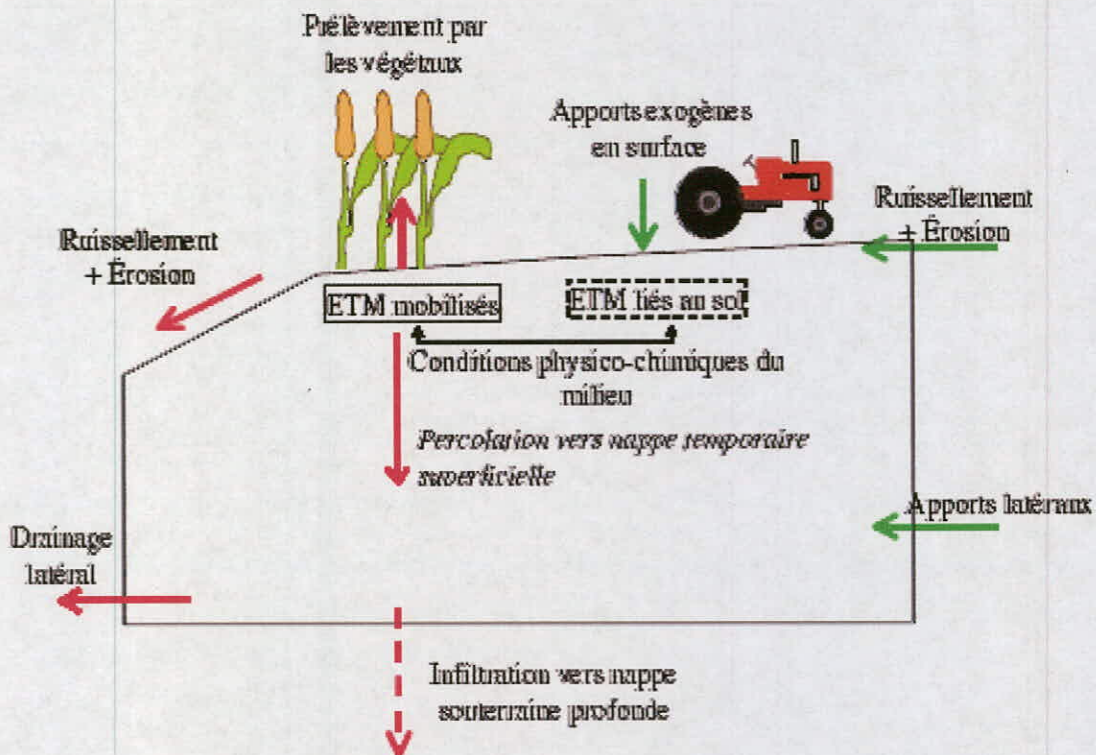


Figure 2 : Voies de transfert des éléments traces métalliques le long d'une toposéquence agricole ayant reçu des apports d'ETM en surface (Dére, 2006).

❖ Cas particulier des engrais minéraux

Les pratiques agricoles ont pour objectif de permettre une production quantitativement et qualitativement optimale. Les plantes comme les animaux nécessitent des soins tant pour croître que pour se bien porter. Cela implique l'utilisation de produits adéquats tels que les fertilisants inorganiques (Rico, 2000). Certains types d'engrais obtenus par transformation de produits de gisements miniers renferment des teneurs en ETM très élevées. Ainsi, les gisements de minerais phosphatés sont souvent des lieux d'accumulation d'ETM,

beaucoup de ces éléments accompagnent le phosphate dans les traitements de concentration destinés à produire l'engrais commercialisé. C'est notamment le cas du cadmium dont le taux d'accompagnement du phosphore représente de 70 à 100 % du métal initialement présent dans le minerai (Robert and juste, 1999). L'épandage de ces engrais provoque donc un enrichissement inéluctable des sols en Cd. C'est aussi le cas du chrome, du zinc, du nickel, du manganèse ou du cobalt qui à l'état d'impuretés dans les engrais représente une source d'apport notable aux sols (Robert, 1996; Perrono, 1999).

I.6.2.2. Spécificité de la pollution par les métaux lourds

Contrairement aux contaminants organiques, les éléments en traces métalliques sont indéfiniment stables en tant que tels et ne se dégradent pas dans l'environnement (Léonard, 1990 ; Rico, 2000 ; Sirven, 2006). Ils ne sont susceptibles que de changer de formes chimiques et de passer d'un compartiment du sol à un autre au gré de ces transformations. S'ils ne sont pas présents à l'état métalliques, ils peuvent être retenus dans le sol par plusieurs mécanismes physicochimiques (Cuitat, 2003 ; Chatain, 2004 ; Sirven, 2006). De cette façon, ils s'accumulent dans le sol, où ils sont lessivés par les eaux de ruissellement vers des horizons plus profonds, éventuellement jusqu'aux nappes phréatiques (Zhenli *et al*, 2005 ; Déré., 2006). Pour décrire l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux traces dans les sols, on a recours à deux notions :

- La **mobilité** d'un élément caractérise son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. Plus une substance se déplace dans le sol, plus elle sera susceptible d'être absorbée par un organisme vivant.
- La **biodisponibilité**, qui est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant, (bactérie, végétal, animal ou homme), le plus souvent via la solution du sol.
- Ainsi, la dangerosité d'une substance va de pair avec sa mobilité ainsi qu'avec sa biodisponibilité, mais aussi sa **solubilité**, puisque les composés en solution sont très mobiles et pénètrent facilement dans les plantes par leurs racines : ils sont facilement biodisponibles.

Ces trois paramètres (mobilité, biodisponibilité, solubilité) dépendent fortement de la forme physico-chimique de l'élément considéré. La détermination de la spéciation est donc cruciale pour caractériser le comportement et les effets des métaux traces dans les sols (Cuitat,

2003 ; Nicholson, 2003 ; Sirven, 2006). L'exemple typique de ce phénomène concerne le mercure mais ici dans l'eau et non pas dans le sol : le mercure déposé sur la couche sédimentaire est en général rejeté sous forme inorganique, mais il peut prendre une forme organique et se transformer en méthylmercure (qui est la forme la plus toxique pour l'homme) sous certaines conditions (Miquel, 2001).

1.6.2.3. Les différentes formes des éléments traces métalliques dans le sol : concept de spéciation

Quand on parle de métaux, ce n'est pas le plomb, le cuivre ou le mercure ou autre métal *sensu stricto* qu'il faut citer, mais les structures chimiques auxquelles ils participent, c'est-à-dire leur spéciation qui fait que, pour un même métal, deux formes chimiques différentes peuvent avoir des toxicités très différentes (Rico, 2000 ; Geffard, 2001 ; Chouteau, 2004).

Selon (Bourg, 1988), la spéciation chimique peut être définie comme la distribution d'un élément ou d'un composé dans les différentes formes chimiques qui font la concentration totale de cet élément dans l'échantillon considéré. D'un point de vue ecotoxicologique, généralement la forme libre ou ionique est la plus disponible et par conséquent la plus toxique (Chouteau, 2004 ; Devez, 2004).

1.6.2.4. Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments traces métalliques et le sol

Les processus physico-chimiques majeurs qui contrôlent la mobilité et la biodisponibilité des ETM et qui peuvent permettre leur rétention dans les sols sont les suivants : l'adsorption, la complexation et la précipitation-coprécipitation.

1.6.2.4.1. Les réactions d'adsorption- désorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface des particules solides du sol selon divers processus (Deschamps et al, 2006). Elle peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer, et dans une moindre mesure, sur la silice. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent des substrats (Chatain, 2004 ; Deschamps *et al*, 2006). On distingue deux types d'absorption, selon les mécanismes mis en jeu :

❖ **Adsorption physique = physisorption**

Elle est essentiellement le résultat de l'association des polluants présents dans la phase liquide du sol avec les surfaces des minéraux du sol par le biais des forces électrostatiques (Grosnier, 1999). Ce type d'interaction est souvent réversible.

❖ **Adsorption chimique = chimisorption**

Elle caractérise les processus pour lesquels l'adsorption ionique est une réaction chimique qui met en jeu des réactions covalentes et une énergie d'activation. Elle se produit sur des sites spécifiques et est difficilement réversible (Sposito, 1979 ; Grosnier, 1999).

I.6.2.4.2. Les réactions de complexation – dissociation

Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand pour former un complexe stable :



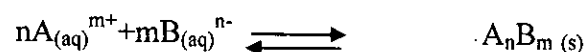
(M: métal, L: ligand)

Les ligands sont des atomes possédants une paire d'électrons libres. Ils peuvent être minéraux (OH^- , SO_4^{2-}), organiques, (Delmas-Gadras, 2000) ou des composés organiques synthétiques (EDTA) (Chouteau, 2004 ; Zhenli *et al*, 2005).

I.6.2.4.3. Les réactions de précipitation – coprécipitation

Les séquences de dissolution- précipitation sont très importantes pour la rétention des éléments en traces dans les sols même si elles sont généralement moins rapides que la part des réactions d'adsorption –désorption (Sposito, 1979 ; Chatain, 2004). La précipitation est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide en limitant sa solubilité. L'élément métallique devient en outre d'autant moins biodisponible qu'il se trouve sous forme précipitée : ceci diminue leur toxicité car il devient à l'état insoluble, - non biodisponible-

Les réactions de précipitation souvent s'écrire :

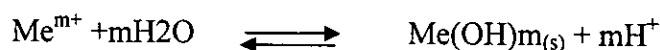


I.6.2.4.3.1. Précipités susceptibles de se former dans le sol

Parmi les principaux précipités qu'il est possible de trouver, on peut citer :

❖ **Les hydroxydes**

La réaction de précipitation peut s'écrire :



Les espèces métalliques susceptibles de précipiter en hydroxydes : Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ,

❖ **les carbonates et les sulfures**

Les espèces métalliques susceptibles de précipiter en carbonates : Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} .

Les espèces métalliques susceptibles de précipiter en sulfures : Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Fe^{3+} (Grosnier, 1999).

Quand à la co-précipitation, elle peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments (Chatain, 2004). Ce processus est très efficace dans l'immobilisation d'éléments traces tels que le cuivre, le plomb, le zinc, le tungstène et le vanadium (Bourg, 1988 ; Grosnier, 1999).

I.6.2.5. Facteurs environnementaux influents sur la mobilité des éléments traces métalliques

Il a été montré précédemment que la rétention des éléments en traces minéraux dans les sols peut s'expliquer par plusieurs mécanismes physico-chimiques impliquant une grande variété de facteurs.

I.6.2.5.1. Origine des métaux

La mobilité des éléments en traces dépend de leur origine, naturelle ou anthropique. D'après Baiz en 1997, par exemple, le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est a priori moins le cas du cadmium anthropique, et qui aggrave donc les risques liés à une pollution agricole ou industrielle. Ou réciproquement, la donnée de la mobilité d'un élément peut permettre de déterminer si une contamination est d'origine naturelle ou anthropique. Par exemple : le fait de trouver du plomb, réputé très peu mobile (de l'ordre de 100 fois moins que le cadmium) car très fortement et rapidement lié aux matières organiques en grande quantité dans les horizons de surface peut être un signe d'une pollution d'origine atmosphérique (Delmas-Gadras, 2000 ; Sirven, 2006).

I.6.2.5.2. Conditions d'oxydoréduction

Dans les sols, les principaux éléments mis en jeu dans les réactions d'oxydo-réduction sont : C, N, O, S, Mn et Fe (Deschamps et al, 2006). Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydo-réduction. Ainsi le chrome est considéré comme très mobile donc très toxique sous sa forme hexavalente ((CrIV) oxydée), mais pas sous sa forme trivalente ((CrIII) réduite).

La solubilité et la mobilité des éléments traces sont influencées par le potentiel redox de leur environnement même si elles ne sont pas directement liées aux réactions d'oxydo-réduction (Perrono, 1999). Ainsi par exemple : l'oxydation du sulfure en sulfate permet de solubiliser les éléments associés, inversement la réduction des sulfates en sulfures en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques.

Eléments métalliques susceptibles de former des sulfures (très peu solubles) dans des conditions réductrices : Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Fe^{2+} .

1.6.2.5.3. pH

Le pH est certainement le facteur le plus déterminant pour expliquer la spéciation ainsi que la mobilité des ETM dans le sol (Sposito, 1979 ; Chatain, 2004 ; Lions, 2004). Un sol acide favorisera la mise en solution des ETM ou encore l'occupation des sites échangeables par les protons H^+ entraînant alors la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques). Inversement, un pH élevé favorisera l'accumulation des métaux (Deschamps *et al*, 2006 ; Lions, 2004).

1.6.2.5.4. Température

Entre 10 et 30 C°, la température n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux (Serpaud *et al*, 1994). Mais, lorsqu'elle s'élève, elle peut intervenir en facilitant la dissolution de composés de l'élément. En présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect en stimulant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes. (Lions, 2004).

1.6.2.5.5. Ions compétiteurs

L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important. Par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites. (Deschamps *et al*, 2006).

1.6.2.5.6. Facteurs microbiologiques

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments en 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 (Chouteau, 2004 ; Crosnier, 1999). Par ailleurs, les micro-organismes peuvent avoir 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 substrat autre que les polluants considérés est susceptible d'induire des modifications importantes des conditions physico-chimiques (pH, potentiel redox) de l'environnement des espèces métalliques. Les modifications de cet environnement peuvent modifier indirectement la solubilité des polluants métalliques.

I.7. Toxicité des métaux lourds

I.7.1. Mécanismes de toxicité

La toxicité d'un métal se traduit par l'altération de la morphologie et du métabolisme et la perturbation de la croissance des organismes qui sont en contact. Les effets toxiques peuvent se traduire par :

i) le blocage des groupes fonctionnels de molécules importantes telles que les enzymes, les polynucléotides (ADN, ARN), les systèmes de transport pour les nutriments essentiels et les ions,

ii) le déplacement et/ou la substitution d'ions essentiels à partir de biomolécules et d'unités cellulaires fonctionnelles, c'est le cas ici des métallothionéines, ces protéines peuvent séquestrer des métaux comme le zinc, le cuivre, le cadmium ou le fer à l'ordre de 7 atomes métalliques à saturation. L'affinité des métaux pour les atomes de soufre des cystéines varie suivant les métaux. La liaison avec le cadmium est plus stable qu'avec le zinc ce qui entraîne le déplacement de ce dernier lors d'une contamination par le cadmium (Fig. 3),

iii) la modification structurelle, la dénaturation ou l'inactivation d'enzymes et la rupture de l'intégrité de la cellule et des organelles de la membrane (Luther *et al*, 1996 ; Crosnier, 1999 ; Joris, 2005).

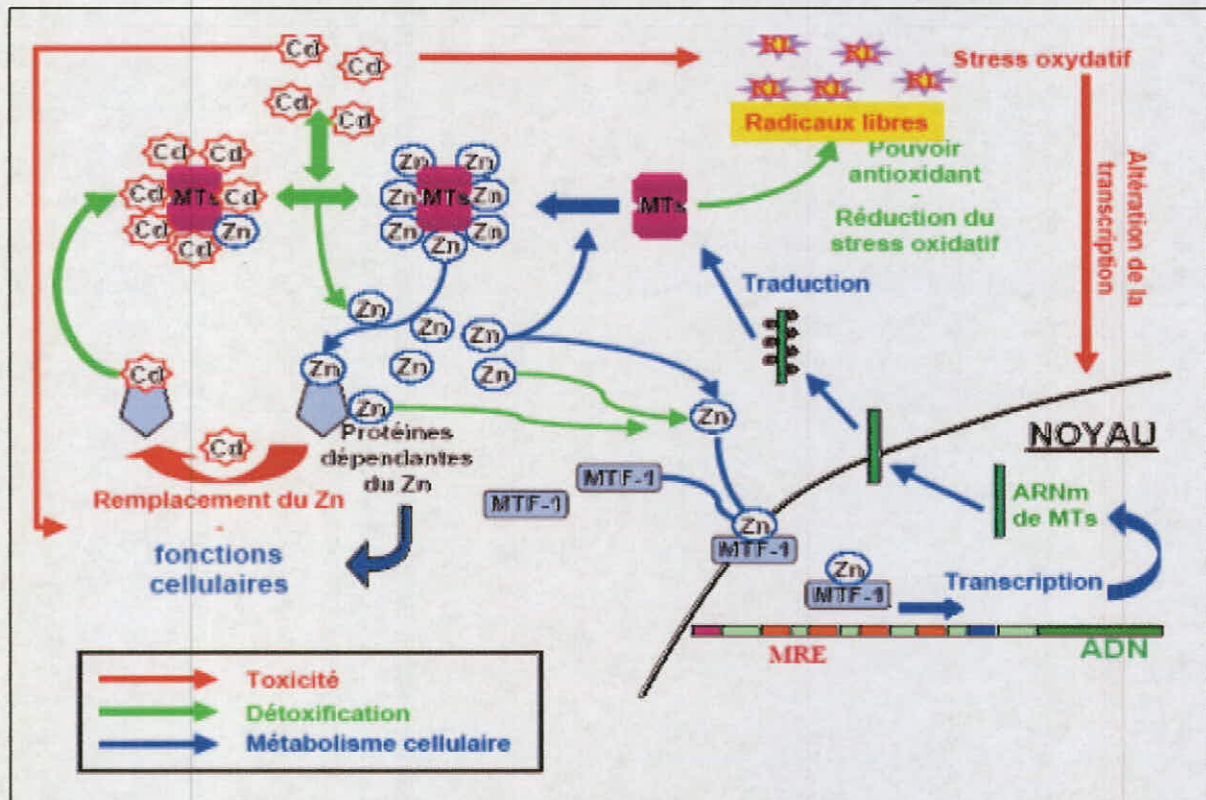


Figure 3 : Interactions entre le cadmium et le zinc liées au métallothionéines (Pillet, 2001).

1.7.2. Phénomènes de concentration des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est connue depuis l'antiquité, elle est renforcée par le phénomène de concentration qu'on appelle la bioaccumulation ou bioamplification. La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux lourds dans l'organisme. Le processus se déroule en deux temps : la bioaccumulation commence par l'individu et continue par une transmission entre individus par empilements successif. Les concentrations augmentent au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique (Miquel, 2001; Melaku *et al*, 2005).

1.7.3. Sources d'intoxication par les métaux lourds

1.7.3.1. Inhalation et ingestion

Pour l'homme, l'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables. Des exemples historiques montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à

l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe tristement célèbre de la baie de Minamata, au Japon, dans les années 50 : une usine de produits chimiques déversait dans la mer le mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à deux ordres de grandeur au dessus des normes de l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et la pêche fut interdite pendant 40 ans dans la baie (Melaku *et al*, 2005 ; Sirven, 2006).

1.7.3.2. Contact dermique

Il existe une troisième voie d'introduction des polluants dans l'organisme, la voie dermique, n'est importante que pour les composés liposolubles et est qui intervient en cas de contact direct et prolongé notamment pour le chrome et le nickel (Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 1994 ; OMS, 2006).

Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme (sang, foie, cerveau, reins...) et ne sont éliminés que très lentement. Le tableau (2) montre, par ordre croissant, la demi-vie biologique des métaux, au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée. Celle-ci s'étale de quelques jours pour le molybdène à plusieurs années pour le chrome, le zinc ou le cadmium. On note que certains éléments (plomb, mercure, cadmium) ont des demi-vies biologiques très différentes selon leur cible dans l'organisme (Bliefert *et al*, 2001 ; Léonard, 1990 ; Taulan, 2003).

Tableau 2: Temps de demi-vie biologique de quelques éléments (Sirven, 2006).

Elément	Temps de demi-vie biologique
Mo	5 jours
Cu	13-33 jours
Mn	15-20 jours
Pb	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau 2-10 ans dans les os
Hg	30-60 jours Une (1) année dans le cerveau
Cd	30 jours dans le sang 20-30 ans dans le rein
Cr	1-2 ans
Co	2-15 ans
Zn	2-3 ans

1.7.4. Métabolisme des métaux lourds

La distribution dans le corps dépend du composé, les métaux lourds s'accumulent souvent dans le foie et les reins; quelques uns, comme le manganèse, présentent une affinité particulière pour le système nerveux central ou le pancréas; beaucoup de métaux se déposent dans les os et peuvent y séjourner assez longtemps, comme c'est le cas pour le plomb; à moins d'agir sur les os eux-mêmes, ces métaux peuvent être complètement inertes mais continuent à diffuser lentement dans le corps. Les métaux lourds sont excrétés par le transit intestinal et, bien souvent, par les glandes salivaires et la bile, l'excrétion peut se faire aussi dans l'urine, par les cheveux, la transpiration ou même les poumons (mercure) (Léonard, 1990; Taulan, 2003 ; OMS, 2006).

I.7.5. Toxicité chronique et aigue de certains métaux lourds

Plus précisément, le tableau (3) recense les effets connus de certains métaux lourds sur l'organisme humain. On y fait la différence entre les effets chroniques, apparaissant plus de 6 mois après l'absorption de petites ou très petites quantités, et les effets aigus, apparaissant quelques jours au maximum après une absorption unique de substance. La plupart des métaux lourds, suite à une absorption importante, provoquent des troubles respiratoires et digestifs (diarrhée, vomissement, douleurs abdominales) pouvant être extrêmement graves, jusqu'à entraîner la mort—c'est le cas du chrome VI, ou des vapeur de mercure. Les dysfonctionnements rénaux sont également fréquents (Sirven, 2006 ; Bliefert and Perraud, 2003).

Él.	Forme la plus toxique	Cancérogène	Toxique pour la reprod.	Troubles respiratoires	Troubles digestifs	Troubles rénaux	Troubles neurologiques	Lésions (C)	Irritations (A)	Autres
As	Formes inorganiques	oui			A		C	Moelle osseuse, sang, foie	Muqueuses	Troubles circulatoires (A)
Cd	Formes inorganiques (chlorure/oxyde de Cd)	Poumon, prostate, foie	oui	AC	A	A		Rein		Ostéoporose (C)
Co		Poumon ?		C	C					Troubles cardiaques (C)
Cr	Formes inorganiques (Cr VI, trioxyde de Cr)	Poumon	oui	C	AC				Muqueuses respiratoires	
Cu	Formes solubles	?			AC	A			Muqueuses respiratoires	Troubles hépatiques (C)
Hg	Méthylmercure	Méthylmercure ?	Méthylmercure ?	A	A	AC	AC	Rein (A)		Troubles du comportement (C), troubles moteurs (C), asphyxie (A)
Ni	Formes organiques (Ni tétracarbonyle)	Poumon (composés inorganiques)		AC	A				Peau (AC)	
Pb	Formes organiques	Poumon (chromates, arsénates), rein	oui		A	AC	AC			Troubles du comportement (C), troubles moteurs (C), anémie (C)
V	Pentaoxyde de vanadium			C				Foie, reins	Muqueuses respiratoires, peau	Anémie (C)
Zn	Composés solubles (sels)			A	A				Muqueuses respiratoires, peau	Anémie (C)

Tableau 3 : Toxicité des principaux métaux lourds (C) toxicité chronique. (A) : toxicité aiguë (Sirven, 2006).

I.7.6. Induction du stress oxydatif par les métaux lourds

Les métaux semblent avoir intracellulairement un très grand potentiel à produire les radicaux libres lié à leur capacité à exister sous différents états d'oxydation (Malvy *et al*, 1998 ; Valco, 2005 ; Rémon, 2006). Cofacteurs enzymatiques essentiels, les métaux de transition, en particulier le cuivre et le fer, facilitent le transfert d'électrons aux macromolécules tel que l'ADN, les protéines et les lipides. Leur propension à catalyser la dégradation des peroxydes organiques en font des éléments prooxydants idéaux qui conduisent à la lipopéroxydation. Ce potentiel prooxydant explique probablement l'absence de fer libre dans l'organisme humain (Liochev and Fridovich, 1994 ; Favier, 2003). Le fer est plutôt associé à des protéines chélatrices qui possèdent des fonctions de transport et de stockage. Le cas par exemple de la transferrine illustre bien l'effort de l'organisme à contrôler les niveaux de fer libre (Brunet, 1999).

I.7.6.1. Réaction de type Fenton

La génération des radicaux libres par les métaux de transition se fait par l'intermédiaire de la réaction de Fenton (Shi, 1998). Cette réaction est considérée comme l'un des mécanismes les plus important à l'origine d'une production des ROS. Dans cette réaction, un ion métallique réagit avec H_2O_2 pour produire un radical hydroxyle et un ion métallique oxydé :



Le fer, le cuivre, le chrome, le nickel, le cobalt et le vanadium sont des métaux de Fenton (Datta *et al*, 1993 ; Shi *et al*, 1993 ; Stohs and Bagchi, 1995). Tandis que tous ces ions peuvent produire directement le radical hydroxyle, l'efficacité à laquelle ils produisent ce dernier change considérablement d'un métal à l'autre. A titre d'exemple, l'efficacité de la production du OH^\bullet est très basse pour le cobalt et le nickel, en raison de leur haut potentiel d'oxydation /réduction, qui peut être modifié par chélation appropriée. En présence de certains agents de chélation, tels que Gly-Gly-His et certains agents contenant le groupement thiol, ces ions deviennent capables de réagir avec l' H_2O_2 . D'autres métaux peuvent catalyser aisément la réaction de Fenton, c'est le cas du chrome (Fig. 4) (Stephen, 2004 ; Valco *et al*, 2006).

I.7.7. Le cadmium et production des ROS

La toxicité du cadmium s'exerce à l'échelle infra individuelle, au niveau cellulaire. Les effets de ce métal sont multiples et complexes et les dommages intracellulaires générés concernent tous les types de biomolécules : dénaturation de certaines protéines, peroxydation lipidique, cassures de l'ADN, répression ou au contraire surexpression de nombreux gènes (Liao, 1998 ; Waisberg *et al*, 2003). Il est impossible de considérer qu'un seul mécanisme soit responsable des effets toxiques du cadmium. Les mécanismes proposés incluent en général la liaison du métal à des dérivés soufrés et la production d'espèces réactives de l'oxygène (Bertin and Averbeck, 2006).

Lors d'une contamination par le cadmium, il se crée un déséquilibre entre la génération de ROS et la production d'antioxydants. Le cadmium n'étant pas un métal de Fenton, il induit de façon indirecte la production des ROS et la peroxydation lipidique, par l'interférence avec les systèmes antioxydants. En effet, le cadmium peut entraîner une diminution de la quantité d'antioxydants (GSH) ou de l'activité de la SOD, CAT, GPx (Joris, 2005).

Un autre mécanisme possible est l'augmentation de la concentration en fer ou en cuivre à la suite de leur déplacement par le cadmium de métalloprotéines (ferritine, appoferritine). A l'inverse du cadmium, ces deux métaux peuvent provoquer directement un stress oxydant par réaction de Fenton (Luther *et al*, 1996 ; Joris, 2005). La génotoxicité observée en présence de cadmium est étroitement liée au stress oxydatif. Le cadmium faiblement mutagène en tant que tel, peut inhiber la réparation de lésion de l'ADN formé spontanément ou suite à des réactions oxydatives, en interférant avec des enzymes antioxydantes par exemple en se substituant au zinc de certaines protéines à doigts de zinc impliquées dans la réparation de l'ADN. Le cadmium peut induire donc la formation de cellules tumorales, l'apparition d'un cancer, et même la mort cellulaire (Fig. 5) (Joris, 2005 ; Valko, 2006).

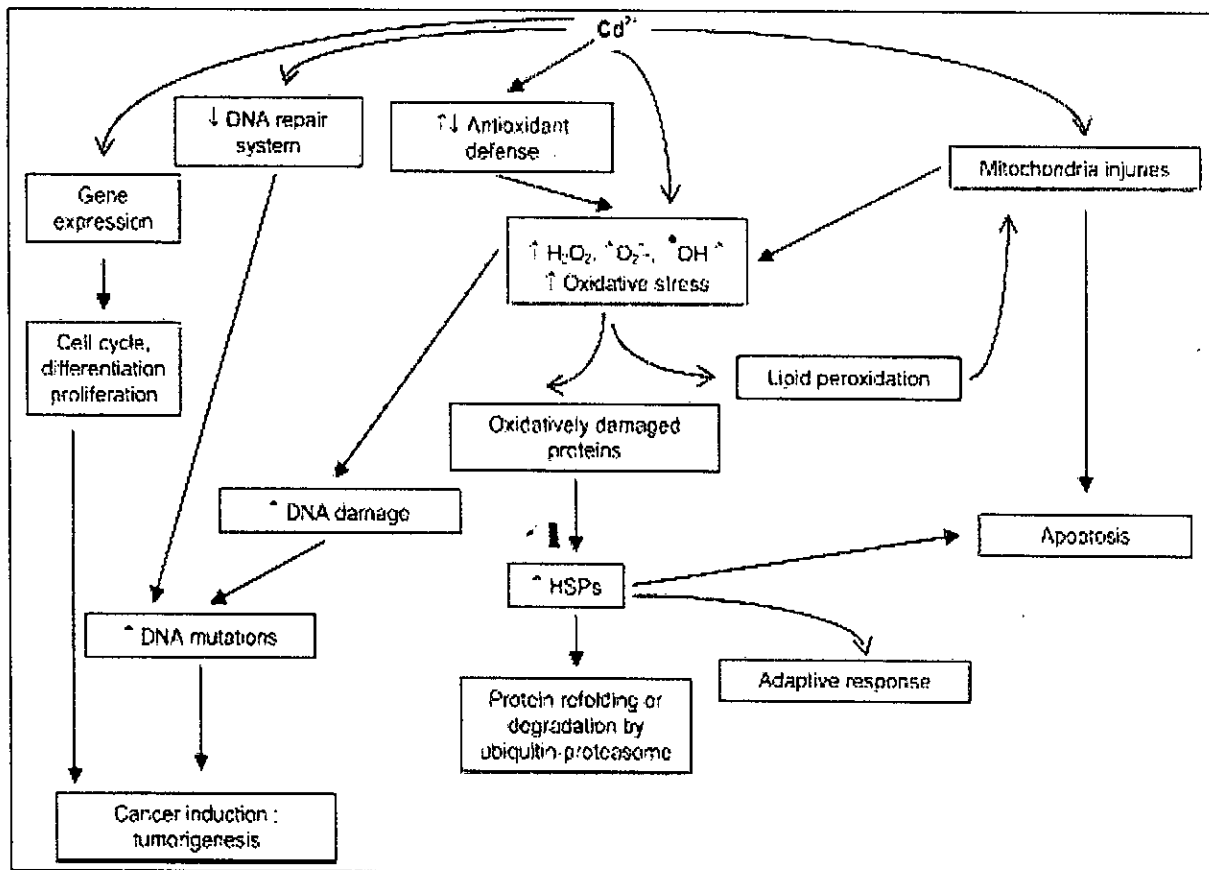


Figure 5 : Schéma général des conséquences biologiques d'une intoxication cellulaire par le cadmium (Bertin and Averbeck, 2006).

Le cadmium interfère avec divers mécanismes importants tels que l'expression des gènes, le cycle cellulaire, la différenciation et la prolifération cellulaires. Le cadmium provoque des dommages oxydants affectant l'ADN, les protéines et les lipides membranaires. L'induction des dommages oxydatifs est associée au dysfonctionnement mitochondrial et à la déréglementation des antioxydants intracellulaires. Les dommages oxydants à l'ADN mènent aux mutations et à l'induction de cancer.

II. La fertilisation minérale et rôle des engrais minéraux

II.1. Définitions

II.1.1. Fertilisation

Elle est l'amélioration de l'aptitude d'un sol à assurer de façon régulière et répétée, la croissance des cultures et l'obtention de récoltes au moyen d'actions qui modifient les propriétés physico-chimiques et biologiques de celui-ci. L'apport de matières fertilisantes (Amendement, engrais) représente le moyen essentiel auquel la fertilisation fait appel (Smirnov et al, 1977 ; CARAT, 1992).

II.1.2. Amendements

Substances incorporée au sol pour en améliorer la constitution physico-chimique sans qu'il soit forcément question d'augmenter ses réserves en éléments nutritifs (CARAT, 1992 ; EPA, 1997 ; McCauley *et al*, 2003).

II.1.3. Engrais

Matière fertilisante dont la fonction principale est d'apporter aux végétaux des éléments qui leur sont directement utiles.

On distingue des engrais minéraux qui sont obtenus par synthèse ou transformations industrielles et des engrais organiques qui proviennent de la transformation de déchets végétaux et surtout animaux (KARAT, 1992 ; Isherwood, 2000).

II.1.3.1. Engrais organiques

Avant de penser à appliquer les engrais, il faut voir les sources d'éléments nutritifs disponibles : bouses de vache, fumier de porc, fiente de poulet, déchets végétaux, et toutes autres matières organiques. En dépit de leur faible et variable teneur en éléments nutritifs, les matières organiques sont bénéfiques, parce qu'elles ont un effet favorable sur les caractéristiques du sol en général. La matière organique améliore la structure et diminue l'érosion du sol, elle a un effet régulateur sur sa température, et permet au sol de stocker davantage d'eau, contribuant ainsi à améliorer significativement la fertilité du sol. Grâce à ces propriétés, les engrais organiques sont souvent à la base de l'obtention de meilleurs effets résultant de l'utilisation des engrais minéraux. Cependant, la matière organique seule ne suffit pas; souvent elle n'est pas disponible en grandes quantités pour assurer le niveau de production agricole escompté par l'agriculture.

Elle doit être complétée par l'application d'engrais minéraux. Même dans les pays où une forte proportion des déchets organiques est employée comme engrais et amendements organiques, les consommations en engrais minéraux augmentent régulièrement (Smirnov *et al*, 1977 ; Schafer, 1982 ; FAO, 2003).

II.2. La fertilisation minérale

II.2.1. Eléments nutritifs nécessaires à la croissance des plantes

Les éléments minéraux essentiels constituent l'ensemble des éléments chimiques indispensables à la croissance et au développement de la plante. Par définition, ils répondent à trois critères : ils sont indispensables, irremplaçables et participent directement à la nutrition des plantes. Parmi les nombreux éléments minéraux que l'on trouve dans la nature, 16 seulement sont actuellement identifiés comme éléments nutritifs essentiels. Des recherches futures peuvent établir le caractère essentiel de nouveaux éléments (Smirnov *et al*, 1977 ; KARAT, 1992).

Pour se développer, la grande majorité des plantes ont besoin d'éléments nutritifs qui proviennent de l'air, de l'eau et du sol (Fig. 6). Les éléments ci-après proviennent :

- De l'air : carbone (C) sous forme de CO₂ (anhydride carbonique) ;
- De l'eau : l'hydrogène (H) et l'oxygène (O) sous forme d'H₂O ;
- Du sol : l'azote (N), phosphore (P), potassium (K), calcium (Ca), magnésium (Mg), soufre (S), fer (Fe), manganèse (Mn), zinc (Zn), cuivre (Cu), bore (B), molybdène (Mo) et chlore (Cl) .

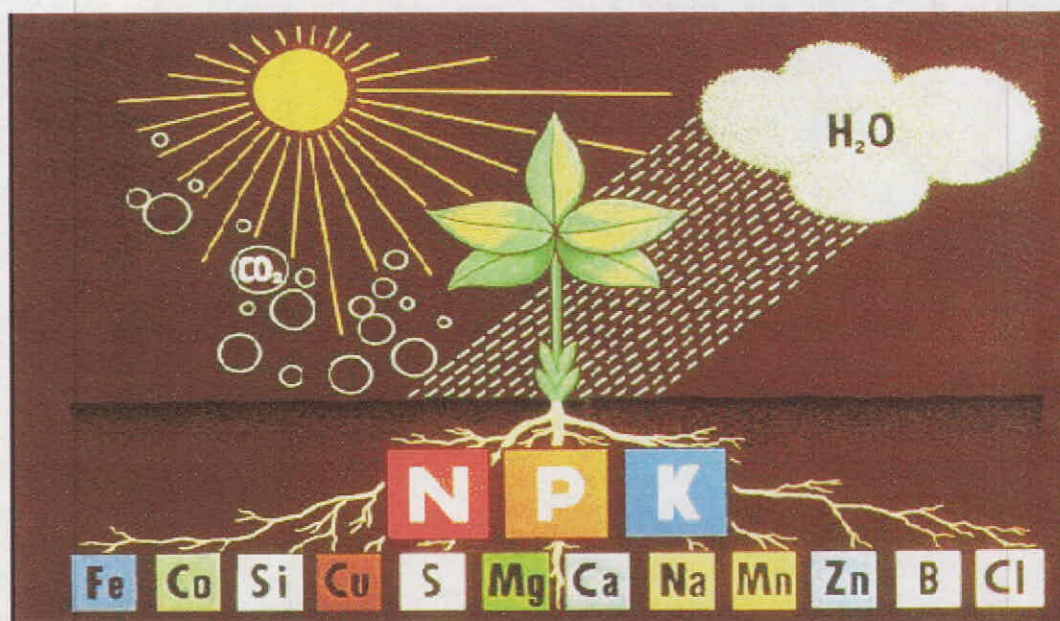


Figure 6 : Eléments dont la plante a besoin pour vivre (KARAT, 1992).

II.2.2. Fonctions des éléments nutritifs

A l'exception du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, les éléments nutritifs sont tous prélevés par la plante dans la solution du sol. On les répartit en deux catégories (classification quantitative) :

- Les macro-éléments, répartis en éléments majeurs et éléments secondaires ; et
- Les micro-éléments ou les éléments traces.

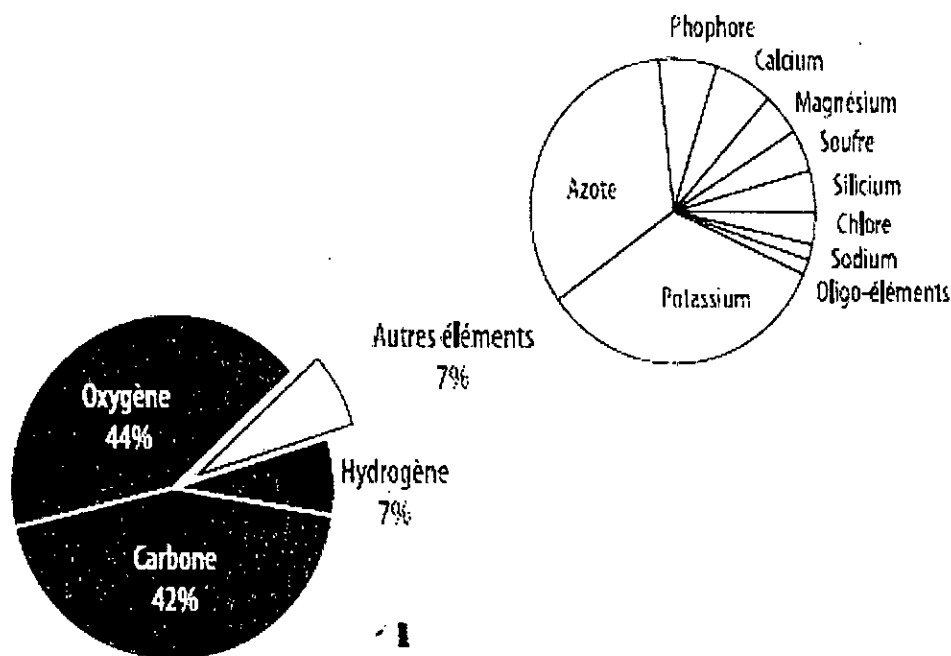


Figure 7: Composition élémentaire des plantes (FAO, 2003)

II.2.2.1. Les macro-éléments

Les macroéléments sont nécessaires en grandes quantités et des applications importantes peuvent être indispensables si le sol est carencé en un ou plusieurs de ces éléments. Contrairement aux macro-éléments, des quantités infimes de micro-éléments ou oligo-éléments suffisent à une croissance correcte des plantes et ceux-ci doivent être apporté en très petites quantités lorsque le sol n'est pas en mesure de les fournir (Dugué and Gigou, 2002).

II.2.2.1.1. Les macroéléments majeurs

Parmi les macro-éléments, dont la plante a besoin en grandes quantités pour sa croissance, les principaux éléments sont l'azote, le phosphore et le potassium.

❖ **Azote (N)**

Il est le moteur de la croissance végétale. Il représente 1 à 4 pour cent de la matière sèche végétale. Il est prélevé dans le sol sous forme soit nitrique (NO_3^-) soit ammoniacale (NH_4^+). Il se combine aux composés du métabolisme, des hydrates de carbone de la plante pour donner des acides aminés et des protéines. Etant le constituant essentiel de protéines, il intervient dans les principaux processus de développement de la plante et de détermination du rendement. Un bon apport d'azote à la plante est aussi important pour l'absorption d'autres éléments nutritifs (Smirnov *et al*, 1970 ; Dugué and Gigou, 2002).

❖ **Phosphore (P)**

Il compte pour 0,1 à 0,4 pour cent de la matière sèche. Le phosphore (P) est un élément qui est largement distribué dans la nature. Il est considéré, avec l'azote (N) et le potassium (K), comme un constituant fondamental de la vie des plantes et des animaux. Le phosphore a un rôle dans une série de fonctions du métabolisme de la plante et il est l'un des éléments nutritifs essentiels nécessaires pour la croissance et le développement des végétaux. Il a des fonctions à caractère structural dans des macromolécules telles que les acides nucléiques et des fonctions de transfert d'énergie dans des voies métaboliques de biosynthèse et de dégradation. A la différence du nitrate et du sulfate, le phosphate n'est pas réduit dans les plantes mais reste sous sa forme oxydée la plus élevée. Des animaux et des êtres humains en bonne santé demandent également des quantités adéquates de phosphore dans leur nourriture pour que leurs processus métaboliques soient normaux (FAO, 1984 ; Marschner, 1993 ; FAO, 2003).

❖ **Potassium (K)**

Il représente 1 à 4 pour cent de la matière sèche de la plante et ses fonctions sont multiples. Il active plus de 60 enzymes. Il joue ainsi un rôle vital dans la synthèse des hydrates de carbone et des protéines. Le K améliore le régime hydrique de la plante et accroît sa tolérance à la sécheresse et à la salinité (Estevez, 2006).

II.2.2.1.2. Les éléments secondaires

Ils sont le magnésium, le soufre et le calcium. Ils sont également absorbés par les plantes en grandes quantités.

❖ **Magnésium (Mg)**

Il est le constituant central de la chlorophylle, le pigment vert des feuilles qui capte l'énergie fournie par le soleil : c'est ainsi que 15 à 20 pour cent du magnésium contenu dans la plante se trouvent dans les parties vertes. Le magnésium intervient aussi dans les réactions enzymatiques relatives au transport de l'énergie dans la plante.

❖ **Soufre (S)**

Il est un constituant essentiel des protéines. En outre, il intervient dans la formation de la chlorophylle. Il représente dans la plupart des plantes 0.2 à 0.3 pour cent de la matière sèche.

❖ **Calcium (Ca)**

Il est indispensable pour la croissance des racines et aussi comme constituant des matériaux de la membrane cellulaire.

II.2.2.2. Les micro-éléments

Ils font partie des substances clés de la croissance des plantes et sont comparables aux vitamines dans la nutrition humaine. Comme ils sont absorbés en quantité infimes, leur apport pour obtenir leur seuil optimal se situe à des niveaux très faibles (FAO, 2003 ; Estevez, 2006). En effet, ils sont nécessaires à un métabolisme normal pour assurer une bonne croissance (Melaku *et al*, 2005 ; Estevez, 2006). Le tableau (4) énumère ces éléments ainsi qu'un aperçu de leurs fonctions dans le métabolisme de la plante. Pour certains de ces éléments, l'aspect toxique y est mentionné.

Tableau 4 : Oligo-éléments et fonctions physiologiques des plantes (Estivez, 2006).

Éléments mineurs	Symboles chimiques	Fonctions	Particularités
Fer	Fe	Rôle majeur dans la synthèse de la chlorophylle et les protéines.	- Son effet peut augmenter l'absorption du manganèse (Mn) jusqu'à des seuils toxiques.
Manganèse	Mn	Participe à la production d'oxygène moléculaire lors de la photosynthèse, à la formation de la chlorophylle, l'élaboration des protéines et de la vitamine C.	- La carence peut apparaître surtout en sol alcalin riche en humus - L'excès de manganèse produit une perte de dominance apicale et la formation de « balais de sorcière ».
Cuivre	Cu	Impliqué dans la biosynthèse de la lignine, des alcaloïdes et des phytoalexines (antibiotiques contre les maladies).	- La carence retarde la floraison, nuit à la fertilité du pollen, nuit à la formation des parois cellulaires. - L'utilisation intensive de déchets d'origine industrielle et de fumiers riches en cuivre peut faire augmenter la teneur du sol mais simultanément immobiliser le cuivre qui devient non disponible aux plantes, ce qui mène à la carence en cet élément.
Zinc	Zn	Activateur d'enzymes, le zinc favorise la synthèse de la chlorophylle et des hormones de croissance.	- La carence se manifeste par une réduction de la synthèse des hydrates de carbone et des protéines.
Bore	B	Rôle encore obscur. Dans une plante bien pourvue de B, les organes reproducteurs sont plus valables.	- La carence en bore se caractérise par une croissance ralentie; les organes les plus jeunes et particulièrement les bourgeons terminaux sont endommagés (pourriture).
Chlore	Cl	Joue un rôle dans l'équilibre des charges et la régulation osmotique cellulaire	- Carence rare. La pluie seule suffit à couvrir les besoins des cultures en chlore.

Il est important de savoir que tous les éléments nutritifs, et leurs besoins pour la plante soient importants ou très faibles, jouent chacun un rôle propre pour la croissance des plantes et la production alimentaire. Il ne peut donc y avoir de substitution d'un élément par un autre (FAO, 2003).

II.3. Production agricole et fertilisants minéraux : Aspects généraux

La consommation mondiale totale de l'azote (N), du phosphore (P), et du potassium (K) en 1998/1999 était de 81, 14 et 18 MT / année respectivement (IFA, 1999). En 1950, les engrais comportaient uniquement un petit pourcentage des nutriments dont on avait besoin pour la production agricole (Shaviv, 2000). Selon les projections de la Banque Mondiale, la population mondiale passera de 6 milliards en 1999 à 7 milliards en 2020 et double par l'année 2050 (Fig. 8). Si c'est le cas, les conséquences de cette croissance seront bien connues par tous : tout ce monde doit être logé et vêtu, mais plus que cela, il doit être nourri. Dans une large mesure, l'augmentation nécessaire de la production agricole doit provenir à 90 pour cent des terrains déjà cultivés. La FAO estime à 790 millions le nombre de personnes souffrant de sous alimentation dans les pays en voie de développement entre 1995 et 1997, Ce nombre de personnes qui souffre de la faim a été réduit en moyenne de 8 millions par an au cours des dernières années. Si on n'accélère pas cette tendance, près de 600 millions de personnes continueraient à souffrir de la faim en 2015 (FAO, 2003). Maintenant dans l'esprit que la superficie des terres utilisée pour la production agricole a changé très légèrement pendant les derniers décennies (Kaarstad, 1997 ; FAO, 1999) et a pu même avoir diminué au tour du monde au profit de l'urbanisation. Tout ceci implique que la production de nourriture devra être beaucoup plus intensive et efficace qu'auparavant (Keeney, 1997).

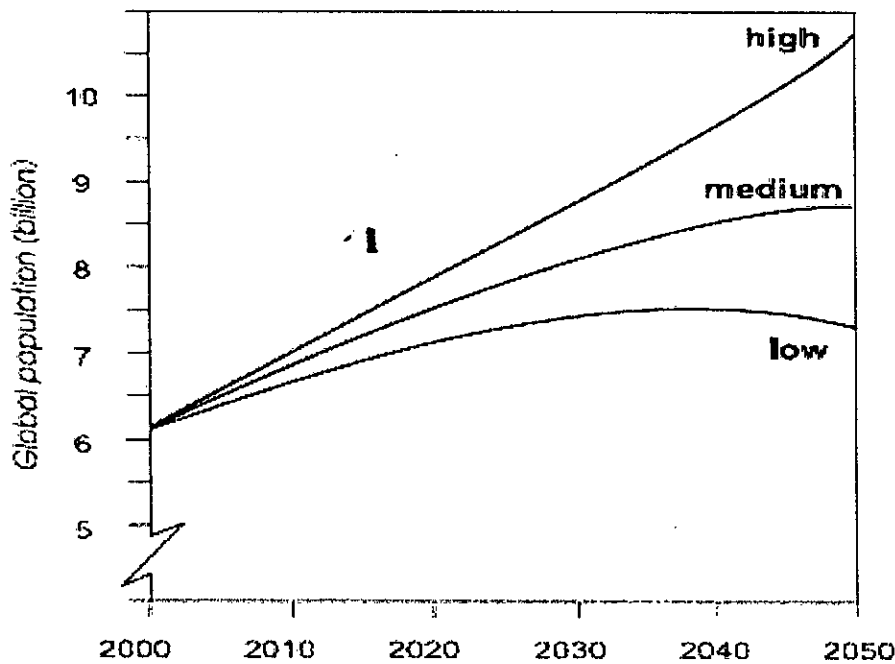


Figure 8 : Courbe possible de croissance de population globale, 2000-2050 (Smil, 1999).

II.3.1. La consommation mondiale des engrais inorganiques : question de dépendance

Le rôle marqué des engrais chimiques a été identifié par plusieurs publications de la FAO. Il a été rapporté que plus de 55 % de l'augmentation de production agricole a été principalement attribuée à l'utilisation d'engrais chimiques (FAO, 1998 ; Hayumbu *et al*, 1995). En effet, les taux élevés de la croissance globale de la population demeurent de loin la raison la plus importante d'une utilisation accrue des fertilisants inorganiques (Smil, 1999). Comme d'autres grandes transformations dans l'histoire humaine, la révolution verte a été progressive elle a progressé inégalement dans différentes régions du monde; et elle n'a pas été sans conséquences imprévues et indésirables. Cependant, il n'y a aucun doute au sujet de son effet positif global, et le rôle des engrais inorganiques dont le succès a été essentiel.

Par comparaison à l'année 1950, l'utilisation globale des engrais est environ 23 fois plus haute dans le cas de l'azote, presque huit fois plus haute pour le phosphore, et plus de quatre fois plus haute pour le potassium (Fig. 9) (Smil, 1999 ; IFA, 2007). Entre 1972 et 1992, l'utilisation mondiale d'engrais est passée de 73,8 à 132,7 millions de tonnes. Au Canada, l'utilisation des engrais est passée de près d'1 million de tonnes en 1960 à environ 4 millions de tonnes en 1985, tandis que le pourcentage des terres ayant reçu des engrais est passé de 16 % en 1970 à 50 % en 1985 (FAO, 1998). Ainsi, l'utilisation des engrais en Algérie durant la période étendue de (1971-1986) était très importante, elle est passé de 209 000 de tonnes en 1971 à environ 271.9 000 de

tonnes en 1986. C'est la période la plus importante dans l'histoire de l'utilisation des engrais chimiques en Algérie, elle est marquée par le développement de l'industrie pétrochimique et la coïncidence avec la réforme agraire et la nationalisation des terres agricoles (FAO, 2005 ; IFA, 2005).

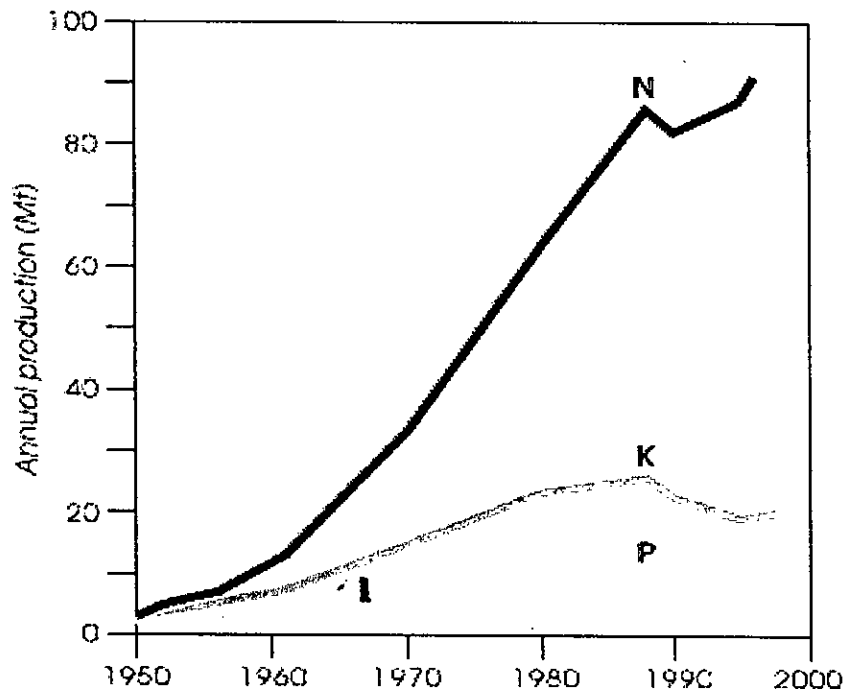


Figure 9 : Productions globales des fertilisants inorganiques, 1950-2000 (Smil, 1999).

II.3.2. Les engrais minéraux

II.3.2.1. Définition

Tout produit contenant au moins 5 % ou plus de l'un ou plus des trois principaux éléments nutritifs des plantes (N, P_2O_5 , K_2O), fabriqué ou d'origine naturelle, peut être appelé engrais. Les engrais de synthèse ou issus de transformations industrielles de roches éruptives, sédimentaires ou salines sont appelés engrais minéraux (KARAT, 1992 ; FAO, 2003). Ils participent rapidement à la nutrition des plantes en fournissant un ou plusieurs éléments nutritifs essentiels (Smirnov *et al*, 1977 ; Isherwood, 2000).

II.3.2.2. Classification des engrais minéraux

Les engrais peuvent apporter un seul élément fertilisant, dans ce cas, on parle d'**engrais simples**. Les engrais simples les plus utilisés sont : les engrais azotés, les engrais phosphatés et les engrais potassiques. Les **engrais composés**, au contraire, contiennent au moins deux éléments

fertilisants. Un engrais composé peut être **binaire** s'il ne contient que deux éléments et **ternaire** s'il en contient trois. Ils ont pris une place très importante dans la fertilisation (KARAT, 1992).

Un engrais composé peut être obtenu par mélange physique intime de deux ou plusieurs engrais, sans véritable combinaison chimique ou par voie de réaction chimique ; les éléments y sont combinés chimiquement. Un engrais composé complet contient, par définition tous les éléments essentiels mais désigne habituellement un engrais contenant les trois éléments principaux N, P et K. Les engrais peuvent être complétés par des oligo-éléments pour pallier des carences spécifiques (EPA, 1997; TFI, 2000). La plupart des micronutriments présents dans les engrais sont extraits des minerais comme ils peuvent être des sous produits des processus industrielles de fabrication (McCauley *et al*, 2003).

II.3.2.3. La forme des engrais

Les engrais peuvent être gazeux comme l'ammoniac anhydre, liquides comme l'urée ammonium nitrate, où, le plus habituellement, solides. Les engrais solides se présentent en poudre, en cristaux, en perle ou en granulés (Fouchécourt and Beausoleil, 2001).

II.3.2.4. La couleur

Les engrais peuvent être de n'importe quelle couleur. Celle-ci dépend des éléments qu'ils renferment et du mode de fabrication (KARAT, 1992).

II.3.2.5. La présentation et la formulation des engrais

Les engrais sont généralement présentés en sacs de 50 Kg sur lesquels doit obligatoirement être indiqué le pourcentage des éléments fertilisants contenus dans l'engrais car ni la couleur, ni la forme de l'engrais ne suffisent à l'identifier. Ce pourcentage exprime le nombre de kilogrammes de N, P₂O₅ ou K₂O contenus dans 100 Kg d'engrais. On dit aussi le nombre d'unités de N, P₂O₅ ou K₂O contenus dans 100 Kg d'engrais (KARAT, 1992 ; McCauley *et al*, 2003).

Exemple :

- Sur un sac d'urée, il est toujours écrit 46 % d'azote. Cela veut dire que dans 100 Kg d'urée, il y a 46 Kg d'azote.

Pour les engrais composés ternaires, on les désigne au moyen d'une formule de trois nombres indiquant chacun la quantité d'éléments fertilisants contenus dans 100 Kg d'engrais dans l'ordre N - P - K, exprimés en N, P₂O₅ et K₂O.

Exemple :

-L'engrais 10-50-10 contient 10 % d'azote, 50 % de P_2O_5 et 10 % de K_2O . Cela veut dire que :

-100 Kg d'engrais 10-50-10 contiennent 10 Kg d'azote, 50 Kg de P_2O_5 et 10 Kg de K_2O ou,

-100 Kg d'engrais 10-50-10 contiennent 10 unités d'azote, 50 unités de P_2O_5 et 10 unités de K_2O .

II.3.2.6. Sources et productions des engrais chimiques**II.3.2.6.1. Cycle de vie d'un engrais inorganique**

Dans leur cycle de vie, les engrais chimiques passent par cinq étapes essentielles : fabrication, transport, mélange, stockage et application (Fig. 10). Le mélange des engrais est une technique de conditionnement et de vente des engrais consistant en un mélange mécanique d'engrais granulés simples ou non ayant à peu près la même densité et des granules de même grosseur, afin de limiter la séparation des constituants suivant leur densité et leur grosseur (TFI, 2000).

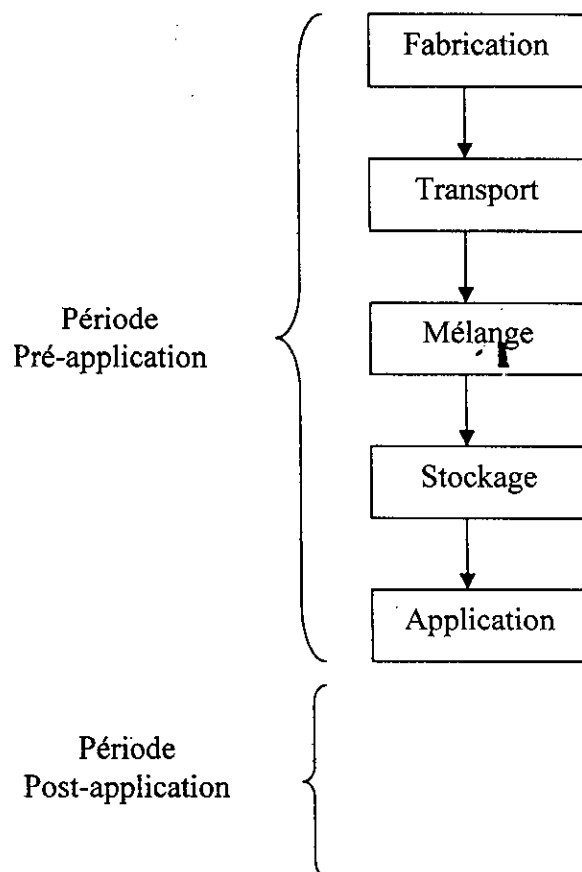


Figure 10 : Cycle de vie d'un engrais chimique

II.3.2.6.2. Processus de fabrication des engrais

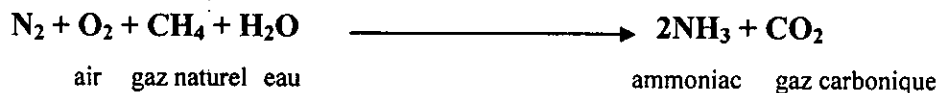
Dans le cycle de vie des engrais, la fabrication représente la première étape, elle est de plus en plus une industrie globale, située généralement près de la source de la matière. La

production des engrais inorganiques n'est décidément pas un monopole du monde développé (Icherwood, 2000).

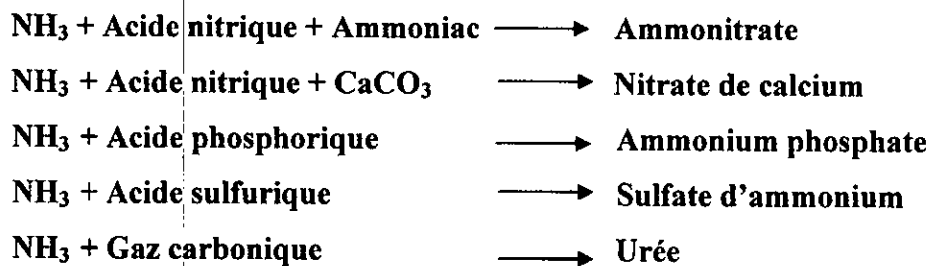
II.3.2.6.2.1. Les engrais azotés

L'azote de l'atmosphère est la principale source de l'azote utilisé par les plantes. Ce gaz inerte représente 78 % des gaz de l'atmosphère. Au cours de la synthèse des engrais azotés, l'azote est fixé chimiquement pour former l'ammoniac gazeux selon la réaction suivante :

Haute pression et haute température



L'ammoniac obtenu par synthèse à partir des hydrocarbures (notamment le gaz naturel, mais aussi le charbon) est ensuite combiné avec d'autres produits pour donner naissance à d'autres engrais azotés (PNTTA, 2000 ; Fouchécourt *et al*, 2001 ; FAO, 2003):



II.3.2.6.2.2. Les engrais phosphatés

II.3.2.6.2.2.1. Le phosphate naturel : matière première pour la fabrication d'engrais phosphatés

Les matériaux de base servant à la fabrication de la plupart des engrais phosphatés sont les phosphates naturels (PN) (Shreve, 1967 ; Alam *et al*, 1996). Habituellement, le phosphate naturel est une appellation commerciale pour environ 300 phosphates de différentes quantités dans le monde (Bachik and Bidin, 1992). Les gisements de phosphate naturel sont répartis géographiquement et géologiquement dans le monde entier, ceux qui représentent la majeure partie de la production mondiale de PN sont au Maroc et dans d'autres pays africains (Algérie, Tunisie, Sénégal, Togo, etc.), aux Etas-Unies et en chine. Environ 80 % de la production mondiale de PN proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, 17 % sont dérivés des roches magmatiques et de leur produit de lessivage qui ont l'avantage de contenir peu de cadmium, et le reste vient de dépôts sédimentaires résiduels et de guano, qui résulte de

l'évolution des déjections d'oiseaux de mer sur des îlots (Notholt *et al*, 1989 ; KARAT, 1992 ; Camelo *et al*, 1997).

L'industrie des engrais consomme environ 90% de la production mondiale de PN. L'acide sulfurique et le PN sont les matières premières utilisées dans la fabrication du superphosphate simple (SSP) et de l'acide phosphorique (Fig. 11). L'acide phosphorique est un produit intermédiaire important employé pour préparer le superphosphate triple (TSP) et les phosphates d'ammonium (diammonium phosphate DAP et monoammonium phosphate MAP) (Shreve, 1967 ; Engelstad and Hellums, 1993 ; PNTTA, 2000 ; Fouchécourt *et al*, 2001).

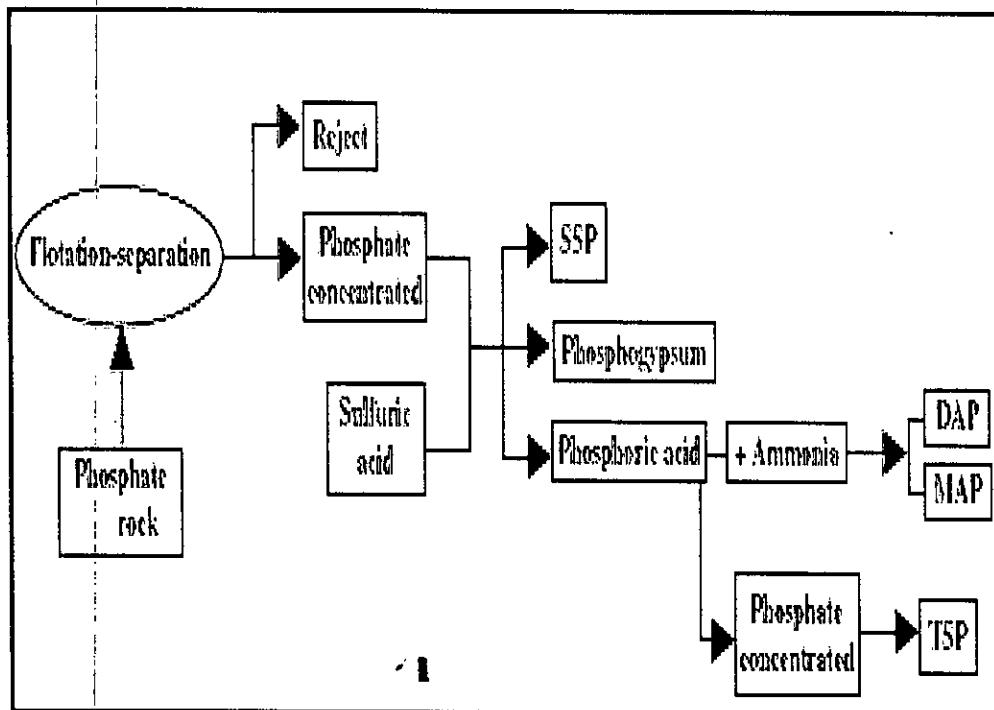
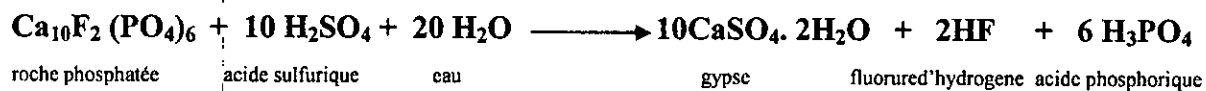


Figure 11 : voie simplifiée des produits industriels dérivés des roches phosphatées (Tomazini and Bonotto, 2005).

II.3.2.6.2.2. Eléments dangereux dans le phosphate naturel

Tous les phosphates naturels contiennent des éléments dangereux comprenant des métaux lourds, par exemple le cadmium, le chrome, le mercure, l'arsenic et le plomb, et des éléments radioactifs (uranium, vanadium,...etc.), qui sont considérés comme toxiques pour la santé

humaine et animale (Mortvedt and Sikora, 1992). Les teneurs de ces éléments dangereux change considérablement entre les différentes sources de PN et même dans le même gisement. Certaines sources de PN peuvent contenir une quantité significative d'éléments radioactifs quand on les compare à d'autres PN. La plupart des PN ont également des concentrations élevées en fluore (F), excédant souvent 3 % en poids (250 g de F par kilogramme de P). L'absorption excessive de fluore par les plantes peut entraîner des problèmes pour les animaux (Santos *et al*, 1995 ; Alam *et al*, 1996). Le tableau (5) montre les concentrations moyennes des éléments potentiellement dangereux dans certains échantillons de roches phosphatées sédimentaires (Van Kauwenbergh, 1997 ; Al-Shawi and Dahl, 1999).

II.3.2.6.2.2.3. Phosphate à base de scories de déphosphoration : Scories de Thomas

Les scories de déphosphoration sont un produit secondaire de la transformation en fer et en acier des fontes riches en phosphore d'après la méthode alcaline de Thomas. Les engrais à base des scories de déphosphoration sont utilisés comme fumure de base sur tous les sols. A côté du vanadium, le chrome et le cuivre sont les principaux éléments traces dans ce type d'engrais. Il s'agit donc d'impuretés contenues dans les matières brutes utilisées dans l'industrie sidérurgique (Smirnov *et al*, 1977 ; OFEFP, 1991).

II.3.2.6.2.3. Les engrais potassiques

Les engrais potassiques sont tous issus des gisements naturels qui sont constitués de roches provenant de l'évaporation de l'eau de mer au cours des périodes géologiques. Le plus gros gisement actuellement en exploitation se situe au Saskatchewan, Canada. Le minerai habituel est la sylvinite, un mélange de KCl et NaCl dont on extrait le KCl et on rejette par traitement industriel le NaCl. Pour leur extraction, ces minerais sont soit dissous dans l'eau, soit extraits en tant que solides (PNTTA, 2000 ; McCauley, 2003). Le chlorure de potassium présent avec un taux de 40 % dans le minerai de potasse (sylvinite) sert pour la fabrication des autres engrais potassiques (Fouchécourt *et al*, 2001 ; KARAT, 1992).

Tableau 5 : Concentrations moyennes des éléments potentiellement dangereux dans les roches phosphatées (Al-Shawi and Dahl, 1999).

Pays	Dépôt	Cu	Zn	Ni	Co	Se	Cr	Mn	Pb	Cd	As	Hg	U	V
Algérie	Djebel Onk	-	-	-	-	-	174	-	3	13	6	61	25	41
Maroc	BouCraa	15	120	19	0.7	-	-	35	5	35	-	-	-	-
	Youssofia	16	490	-	1	-	-	20	22	40	-	-	-	-
	Khouribga	34	240	32	1	4	188	15	6	18	13	566	82	106
Tunisie	Gafsa	-	-	-	-	9	144	-	4	34	5	144	12	27
Jordanie	El Hassa	15	250	17	1	3	127	8	4	6	5	48	54	81
République Arabe Syrienne	Khneifiss	-	-	-	-	5	105	-	3	3	4	28	75	140
Etats Unies	Floride	25	90	40	-	3	37	220	14	8	6	371	59	63
	Centrale													
	Caroline Nord	15	360	22	3	5	129	27	9	40	13	146	41	19
	Région Nord	80	870	85	-	-	-	75	12	100	-	-	-	-
Sénégal	Taiba	-	-	-	-	5	140	-	2	87	4	270	64	237
Togo	Hahotoe	-	-	-	-	5	101	-	8	48	14	129	77	60

Les concentrations sont estimées par mg/Kg.

Les concentrations du mercure sont estimées par µg/Kg.

MATERIEL ET METHODES

MATERIEL ET METHODES

Pour atteindre le but de notre étude, un plan de travail a été adopté, il consiste au début à réaliser une enquête concernant l'agriculture à Jijel, plus précisément les différentes cultures pratiquées, ainsi que les fertilisants les plus utilisés localement. Dans un deuxième lieu, une série de dix-sept fertilisants, a été sélectionnée pour identifier les différents métaux lourds à caractère essentiel (Cr, Cu, Mn, et Zn), et non essentiel (Cd et Pb) et déterminer leurs concentrations afin d'évaluer le risque lié au métaux susceptibles d'être présent dans ces formulations. Les analyses ont été effectuées au niveau du laboratoire de phytopharmacologie, université de Jijel.

I. Vue générale sur l'agriculture à la wilaya de Jijel

I.1. Présentation générale de la wilaya de Jijel

La wilaya de Jijel appartient au Sahel littoral de l'Algérie, elle est considérée comme la zone la plus fertile de pays grâce au climat méditerranéen pluvieux avec des précipitations moyennes entre 800 et 1200 mm/an. La superficie totale de 2396 Km² est considérablement plus ou moins vaste en le comparant avec d'autres villes côtières, surtout avec une bande littorale tout au long de 120 Km. La wilaya de Jijel est caractérisée par un relief montagneux. On distingue principalement deux catégories de régions physiques : zones de plaines; situées au nord de la wilaya, le long de la bande littorale en allant des petites plaines de Jijel ville, et les zones de montagnes qui constituent l'essentiel du territoire de la wilaya .

I.2. Activités économiques de la wilaya de Jijel

Une vision globale du tissu économique dans la wilaya de Jijel fait ressortir à la première vue un état précis d'une structure économique diversifiée avec une tendance agricole dominante ; de part la situation géographique et les conditions climatiques citées auparavant, et d'autre part l'intérêt manifesté par les pouvoirs publics pour le développement du secteur à travers les différents programmes et politiques agricoles.

I.2.1. Etat du secteur agricole à Jijel

Une meilleure compréhension du secteur agricole au niveau de la wilaya de Jijel, nécessite un étalage détaillé des différentes composantes agricoles et les diverses cultures et spéculations ainsi que l'utilisation des engrais fertilisants tout en mesurant leurs impacts sur la



production quantitativement et qualitativement sans oublier l'effet néfaste vis-à-vis de l'environnement.

I.2.1.1. Composante agricole

L'analyse des données contenues dans le tableau (6) montre que la superficie agricole totale représente un pourcentage de 41.25 % de la superficie totale de la wilaya, le reste est constitué par 48.06 % de forêts et 10.69 % de terres improductives (Fig. 12).

Tableau 6 : Occupation des terres dans la wilaya de Jijel (DSA, 2007).

	Superficie (ha)
Superficie totale	239 256,00
Superficie agricole totale	98 695,00
Superficie des forêts	115 000,00
Superficie improductive	4 900,00

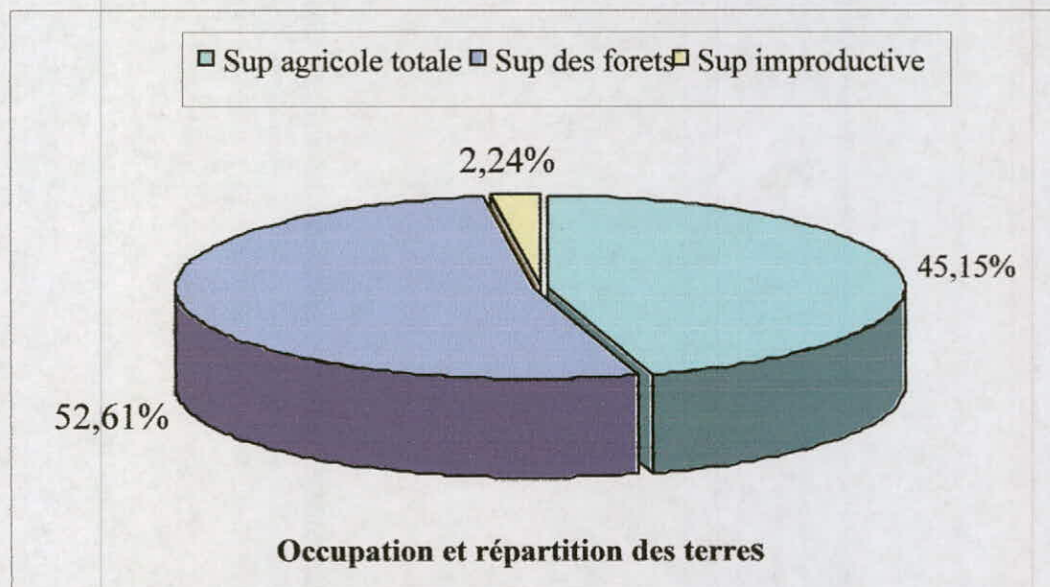


Figure 12 : Occupation des terres à Jijel (DSA, 2007)

I.2.1.2. Principales cultures dans la wilaya de Jijel

La wilaya de Jijel est caractérisée par une polyculture suite à une pluviométrie abondante et un climat méditerranéen très favorable (Fig. 13). On pratique tout genre de production

agricole, avec culture dominante les maraîchères (733 200 quintaux), suivie par la culture fourragère, l'arboriculture fruitière et la céréaliculture avec 300 000, 145 300 et 13 940 quintaux respectivement (tableau 7). Ces différents types de cultures font appel à différents types d'engrais, ces derniers se représentent dans le TSP et le SSP pour la céréaliculture et l'urée avec les engrais complexes (NPK) utilisés dans notre étude pour la culture maraîchère et l'arboriculture fruitière.

Tableau 7 : Principales cultures pratiquée à Jijel (DSA, 2007)

	Quantité (QX)	Superficie (ha)
Céréales	13 940	890
Arboriculture fruitière	145 300	3 983
Oléiculture	75 571	14 200
Viticulture	3 300	119
Maraîchères	733 200	4 760
Cultures industrielles	14 300	84
Légumes Secs	3 010	285
Cultures Fourragères	300 000	13 730

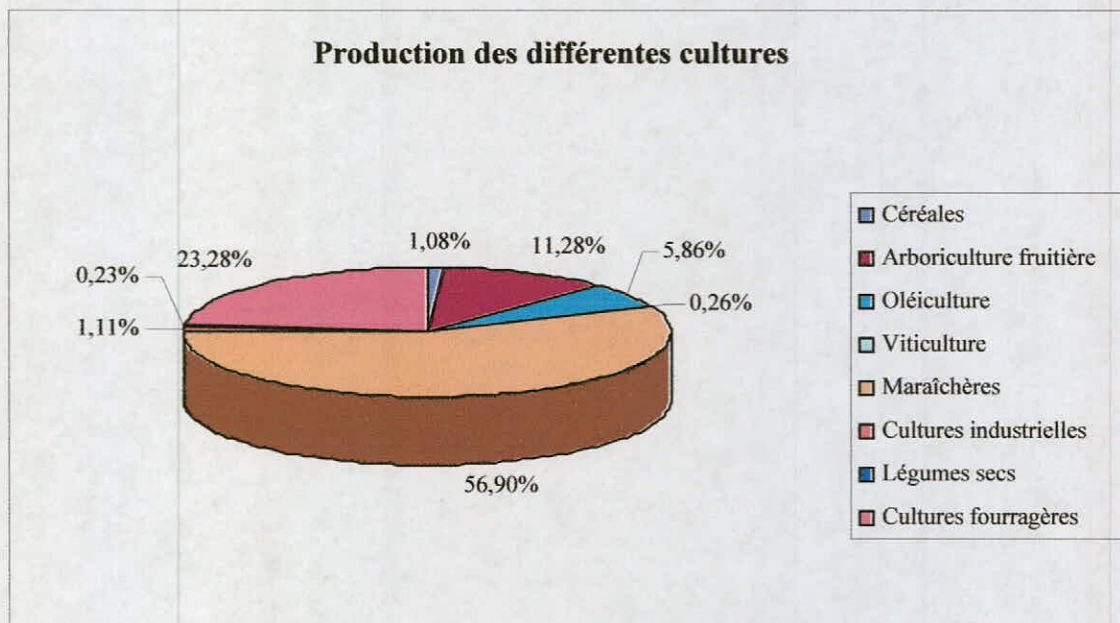


Figure 13 : Principales cultures pratiquées à Jijel (DSA, 2007)

I.2.2. Utilisation des engrais chimiques à Jijel

I.2.2.1. Principaux engrais utilisés dans la wilaya de Jijel

Un rapport de la consommation d'engrais à Jijel pour la période étendue de 1997 à 2005 indique les quantités d'engrais vendues à Jijel (lorsqu'on parle de quantité vendue, cela veut dire les quantités utilisées dans les pratiques agricoles au niveau de la wilaya) (Fig. 14). On constate que les NPK sont les plus utilisés (près de 45.47 %). Les engrais phosphatés particulièrement le TSP constituent plus de 14.02 % des engrais chimiques appliqués alors que l'urée ammoniacal représente 13.74 % des engrais utilisés à Jijel. Le reste est représenté par les autres produits fertilisants (DSA, 2007).

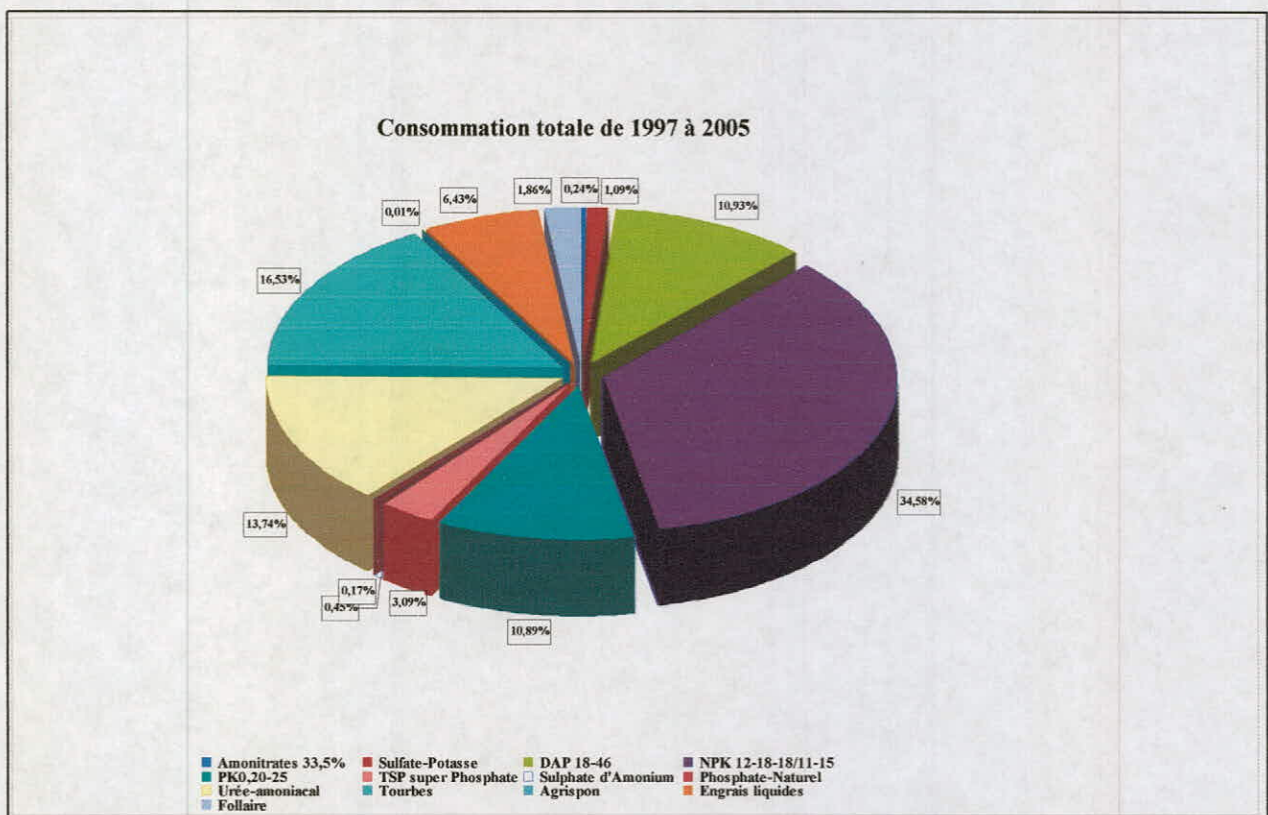


Figure 14 : quantité d'engrais vendus à Jijel (1997-2005).

II. Echantillonnage des engrais inorganiques : Matériel d'étude

En raison du rôle important que jouent les engrais chimiques en tant que vecteur de polluants, ainsi que les quantités non négligeables d'engrais utilisées par l'agriculture, les échantillons d'engrais qui sont récapitulés au tableau (8) ont fait l'objet de notre travail. Dans cette étude, dix-sept engrais chimiques ont été sélectionnés. Les échantillons ont été fournis par

la chambre de l'agriculture de la wilaya de Jijel et par les entreprises privées spécialisées en matière de produits phytosanitaires et engrais chimiques.

Tableau 8 : Provenances des échantillons d'engrais analysés.

Classes	Sous-classes	Code	Origine
Engrais simples (N, P) (n=4)	Urée 46%	E1	Asmidal
	Urée 46%	E2	Agrifert
	Simple super phosphate (SSP)	E3	Asmidal
	Triple super phosphate (TSP)	E4	Asmidal
Engrais complexes (NPK) (n=13)	4.20.25	E5	Asmidal
	0.20.25	E6	Profert
	15.15.15 (S)	E7	Asmidal
	15.15.13	E8	Asmidal
	8.10.22	E9	Timac-Agro
	20.20.20	E10	Profert
	20.20.20	E11	Tabuk
	30.10.10	E12	SNC Doudah
	28.14.14	E13	Golden Field
	10.55.10	E14	ND
	10.50.10	E15	Golden Field
	15.30.15	E16	Tabuk
	23.5.15	E17	ND

15.15.15 (S) : NPK à base sulfatée.

ND: non disponible

II.1. Classification des engrais retenus

Les engrais retenus pour notre travail sont au nombre de dix-sept, Ils sont classés en deux grandes classes, la classe des engrais simples et celle des engrais complexes (tableau 9). Chaque classe est répartie en deux catégories distinctes, des engrais simples azotés (N) (E1, E2) et des engrais simples phosphatés (P) (E3, E4), ainsi, on distingue des fertilisants complexes sous

forme granulée utilisés comme fertilisants de fond au moment de semis (NPK F) (E5-E9), leurs solubilité dans l'eau diffère d'un échantillon à l'autre, et d'autres complexes qui se présentent sous forme de poudre soluble à 100 %, généralement en fertigation et peut être aussi employés en application foliaire (NPK AF) (E10-E17). Tous ces engrais sont minéraux à l'exception d'un seul qui est organo-minéral, c'est l'engrais E9.

Tableau 9 : Classification et propriétés physico-chimiques des engrais étudiés.

	Sous-classes	Solubilité %	Formule chimique	Forme physique
Engrais simples	(N)	100	CO (NH ₂)	Granulée
	E1-E2			
	(P)	Variable	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O CaSO ₄ +2H ₂ O	Granulée
	E3			
E4	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O			
Engrais complexes	(NPKF)	Variable	-	Granulée
	E5-E9			
	(NPK AF)	100	-	poudre
	E10-E17			

II.2. Prétraitement des échantillons d'engrais pour l'analyse

II.2.1. Environnement analytique

Le dosage des éléments traces métalliques (ETM), avec des concentrations de l'ordre de quelques ppm (partie par million), nécessite une prise de précautions particulière pour préserver

les échantillons de toute contamination extérieure. Tout le flaconnage utilisé au cours des préparations de réactifs et des dosages des ETM (flacons de conservation, verrerie de dosage ... etc.) est soigneusement décontaminé à l'aide d'une solution de l'acide nitrique (HNO_3) à 10 % (V/V) pendant une nuit puis rincé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, et séché à l'étuve. Les produits chimiques de qualité ultrapure ont été préférentiellement utilisés. Les pesées des échantillons d'engrais ont été effectués à l'aide d'une balance Sartorius possédant une précision au 0.0001 de g.

II.2.2. Préparation des engrais chimiques

II.2.2.1. Homogénéisation

Une fois au laboratoire, les échantillons d'engrais granulés ont été broyés manuellement et homogénéisés dans un mortier en agate.

II.2.2.2. Calcination

Pour l'analyse de l'engrais minéral E9, nous avons procédé de la façon suivante : 1g de l'échantillon est introduit dans un creuset en graphite vitrifié, puis incinéré pendant une heure de temps à 500 °C dans un four à moufle. Le résidu de calcination est ensuite extrait comme un engrais minéral (AOAC, 1980).

II.2.2.3. Solubilisation des engrais d'étude

Pour l'analyse des éléments traces métalliques par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), les échantillons doivent se présenter sous forme de solutions aqueuses. Dans cette étude, la solubilisation des engrais a été faite par deux différentes méthodes : la solubilisation dans l'acide (digestion acide) pour doser les éléments traces sous leur forme totale, et la solubilisation dans l'eau afin d'obtenir la forme soluble des métaux dans l'eau.

II.2.2.3.1. Digestion acide

Les teneurs totales traduisent le stock total de l'élément à un moment donné. La réglementation relative aux ETM se base en majorité sur des teneurs totales, pour cette raison, les teneurs totales ont été prises comme indice de la référence des ETM. Un point reste à régler : Quelle forme totale ? Celle obtenue par l'attaque avec le mélange HNO_3 / HCl , la plus facile à mettre en routine dans les laboratoires d'analyse, ou celle à l'acide fluorhydrique (HF).

Dans le cadre de notre travail, la fraction totale des éléments traces (FT (DA)) est dosée par la méthode inspirée de Bell, N.M.2001, la solubilisation est réalisée par addition de 15 ml de l'acide nitrique concentré (70 m/v %) à 1g de masse sèche d'engrais dans un bécher de 100 ml. Après avoir ajouté 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, le mélange est porté à l'ébullition sur une plaque chauffante à 120 °C pendant 30 minutes. Après refroidissement à température ambiante, les échantillons sont transférés dans des fioles jaugées de 100 ml après filtration sur papier filtre (type sans cendres, lavé à l'acide nitrique). Enfin, on complète le volume à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Le filtrat est conservé dans des flacons en polyéthylène et stocké au réfrigérateur à 4 °C, en attendant de faire le dosage des éléments traces.

II.2.2.3.2. Solubilisation dans l'eau

La fraction des éléments traces obtenue par cette méthode est bien la fraction soluble dans l'eau (FS (H₂O)). La méthode utilisée est décrite par El-Ghawi *et al*, 1999. La prise d'essai est de 1g auquel on ajoute 20 ml d'eau déminéralisée, dans un bécher de 50 ml maintenu à 95 °C et agité pendant 30 minutes sur une plaque chauffante. Après refroidissement, les échantillons sont filtrés sur papier filtre dans une fiole jaugée de 50 ml. Le résidu de filtration est rincé avec de l'eau déminéralisée et la solution filtrée est acidifiée en ajoutant 6 ml d'acide nitrique concentré (70 m/v %). En fin le volume est complété à 50 ml par de l'eau déminéralisée. Le filtrat est conservé dans des flacons en polyéthylène et stocké au réfrigérateur à 4 °C, en attendant de faire le dosage des éléments traces.

II.3. Détermination des élément traces métalliques

Les éléments traces métalliques dosés sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le manganèse, le plomb et le zinc. Ces éléments sont choisis en fonction de leurs propriétés (oligo-éléments ou non). Ainsi le chrome, le cuivre, le manganèse et le zinc sont des oligo-éléments. Le plomb et le cadmium ont été choisis en rapport aux problèmes de toxicité qu'ils peuvent engendrer. De plus, le cadmium dont la phytotoxicité est reconnue, est l'un des éléments traces les plus mobiles et est donc susceptible d'être transféré dans les eaux et poser des problèmes de santé humaine. Les éléments traces métalliques présents dans chaque fraction extraite sont dosés par absorption atomique.

II.3.1. Principe de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (S.A.A)

Nous avons utilisé pour le dosage des éléments traces la spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A). Cette dernière a été mise au point par Wash (1955), son principe est basé sur la propriété d'absorption d'un rayonnement lumineux par un élément en fonction de sa concentration dans la solution à analyser. Les atomes d'un élément donné sont capables d'absorber l'énergie apportée par des photons dont la fréquence est caractéristique de l'élément à doser.



Figure 15 : Spectroscopie d'absorption atomique (AA-6200)

L'élément à doser dans l'échantillon est préalablement dissocié de ses composés chimiques et porté à l'état non excité et non ionisé dit "état fondamental". Cette dissociation thermique est obtenue par combustion de l'échantillon dans une flamme. Une fois dissocié, l'élément est alors capable d'absorber des radiations de longueurs d'ondes bien définies, qu'il est capable d'émettre. Le S.A.A.F (Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à Emission de Flamme) du type SHIMADZU AA-6200 (Fig. 15) avec lequel nous avons effectué les dosages, comporte les dispositifs suivants (Fig. 16).

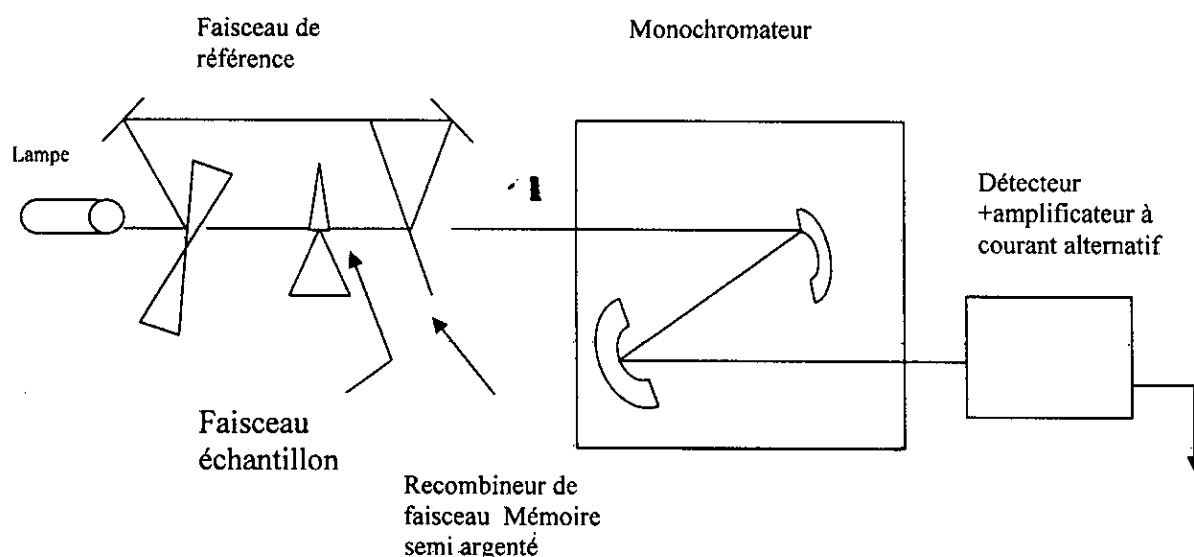


Figure 16 : Schéma du principe de fonctionnement de la S.A.A (Audry, 2003).

-**La source de radiation** : elle est constituée d'une lampe à cathode creuse recouverte du métal à doser et remplie à l'intérieur d'un gaz inerte comme l'argon ou le néon.

-**Le système d'atomisation** : il a pour rôle de transformer les ions en solution à l'état d'atomes libres. Dans cette technique utilisant la flamme, le liquide est vaporisé en un jet de gouttelettes fines qui seront par la suite, atomisées puis passées à travers la flamme.

-**Le dispositif de la flamme air-acétylène** : il est constitué d'un brûleur et d'un nébuliseur. Les échantillons en solution sont aspirés par le nébuliseur et vaporisés sous forme d'aérosols. Les fines gouttelettes passent à travers la flamme oxydante située sur le chemin du rayon lumineux. Les atomes libres absorbent spécifiquement une partie de la radiation émise par la lampe à cathode creuse.

-**Un monochromateur (filtre)** : permet d'isoler la raie de résonance de l'élément à doser. Un ensemble optique comporte un système optique d'entrée destiné à concentrer le flux énergétique ainsi qu'un sélecteur de radiation permettant d'isoler une radiation ou un ensemble de radiations dans le spectre émis.

-**Un dispositif de réception photo électrique et de mesure** : qui est en général photo multiplicateur d'électrons.

-**Un détecteur** : permet la détection de l'intensité lumineuse en la transformant en pulsations.

II.3.2. Préparation des étalons

Des solutions standards (MERCK KGaA) à 1000 mg/L de Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et de Zn ont été diluées pour préparer des gammes d'étalonnage couvrant tout l'éventail de concentrations de nos échantillons (Tableau 10).

Tableau 10 : Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans les solutions d'engrais minéraux.

Élément	Longueur d'onde (nm)	Atomisation	Limite de détection (µg/L)	Gamme d'étalonnage (mg/L)
Cd	228.8	Flamme:air/acétylène	2.0	0.2 - 0.4 - 1 - 2.5 - 5.
Cr	357.9	Flamme:air/acétylène	6.0	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6.
Cu	324.8	Flamme:air/acétylène	3.0	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6.
Mn	279.5	Flamme:air/acétylène	2.0	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6.
Pb	283.3	Flamme:air/acétylène	10.0	1 - 2.5 - 5 - 10 - 15.
Zn	213.7	Flamme:air/acétylène	1.0	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6.

III. Etude de toxicité des engrais minéraux

III.1. Généralité sur le stress oxydant

Une espèce réactive de l'oxygène (Reactive Oxygen Species : ROS) est un radical oxygéné ($O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}) ou une molécule pouvant produire des radicaux libres (H_2O_2). Ces espèces chimiques très instables et très réactives sont produites d'une manière continue au sein de notre organisme dans le cadre de nombreux phénomènes biologiques (Emmanuel, 2000 ; Viro, 2004).

En condition dite "physiologique", la production de ROS reste faible et ne concerne qu'un faible pourcentage de l'oxygène capté par la respiration. Elle est alors indispensable à l'organisme en participant à divers processus vitaux tels que : la transduction de signaux cellulaires, la régulation des gènes et le fonctionnement de certaines enzymes, la défense immunitaire contre les agents pathogènes et la destruction par apoptose de certaines cellules tumorales (Marfak, 2003). Cependant, cette production de ROS peut être amplifiée de façon excessive par différents mécanismes physiopathologiques (inflammation, activité sportive...) ou facteurs environnementaux (tabac, alcool, métaux lourds, pesticides, médicament, rayons gamma ou ultraviolets...) créant un déséquilibre de la balance prooxydant/antioxydant : c'est le stress oxydant. La cellule ne contrôle alors plus cet excès de ROS qui va engendrer de nombreux dégâts cellulaires ; une situation que l'on retrouve dans le processus de vieillissement et dans la plupart des pathologies humaines (Alzheimer, diabète, cancer, cataracte, parkinson, psoriasis, sida) (Favier, 1997 ; Jannuel, 2003). Ainsi, ayant besoin d'une certaine quantité de ROS, l'organisme ne cherche pas à éliminer mais à contrôler leur niveau pour éviter ce stress oxydant.

L'organisme est doté d'un ensemble de systèmes de défense antioxydante très efficaces pour maintenir un niveau non toxique de radicaux libres. La concentration des antioxydants est très inégale selon les tissus. De plus, à l'intérieur d'une cellule, des compartiments comme le peroxysome, la mitochondrie, le cytosol ou la membrane disposent de protections différentes et spécifiques (Gueye, 2007 ; Servais, 2004 ; Wassmann *et al*, 2004). Le terme d'antioxydant désigne toute substance qui, présente à faible concentration par rapport au substrat oxydable, est capable de ralentir ou d'inhiber l'oxydation de ce substrat (Gueye, 2007 ; Afonso *et al*, 2007). Cette définition s'applique à un grand nombre de substances comprenant des enzymes aux propriétés catalytiques (superoxyde dismutase (SOD), catalase (CAT), glutathion peroxydases (GPx), mais aussi de petites molécules non enzymatiques (oligoéléments tels que le zinc, le sélénium, le cuivre, le fer, le manganèse...etc.) qui sont des cofacteurs des enzymes

antioxydantes, les protéines chélatrices des métaux telles que les métallothionéines et les vitamines (Haton, 2005 ; Soares, 2005 ; Formigari, 2007).

III.2. Cibles cellulaires et marqueurs biologiques d'un stress oxydant

Le déséquilibre entre les systèmes de défense et de production des radicaux libres (Fig. 17) entraîne des lésions biochimiques au niveau des cellules de l'organisme du fait de leurs conséquences sur le plan moléculaire, telles que les altérations au niveau des protéines, l'apparition de cassures au niveau de l'ADN, ou des atteintes de l'intégrité de la membrane cellulaire par l'induction de la peroxydation lipidique (Gueye, 2007 ; Chaubaud, 2007; Servais, 2005).

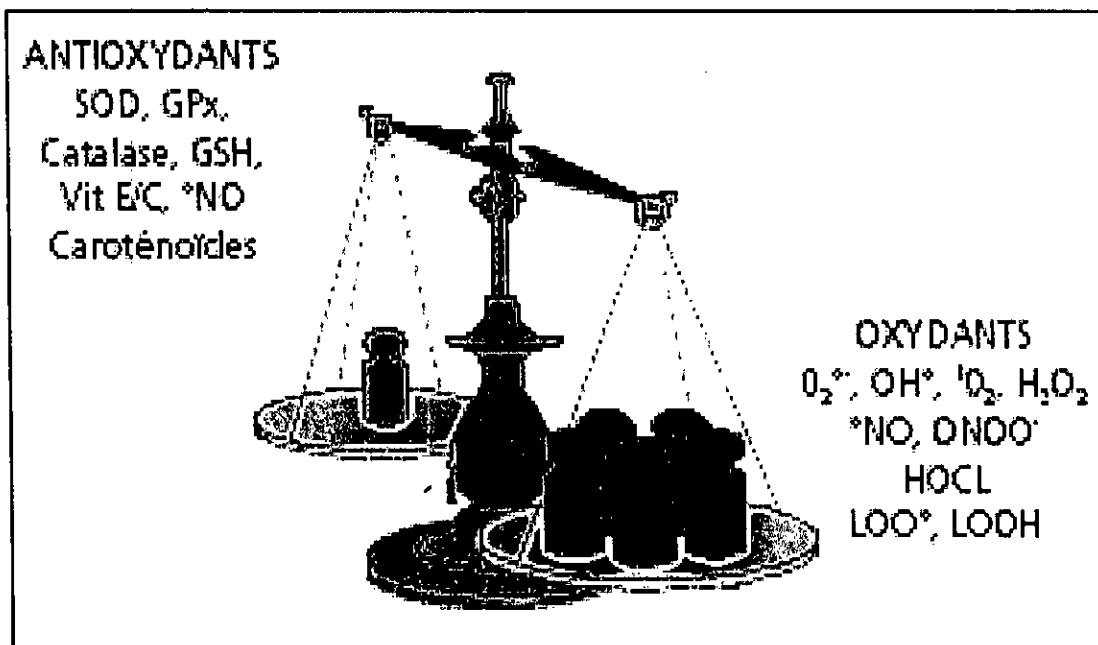


Figure 17 : Définition d'un stress oxydatif (Morena et al, 2002)

En absence de systèmes anti-oxydants suffisamment efficaces, une surproduction de radicaux libres est capable de provoquer des lésions directes de molécules biologiques telles que l'oxydation des acides nucléiques, des lipides, des glucides et des protéines, mais aussi des lésions secondaires dues au caractère cytotoxique et mutagène des métabolites issus du stress oxydant, notamment de l'oxydation des lipides. Les molécules biologiques cibles, sous l'effet direct des radicaux libres, peuvent être soit oxydées sur des sites spécifiques, soit être clivées, soit au contraire être polymérisées. Ces mêmes molécules biologiques peuvent être attaquées, par exemple par les produits issus de l'oxydation des lipides (peroxydes ou aldéhydes) et entraîner la

formation de composés d'addition antigéniques responsables de la formation d'auto-anticorps qui malheureusement peuvent aussi créer une troisième vague d'attaque chimique. Ces différentes altérations biochimiques peuvent être utilisées pour évaluer le stress oxydant (Favier, 1997; Aurousseau, 2002 ; Servais, 2005).).

Le stress oxydant peut être évalué par trois grandes voies d'approches (Bonfont-Rousselot et al, 2003 ; Favier, 2003 ; Mitsuo et al, 2004) :

- la mesure de la production des ERO
- la mesure des capacités de défense (statut anti-oxydant)
- la mesure des désordres biochimiques spécifiques créés par l'attaque des radicaux

libres sur les principales cibles moléculaires (protéines, lipides et acides nucléiques).

Au vu de ces données, nous avons décidé de nous intéresser aux effets de certains engrais chimiques (TSP, SSP et l'urée) dans l'induction du stress en mesurant donc les activités enzymatiques de la SOD et de la CAT ainsi que le taux de MDA mitochondrial.

III.3. Animaux

III.3.1. Entretien des animaux

Les rats utilisés au cours de cette étude sont de souche *Wistar (Albinos Wistar)* provenant de l'institut Pasteur d'Alger (Algérie). Nous n'avons utilisé que des rats pesant environ 250 g. Les animaux sont maintenus dans l'animalerie du laboratoire où règne une température constante, une hygrométrie de 60 % et un éclairage qui varie selon un rythme circadien 12 h jour : 12h nuit (7h-19h). Les rats ont accès à volonté à la nourriture et à la boisson.

III.4. Evaluation de l'activité prooxydante sur mitochondries et cellules hépatiques

Les animaux utilisés pour ce type d'étude sont des animaux normaux et ne reçoivent aucun traitement. Les engrais à différentes concentrations (200 g/L, 20 g/L, 2 g/L et 0.2 g/L), sont donc mis en contact direct avec la mitochondrie ou le cytosol dans le but d'évaluer leurs effets directs ou effets *in vitro*, en absence de toutes transformations gastrointestinales ou hépatiques pouvant résulter lors de l'ingestion de ces substances.

III.4.1. Isolement des mitochondries hépatiques

L'extraction des mitochondries se fait selon la méthode décrite par Rustin *et al*, 2005. Elle repose sur une technique de fractionnement des composés cellulaires par centrifugation différentielle. Après décapitation d'un rat de 250 g environ, 10 g de foie sont prélevés et coupés finement dans du tampon TSE (250 mM sucrose, 50 mM tris, 5 mM EGTA, pH 7.2 à 4 °C). Les particules coupées sont ensuite lavées deux fois dans le même tampon et potérisés dans un poter de DOUNCE (KONTES, Glass campany an ISO-9001 steered firm. New Jersey USA) avec 30 ml de TSE, ce qui permet la destruction des cellules et la libération des mitochondries. L'homogénat récupéré est centrifugé une première fois à 1770 rpm pendant 10 mn (Centrifugeuse sigma 6K15) permettant ainsi l'élimination des gros débris cellulaires. Le surnageant issu de cette centrifugation est centrifugé une deuxième fois à 9600 rpm à 4 °C pendant 10 mn et le culot obtenu est suspendu dans 15 ml du TSE et centrifugé une deuxième fois à 9600 rpm pendant 10 mn . Le culot issu de cette dernière centrifugation est suspendu dans 15 ml du tampon TS (250 mM sucrose, 50 mM tris, pH 7.2 à 20 °C) et centrifugé pendant 10 mn à 9600 rpm. Le culot final constitué des mitochondries, est subdivisé en deux fractions égales: La première est reprise dans 200 µl du TS pour obtenir la suspension mitochondriale et la seconde dans la solution hypotonique (25 mM KH_2PO_4 , 5 mM MgCl_2 , pH 7.2) qui sert à l'étude enzymatique. Le protocole d'extraction des mitochondries hépatiques est représenté dans la figure (18).

III.4.2. Préparation de la matrice mitochondriale

Un mélange de la solution hypotonique (25 mM KH_2PO_4 , 4.5 mM MgCl_2 , pH 7.2) et du culot mitochondrial (V/V) est congelé – décongelé 6 à 8 fois avec potérisation accrue et répétée, afin d'éclater les mitochondries. Après centrifugation de 10 mn à 9600 rpm, le surnageant est utilisé comme source d'enzymes. La concentration des protéines a été déterminée dans les deux suspensions en adoptant la méthode de Lowry.

III.4.3. Préparation de la fraction cytosolique

Pour la préparation de la fraction cytosolique, nous avons utilisé la méthode décrite par Iqbal *et al* (1985). Pour cela, 2 g de foie sont coupés et homogénéisés avec 3 volumes du tampon phosphate (0.1 M, pH 7.4) contenant du KCl à 1.17 % à l'aide du broyeur de DOUNCE. L'homogénat est ensuite centrifugé à 2000 rpm pendant 15 mn à 4 °C pour séparer les débris nucléaires et le surnageant est centrifugé à 9600 rpm à 4°C, pendant 30 mn. Le surnageant ainsi obtenu est utilisé comme source d'enzyme.

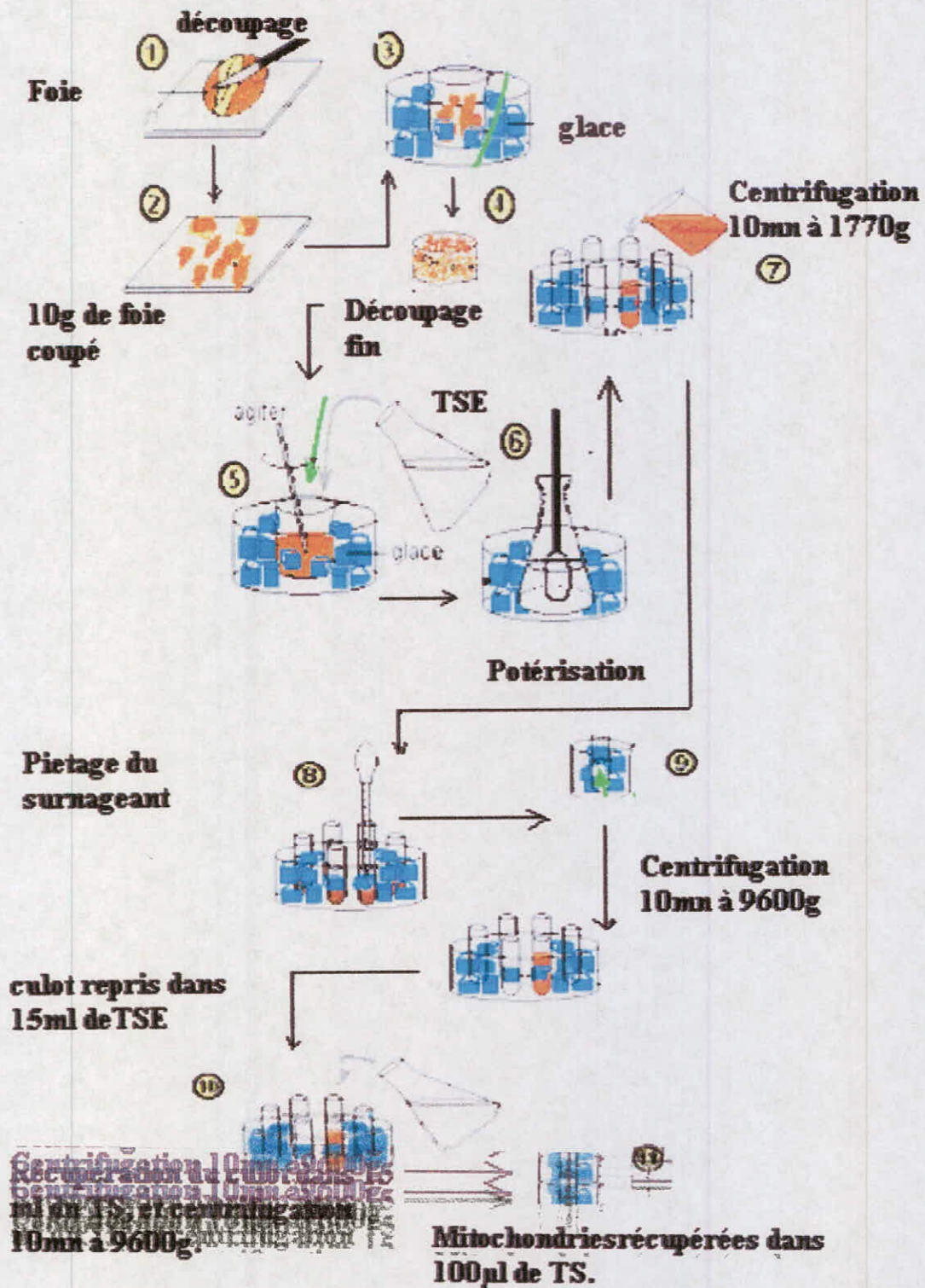
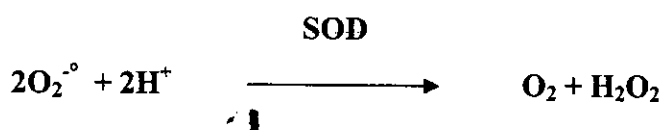


Figure 18: Protocole d'extraction des mitochondries hépatiques (Rustin *et al*, 2005).

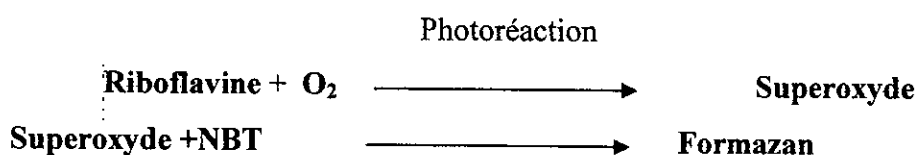
III.4.4. Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes

III.4.4.1. Détermination de l'activité enzymatique du superoxyde dismutase SOD

La SOD, enzyme antioxydante très importante qui permet le maintien d'une basse concentration de l'anion superoxyde. Elle catalyse la dismutation de l' $O_2^{\cdot -}$ en peroxyde d'hydrogène et en oxygène selon la réaction suivante :



L'activité enzymatique de la SOD est déterminée selon la méthode de Friedrich et Beauchamp (1971). Cette activité enzymatique dépend de la capacité de l'enzyme à inhiber la réduction du nitroblu-tetrazolium (NBT) par l'anion superoxyde produit suite à la photoréaction de l'oxygène et de la riboflavine en présence d'un donneur d'électron comme la méthionine selon la réaction suivante :



La réduction du NBT par l'anion superoxyde en Formazan a été suivie à 560 nm. Une unité de la SOD est définie entant que la quantité d'enzyme requise pour empêcher la réduction du NBT par 50 %.

$$\% \text{ d'inhibition} = [(\text{abs du control} - \text{abs de l'essai}) / \text{abs du control}] \cdot 100$$

$$\text{SOD UI/ml} = \% \text{ d'inhibition} \times 6.35.$$

Le mélange réactionnel contient 2 ml du milieu réactionnel (cyanide de sodium 10^{-2} M ; solution du NBT 1.76×10^{-4} M, EDTA 66×10^{-3} M et riboflavine 2×10^{-6} M), 5 μ l de la source enzymatique (Cytosol ou matrice mitochondriale) et 5 μ l de la substance à tester aux différentes concentrations. Le mélange a été irradié avec une lampe de 15 Watt pendant 10 mn. Le control est préparé dans les mêmes conditions mais sans sources enzymatique. L'absorbance a été mesurée à 560 nm et les valeurs ont été exprimées en UI/mg de protéines.

III.4.4.2. Mesure de l'activité enzymatique de la catalase

C'est une enzyme qui existe en forte concentration dans le foie et dans les globules rouges et qui agit en synergie avec la SOD puisque son rôle est d'accélérer la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène moléculaire selon la réaction suivante :



L'activité de la catalase a été déterminée en adaptant la méthode de Clairbone (1985). Le principe est basé sur la disparition de l' H_2O_2 en présence de la source enzymatique à 25°C. En bref, la cuve de mesure contient 1ml du tampon phosphate (KH_2PO_4) 0.1M, pH 7.2, 0.950 ml peroxyde d'hydrogène (0.019M), 0.25ml de la source enzymatique et 0.25 ml de différentes substances à tester. La lecture de la DO est effectuée à 560nm chaque minute pendant 2 minutes. L'activité enzymatique est exprimée par UI/mg de protéines selon la relation suivante :

$$\text{UI / mg de protéines} = (2.303 / T \cdot \text{Log } A_1 / A_2) / \text{mg de protéines.}$$

Sachant que :

A_1 : Absorbance au temps 0 mn.

A_2 : Absorbance après 1 mn.

T : Intervalle de temps en mn.

NB: l'épaisseur de la cuve = 1 cm

III.4.5. Evaluation de l'activité lipoperoxydative

III.4.5.1. Dosage du MDA mitochondrial

Le malondialdéhyde (MDA) est l'un des produits terminaux formés lors de la peroxydation lipidique qui résulte de la coupure, médié par les radicaux libres, des acides gras polyinsaturés possédant au moins trois doubles liaisons. Pour le dosage du MDA mitochondrial, nous avons utilisé la méthode décrite par Zini *et al*, en 1999. *In Vitro*, le MDA formé en présence de deux molécules de TBA et à chaud, donne un complexe rose qui absorbe à 530 nm, comme le montre la figure (19) :

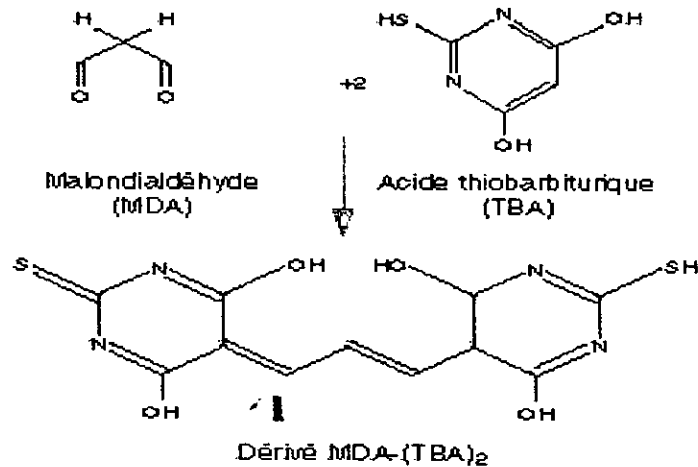


Figure 19 : Réaction du dialdéhyde malonique avec l'acide thiobarbiturique (Gueye, 2007).

Les mitochondries hépatiques sont suspendues dans le NaCl 0.9 % de façon à obtenir une concentration finale de 0.2 mg/ml. Trois tubes sont utilisés : Le premier tube, témoin contenant 800 μ l de la solution mitochondriale plus 100 μ l du NaCl 0.9 %, le deuxième tube, blanc contenant 200 μ l de NaCl (0.9 %) avec 800 μ l de la solution mitochondriale, le troisième est le tube de mesure portant 800 μ l de la solution mitochondriale additionnée de 100 μ l de la solution à tester à différentes concentration. Après incubation de 10 mn à 37 °C, nous avons ajouté dans le tube Témoin seulement, 10 μ l de la solution de fer (50 μ l de FeCl₂ 1 mM / 50 μ l de FeCl₃ à 3 mM), cela a pour but d'induire la peroxydation lipidique à 100 %. Après une deuxième incubation de 30 mn à 37 °C et centrifugation de 15 mn (3000 rpm) à 20 °C, 1 ml du mélange (TBA 1 % - NaOH 2N) V/V, est ajouté à 1 ml du surnageant. Finalement, le mélange est incubé pendant 30 mn à 97 °C, refroidit, et la DO est lue à 530 nm. Les concentrations du MDA sont déduites à partir d'une gamme étalon préparée dans les mêmes conditions.

IV. Analyses statistiques

Les données brutes ont été saisies sous Excel, et transformées en variables utilisables. Nous avons calculés les moyennes et les écart types de ces différentes variables. Les moyennes accompagnées de leurs écart types, ont été reportées sur des graphiques, sous Excel.

Les résultats obtenus sont traités sur un plan statistique en mettant en œuvre l'analyse de la variance à un facteur (ANOVA), le test de Student, et la corrélation linéaire.

IV.1. L'analyse de la variance (ANOVA)

L'ANOVA à un facteur permet de déceler si des différences existent entre les différentes classes d'engrais chimiques.

IV.2 Le test de Student

Les normes européennes utilisent le test - t de Student pour évaluer les différences entre le tube témoin et les tubes traités, et nous avons utilisé ce test pour la deuxième partie d'étude.

La significativité des différences observées a été fixée au risque ($p < 0.05$). Le symbole " * " a été ajouté sur les tableaux pour indiquer la significativité des résultats.

-($p > 0.05$) : effet non significatif.

-($p < 0.05$) : effet significatif (*).

-($p < 0.01$) : effet très significatif (**).

-($p < 0.001$) : effet hautement significatif (***)).

IV.3. La corrélation

Nos résultats obtenus dans la première partie sont vérifiés par le calcul de la corrélation entre les teneurs en métaux lourds et le taux de phosphate dans les engrais étudiés en calculant le coefficient de PEARSON "r". Plus la valeur de "r" tends vers "1" plus la corrélation est forte.

RESULTATS ET INTERPRETATION

I. Evaluation du risque de contamination par les engrais chimiques

I.1. Identification et dosage des éléments traces métalliques (ETM) dans les engrais

I.1.1. Teneurs des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn) dans la fraction totale (FT (DA) et la fraction soluble dans l'eau (FS (H₂O)).

1)-Urée 46 % (E1)

Les résultats des teneurs en ETM de la fraction totale et de la fraction soluble dans l'eau sont représentés dans les tableaux 11 et 12. Dans l'urée provenant d' Asmidal, il apparaît que les concentrations totales du cadmium et du zinc varient de 0.17 ± 0.02 mg/Kg à 136.64 ± 4.60 mg/Kg respectivement et de 0.01 ± 0.005 mg/Kg à 54.28 ± 4.68 mg/Kg pour les concentrations solubles dans l'eau. L'étude nous a permis d'identifier 6 ETM dans l'urée 46 % (Fig. 20).

Tableau 11 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46 %).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Urée 46% (E1)	0.17	16.00	4.32	6.8	5.30	139.36
	0.16	13.06	2.74	3.36	5.07	139.25
	0.20	11.26	3.54	4.08	5.36	131.33
Moyenne	0.17	13.44	3.53	4.74	5.24	136.64
Ecart-type	0.02	2.39	0.79	1.81	0.15	4.60

Tableau 12 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46 %).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Urée 46% (E1)	0.01	11.52	1.13	4.89	1.37	49.22
	0.007	9.93	1.37	2.41	1.31	58.46
	0.01	6.66	1.26	2.93	1.49	55.17
Moyenne	0.01	9.37	1.25	3.41	1.39	54.28
Ecart-type	0.005	2.47	0.12	1.30	0.09	4.68

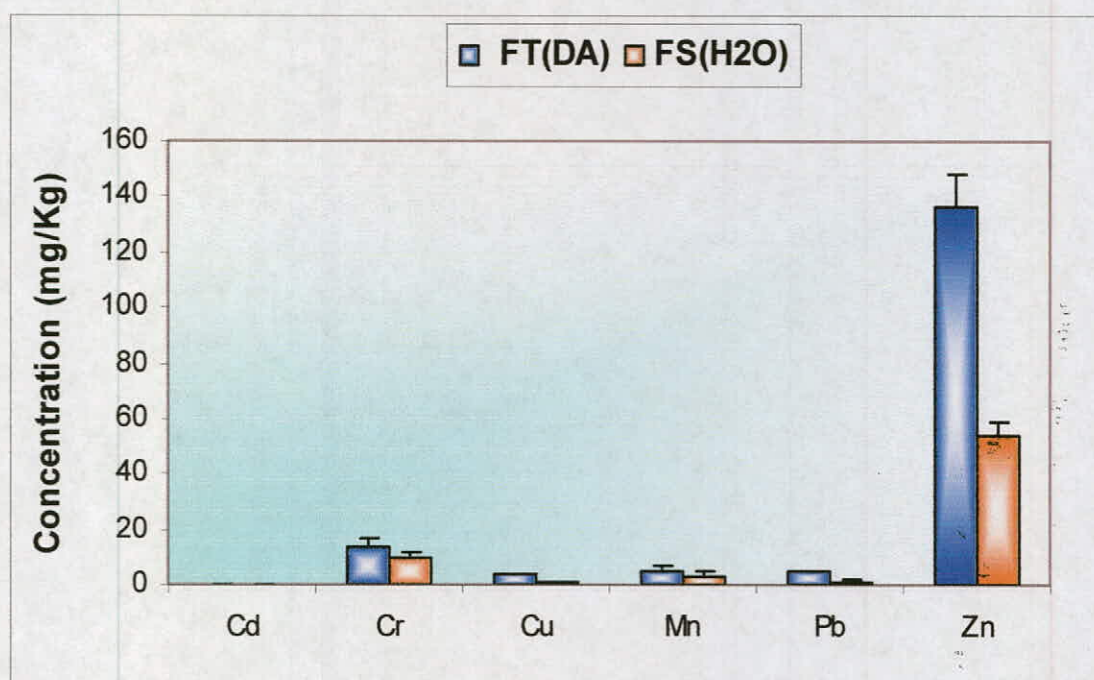


Figure 20 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E1 (Urée 46 %) (en mg/Kg).

2)-Urée 46 % (E2)

Les concentrations totales et solubles des métaux lourds au niveau de l'engrais E2 sont représentées dans la figure (21). L'analyse montre une variation des concentrations, la valeur maximale est attribuée au zinc de nouveau, elle est de l'ordre de 192.84 ± 5.19 mg/Kg et 55.30 ± 7.25 . Les tableaux 13 et 14 montrent que l'urée contient les six métaux avec une valeur minimale de 0.3 ± 0.06 mg/Kg et 0.06 ± 0.03 pour le cadmium.

Tableau 13 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E2 (Urée 46 %).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Urée 46 % (E2)	0.38	3.77	5.5	16.33	1.34	198.84
	0.26	7.35	5.89	14.74	1.25	190.00
	0.28	6.08	6.01	17.8	0.5	189.68
Moyenne	0.3	5.76	5.8	16.29	1.03	192.84
Ecart-type	0.06	1.89	0.26	1.53	0.46	5.19

Tableau 14 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E2 (Urée 46 %).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Urée 46 % (E2)	0.02	2.48	1.37	11.75	0.34	63.68
	0.02	4.96	1.47	10.61	0.35	51.3
	0.15	4.01	1.50	12.81	0.13	50.93
Moyenne	0.06	3.81	1.44	11.72	0.27	55.30
Ecart-type	0.03	1.25	0.06	1.10	0.12	7.25

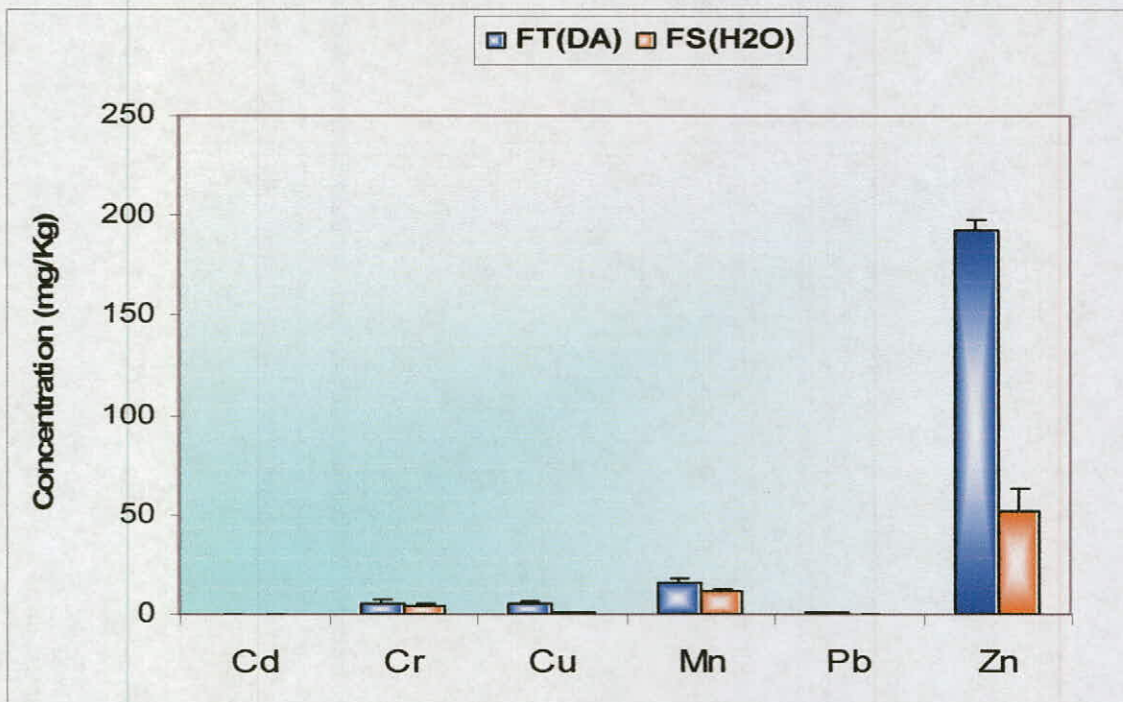


Figure 21 : Concentrations totales et solubles dans l'eau dans l'engrais E2 (Urée 46 %) (en mg/Kg).

3)-SSP 20% (E3)

Les variations des concentrations totales et solubles dans l'eau du SSP 20% sont représentées dans les tableaux 15 et 16 respectivement. La charge déterminante en métaux lourds pour le SSP varie d'un métal à l'autre. La valeur la plus grande est enregistré pour le chrome avec 657.90 ± 3.47 mg/Kg. La concentration la plus faible est celle du cuivre avec 20.39 ± 3.44 mg/Kg. La figure 22 nous montre que les valeurs en plomb sont assez élevées, contrairement à ce qui se passe pour les éléments Cd, Cr, Cu, Mn et le zinc, on n'observe pas d'accroissement de

concentration en Pb en passant du superphosphate au triple super phosphate (Fig. 23). Les concentrations solubles dans l'eau ont toujours les mêmes variations que les concentrations totales.

Tableau 15 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais F3 (SSP 20%).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
SSP 20% (E3)	23.48	659.69	23.00	25.82	45.24	299.20
	24.35	653.90	21.68	21.77	41.00	319.03
	28.25	660.11	16.49	23.36	45.44	317.39
Moyenne	25.36	657.90	20.39	23.65	50.08	311.87
Ecart-type	2.54	3.47	3.44	2.04	5.54	11.00

Tableau 16 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E3 (SSP 20%).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
SSP 20% (E3)	8.92	8.38	16.14	17.74	7.81	94.97
	9.85	9.72	14.83	15.22	6.88	103.99
	10.39	9.18	10.32	13.79	6.99	92.53
Moyenne	9.72	9.09	13.76	25.58	7.22	97.16
Ecart-type	0.74	0.67	3.05	19.20	0.50	6.03

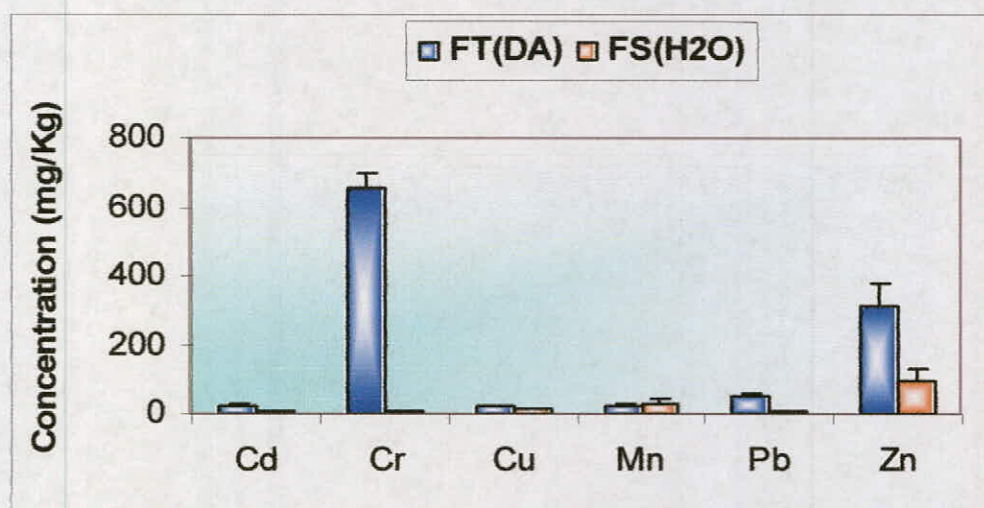


Figure 22 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E3 (SSP 20%) (en mg/Kg).

4)- TSP 46% (E4)

L'examen des tableaux 17 et 18 nous montre que le TSP 46 % est l'engrais le plus chargé en métaux lourds. La somme totale est de 1803.42 mg/Kg pour les concentrations totales et de 565.46 mg/Kg pour les fractions solubles dans l'eau. Les valeurs les plus élevées du Cd, Cr et Zn ont été enregistrés dans le TSP 46 %, elles sont de l'ordre de 55.18, 698.43 et 948.92 mg/Kg respectivement. La figure 23 nous montre que la concentration du cuivre et du manganèse est plus élevée dans le TSP que dans le SSP.

Tableau 17 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
TSP 46% (E4)	55.40	698.59	49.77	34.22	15.20	948.92
	55.25	708.95	45.83	40.48	12.56	950.72
	54.91	687.73	47.97	42.41	14.29	947.12
Moyenne	55.18	698.43	47.85	39.03	14.01	948.92
Ecart-type	0.25	10.61	1.92	4.28	1.34	1.8

Tableau 18 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
TSP 46% (E4)	22.75	83.76	19.41	14.68	2.88	423.5
	15.87	88.34	17.87	18.79	2.13	417.68
	18.98	88.92	15.20	19.96	2.68	432.00
Moyenne	19.2	84.01	17.49	17.81	2.56	424.39
Ecart-type	3.44	2.82	2.13	2.77	0.38	7.20

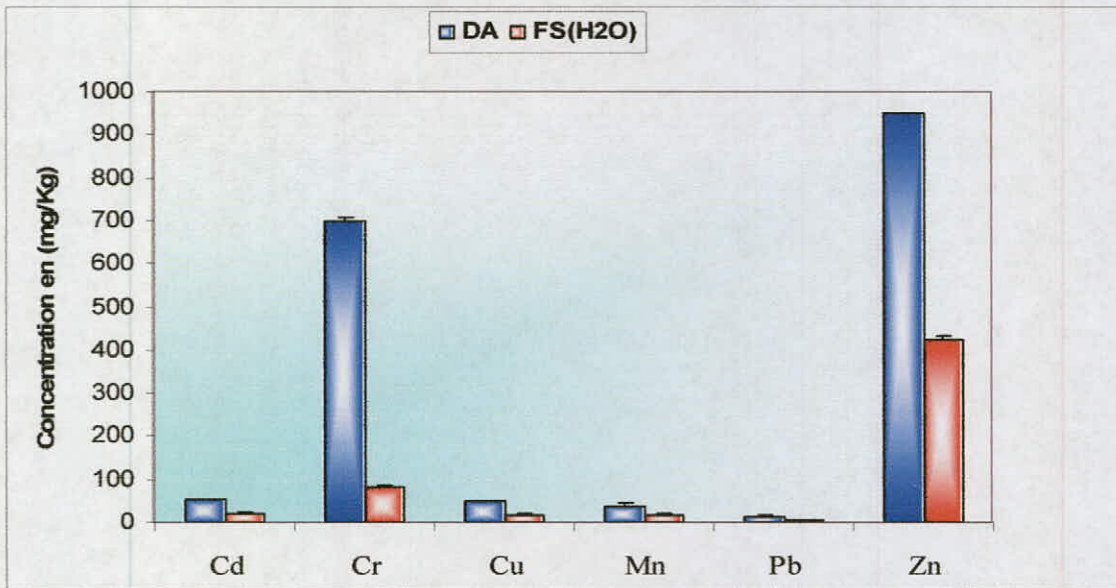


Figure 23 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E4 (TSP 46%) (en mg/Kg).

5)- 4.20.25 (E5)

Les résultats des teneurs en métaux lourds totaux et solubles dans l'eau sont représentés dans les tableaux 19 et 20. Dans l'engrais granulé 4.20.25 provenant d'Asmidal, il apparaît que les concentrations totales du cadmium et du zinc varient de $4,05 \pm 0,18$ mg/Kg au $385,70 \pm 4,88$ mg/Kg respectivement et de $1,39 \pm 0,84$ mg/Kg au $96,42 \pm 4,88$ mg/Kg pour les concentrations solubles dans l'eau. La figure 24 nous montre que le 4.20.25 contient le cadmium, le chrome, le cuivre, le manganèse, le plomb et le zinc avec des concentrations différentes. La valeur minimale revient au plomb, elle est de l'ordre de 1.66 mg/Kg dans la fraction totale.

Tableau 19 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
4.20.25 (E5)	4.00	146.06	17.33	142.99	1.59	386.26
	3.9	151.66	17.77	141.52	1.92	390.29
	4.25	156.12	17.57	150.03	1.48	380.56
Moyenne	4.05	151.28	17.57	144.84	1.66	385.70
Ecart-type	0.18	5.04	0.19	4.54	0.22	4.88

Tableau 20 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
4.20.25 (F5)	1.83	9.75	3.14	50.04	0.08	96.56
	1.92	7.88	3.19	30.41	0.1	100.07
	0.42	9.15	3.16	51.38	0.07	92.64
Moyenne	1.39	8.92	3.16	43.94	0.08	96.42
Ecart-type	0.84	0.95	0.02	11.73	0.01	3.71

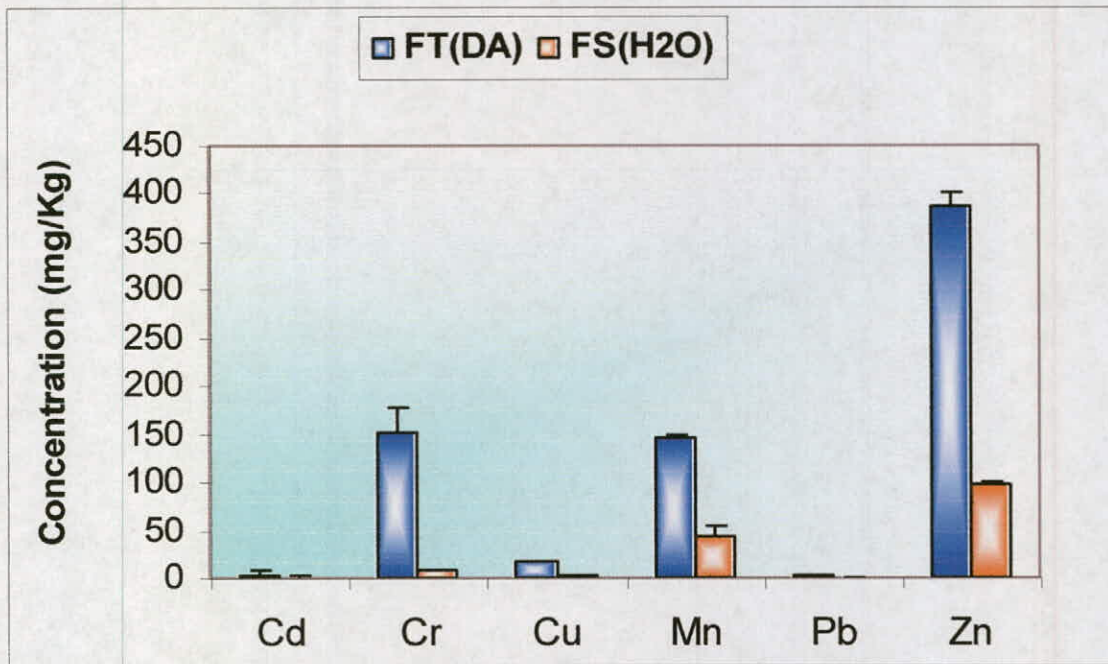


Figure 24 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E5 (4.20.25) (en mg/Kg).

6)- 0.20.25 (E6)

Les résultats des teneurs en métaux lourds totales et solubles dans l'eau sont enregistrés dans les tableaux 21 et 22 respectivement et représentés graphiquement dans la figure 25. Le 0.20.25 contient des teneurs importantes en métaux, on a enregistré 521.01 mg/Kg du zinc, 286.53 mg/Kg du chrome, 14.72 mg/Kg du cadmium et 26.9 mg/Kg du cuivre. La concentration du plomb est très élevée dans l'engrais E6 par rapport aux autres engrais, elle est de l'ordre de 50.22 mg/Kg. La valeur la plus basse des métaux est bien celle du manganèse avec 11.26 mg/Kg. Les concentrations solubles dans l'eau sont moins importantes que les concentrations totales.

Tableau 21: Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
0.20.25 (E6)	12.88	332.12	28.66	11.34	53.58	520.24
	13.8	241.26	25.14	13.6	55.72	531.26
	17.5	286.22	26.9	8.84	41.38	511.54
Moyenne	14.72	286.53	26.9	11.26	50.22	521.01
Ecart-type	2.44	45.43	1.76	2.38	7.73	9.88

Tableau 22 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
0.20.25 (E6)	6.88	6.69	8.43	9.29	1.33	318.50
	7.45	4.22	13.84	11.15	3.13	300.45
	8.54	5.12	6.99	7.81	1.14	319.85
Moyenne	7.62	5.34	9.75	9.41	1.86	312.93
Ecart-type	0.84	1.25	3.61	1.67	1.09	10.83

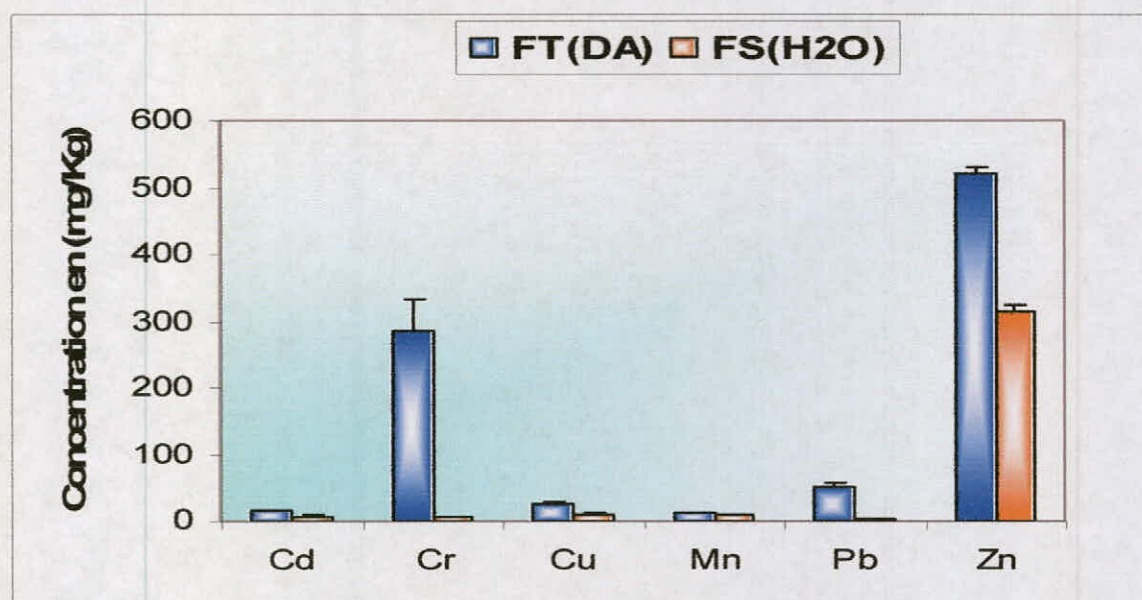


Figure 25 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E6 (0.20.25) (en mg/Kg).

7)- 15.15.15 (E7)

Les concentrations totales et solubles des métaux lourds au niveau de l'engrais E7 sont représentées dans la figure 26. L'analyse montre une variation des concentrations, la valeur maximale est attribuée au zinc de nouveau, elle est de l'ordre de 453.09 ± 29.35 mg/Kg et 88.42 ± 3.86 . Les tableaux 23, 24 montrent que le 15.15.15 contient les six métaux avec une valeur minimale de 9.35 ± 1.33 mg/Kg et 1.67 ± 0.24 pour le cadmium.

Tableau 23 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E7 (15.15.15).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.15.15 (E7)	7.98	135.58	24.27	19.06	3.58	443.7
	9.43	149.28	24.34	20.04	3.69	486.00
	10.64	160.00	24.16	24.26	4.1	429.59
Moyenne	9.35	148.28	24.25	21.12	3.79	453.09
Ecart-type	1.33	12.24	0.09	2.76	0.27	29.35

Tableau 24: Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E7 (15.15.15).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.15.15 (E7)	1.43	18.59	4.61	5.71	0.93	92.34
	1.91	13.18	4.59	6.01	1.29	88.30
	1.69	8.00	3.92	7.27	1.80	84.62
Moyenne	1.67	13.25	4.37	6.33	1.34	88.42
Ecart-type	0.24	5.29	0.39	0.82	0.43	3.86

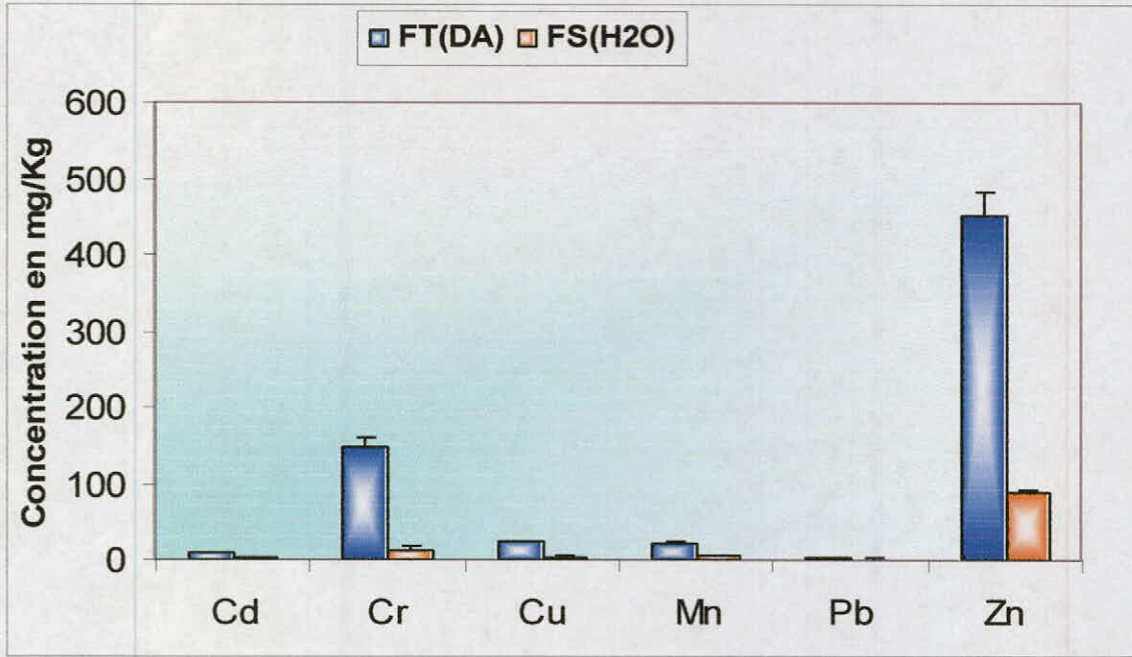


Figure 26 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E7 (15.15.15) (en mg/Kg).

8)- 15.15.15 (E8)

L'examen des tableaux 25 et 26 permet de constater que les valeurs des métaux lourds tant totales que solubles dans l'eau sont très fluctuantes d'un métal à l'autre. Les valeurs extrêmes sont enregistrés pour le zinc, avec une valeur de (310.86 mg/Kg) et un écart type de (25.70mg/Kg) ; le chrome avec 277.74 mg/Kg et 76.02 mg/Kg pour le manganèse. Le plomb et le cadmium présentent des valeurs de l'ordre de 2.43 et 9.15 mg/Kg respectivement. La figure 27 montre que le cadmium a une concentration importante en terme de toxicité ; les concentrations solubles sont moins importantes.

Tableau 25 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E8 (15.15.13).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.15.13 (E8)	8.62	282.45	13.25	79.38	2.53	310.87
	8.79	277.74	13.72	76..55	1.88	285.16
	10.06	273.03	13.16	72.13	2.9	336.57
Moyenne	9.15	277.74	13.37	76.02	2.43	310.86
Ecart-type	0.78	4.71	0.30	3.65	0.51	25.70

Tableau 26 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E8 (15.15.13).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.15.13 (E8)	2.30	18.36	11.20	35.20	0.44	119.76
	2.078	12.37	10.92	27.78	0.42	143.06
	2.90	15.44	9.58	30.22	0.48	123.89
Moyenne	2.66	15.39	10.56	31.06	0.44	128.90
Ecart-type	0.31	2.99	0.86	3.78	0.03	12.43

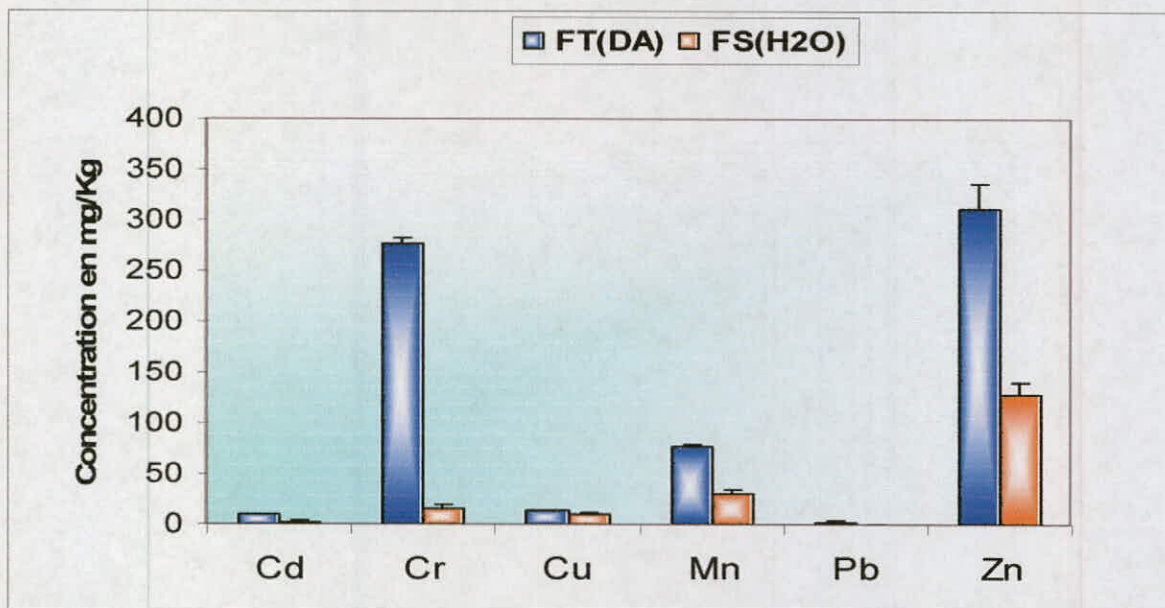


Figure 27 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E8 (15.15.13) (en mg/Kg).

9) 8.10.22 (E9)

Le 8.10.22 est un engrais organo-minéral, la variation de leurs concentrations totales et solubles en métaux lourds est reportée dans les tableaux 27 et 28. Cet engrais est très riche en métaux, il contient les valeurs les plus importantes en Pb et en Zn, elles sont de l'ordre de 53.89 et 1118.89 mg/Kg. En comparant avec les engrais de solubilité variable précédemment décrits, le 8.10.22 a des valeurs très importantes en cuivre, en chrome et en cadmium plus particulièrement avec 149.16, 616.60 et 33.68 mg/Kg respectivement. La valeur la plus faible a été décelée pour le manganèse (24.67 mg/Kg). Les variations des teneurs solubles sont du même ordre que les variations des teneurs totales (Figure28).

Tableau 27 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E9 (8.10.22).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
8.10.22 (E9)	33.12	600.68	159.64	24.95	53.78	1100.29
	34.29	609.14	137.86	28.30	49.66	1123.36
	33.64	640.00	150.00	20.77	58.24	1123.04
Moyenne	33.68	616.60	149.16	24.67	53.89	1118.89
Ecart-type	0.58	20.69	10.91	3.77	4.29	7.45

Tableau 28 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E9 (8.10.22).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
8.10.22 (E9)	5.89	7.80	31.50	10.98	2.18	112.30
	6.01	8.52	27.52	12.83	2.68	133.24
	5.62	7.91	19.82	9.28	2.56	110.02
Moyenne	5.84	8.07	26.28	11.03	2.47	118.52
Ecart-type	0.19	0.38	5.93	1.77	0.26	12.79

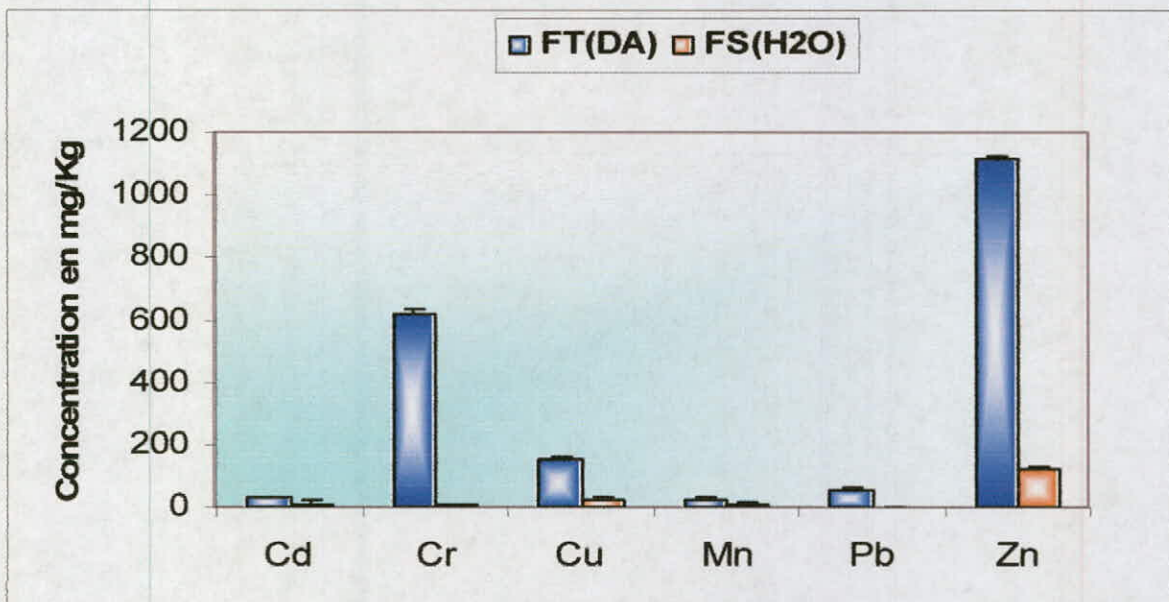


Figure 28 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E9 (8.10.22) (en mg/Kg).

10)- 20.20.20 (E10)

Les variations des concentrations totales et solubles dans l'eau en métaux lourds dans l'engrais E10 sont représentées dans les tableaux 29 et 30 et la figure 29. On constatera que les concentrations totales se situent à environ 0.16 et 208.42 mg/Kg pour le Cd et le Zn respectivement. Dans le cas du cadmium et du chrome les concentrations sont relativement très faibles, elles sont de l'ordre de 0.16 et 1.08 mg/Kg. Par contre, les valeurs du cuivre et du manganèse sont plus importantes avec 53.89 et 211.37mg/Kg. La concentration du plomb se situe à quelque 46.33 mg/Kg. Mêmes variations pour les concentrations solubles dans l'eau.

Tableau 29 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
20.20.20 (E10)	0.16	0.72	54.38	202.08	46.62	206.26
	0.12	1.38	49.38	224.06	48.5	204.64
	0.2	1.16	57.92	207.98	43.89	214.38
Moyenne	0.16	1.08	53.89	211.37	46.33	208.42
Ecart-type	0.04	0.33	4.29	11.37	2.31	5.21

Tableau 30 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10. (20.20.20).

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
20.20.20 (E10)	0.08	0.29	28.27	104.26	6.42	138.71
	0.1	0.56	25.67	103.36	5.85	134.52
	0.04	0.48	30.82	108.23	4.97	128.69
Moyenne	0.07	0.44	28.25	105.28	5.74	133.97
Ecart-type	0.03	0.13	2.57	2.59	0.73	5.03

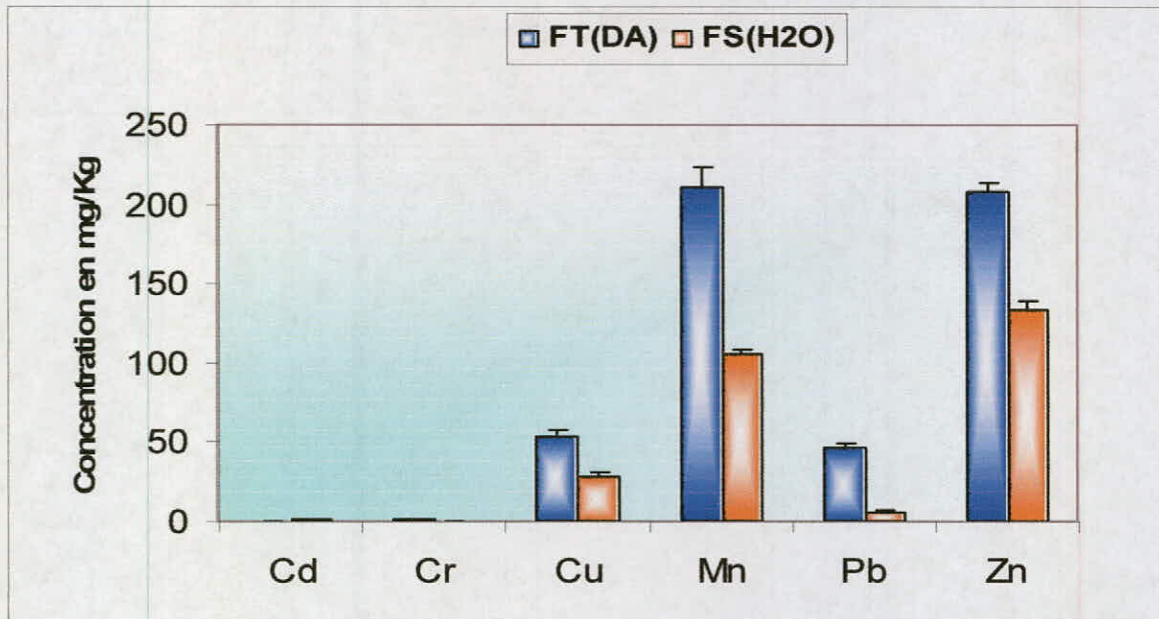


Figure 29 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E10 (20.20.20) (en mg/Kg).

11)- 20.20.20 (E11)

L'analyse chimique de l'engrais minéral soluble à 100% 20.20.20 présente des valeurs des métaux lourds plus ou moins hétérogènes d'un sous métal à l'autre (tableaux 31 et 32. Les valeurs les plus élevées sont observées comme précédemment dans le zinc avec une valeur de 102.59 mg/Kg et un écart type de 4.32 mg/Kg. Pour le Cd, Cr et le Pb, les concentrations sont relativement faibles avec 0.15, 2.61 et 1.74 mg/Kg respectivement. La figure 30 nous montre que les concentrations solubles dans l'eau varient d'un métal à l'autre de la même façon que les concentrations totales.

Tableau 31: Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E11.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
20.20.20 (E11)	1.54	5.64	28.66	35.84	60.96	169.20
	1.48	5.54	27.48	37.98	62.00	156.46
	1.00	6.42	31.92	32.71	58.02	171.38
Moyenne	1.34	5.86	29.35	35.51	60.32	165.66
Ecart-type	0.29	0.48	2.29	2.65	2.06	8.05

Tableau 32 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E11.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
20.20.20 (E11)	0.15	2.31	20.83	25.80	1.76	98.69
	0.10	3.09	19.78	29.34	1.79	101.85
	0.22	2.43	22.98	22.39	1.68	107.25
Moyenne	0.15	2.61	21.19	25.84	1.74	102.59
Ecart-type	0.06	0.42	1.63	3.47	0.05	4.32

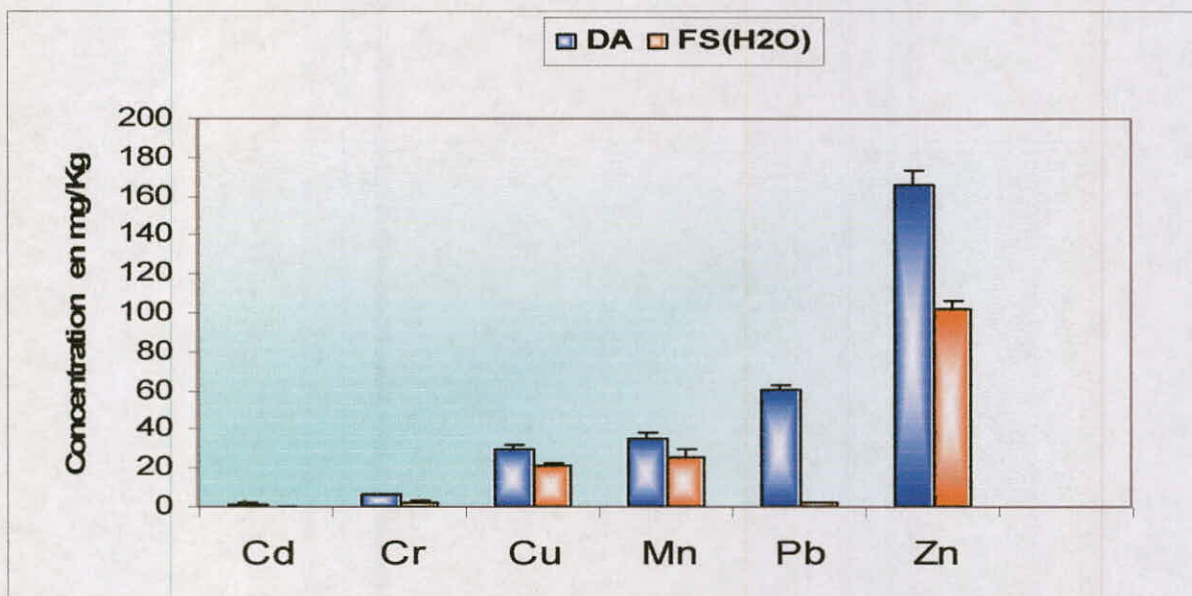


Figure 30 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E11 (20.20.20) (en mg/Kg).

12)- 30.10.10 (E12)

Les concentrations totales et solubles dans l'eau observées pour le Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et le Zn dans l'échantillon d'engrais chimique E12 sont données dans les tableaux 33 et 34. C'est pour le zinc et le manganèse qu'on trouve les teneurs les plus élevées (678.57 et 410.66 mg/Kg); l'engrais E12 contient des concentrations moins élevées, mais importantes en cadmium et en plomb avec 7.57 et 5.71 mg/Kg respectivement. Le chrome et le cuivre sont décelés avec des teneurs totales importantes (187.37mg/Kg et 124.44 mg/Kg) respectivement. La figure 31 nous montre que les variations des teneurs solubles dans l'eau des six métaux sont dans le même ordre que celles totales.

Tableau 33: Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E12.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
30.10.10 (E12)	7.98	172.3	121.34	398.5	5.89	698.42
	6.52	202.42	120.08	413.22	6.02	637.94
	8.22	187.39	131.92	420.28	5.22	699.39
Moyenne	7.57	187.37	124.44	410.66	5.71	678.57
Ecart-type	0.92	15.06	6.5	11.11	0.42	35.19

Tableau 34 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F12.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
30.10.10 (E12)	0.08	23.06	86.10	253.32	0.31	139.68
	0.19	20.36	91.24	270.51	0.32	106.04
	0.09	28.10	84.36	266.92	0.28	113.81
Moyenne	0.12	22.50	87.23	263.58	0.30	119.84
Ecart-type	0.06	1.93	3.57	9.06	0.02	17.61

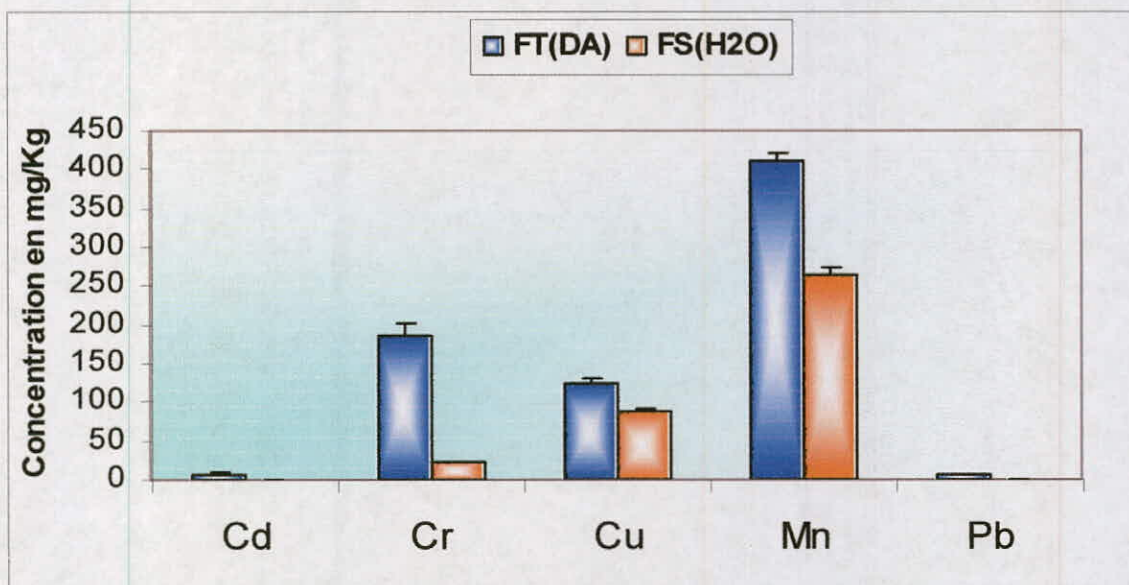


Figure 31 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E12 (30.10.10) (en mg/Kg).

13)- 28.14.14 (E13)

Les tableaux 35 et 36 représentent les variations des concentrations totales et solubles dans l'eau en métaux lourds dans l'engrais E13. La plus haute valeur est attribué au zinc avec 502.83 mg/Kg. Le manganèse et le cuivre ont des concentrations importantes en tant qu'éléments essentiels, elles sont de l'ordre de 306.23 ± 9.85 mg/Kg et 142.42 ± 1.16 mg/Kg respectivement. La concentration du plomb est aussi importante mais ici en tant qu'élément non essentiel, elle se situ à environ 14.25 mg/Kg. La figure 32 montre que le Cadmium et le chrome ont des valeurs faibles dans cet engrais estimées par 1.21 mg/Kg pour le Cd et 5.67 mg/Kg pour le Cr.

Tableau 35 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E13.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
28.14.14 (E13)	1.22	5.64	142.54	303.22	14.34	492.92
	0.98	5.18	143.52	317.24	15.22	505.23
	1.43	6.2	141.20	298.23	13.20	510.36
Moyenne	1.21	5.67	142.42	306.23	14.25	502.83
Ecart-type	0.22	0.51	1.16	9.85	1.01	8.96

Tableau 36 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E13.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
28.14.14 (E13)	0.1	0.64	97.87	193.56	3.10	130.45
	0.08	0.57	95.78	190.90	1.68	109.72
	0.11	0.93	93.54	195.22	2.10	110.05
Moyenne	0.09	0.71	95.73	193.22	2.29	116.74
Ecart-type	0.01	0.19	2.16	2.17	0.72	11.80

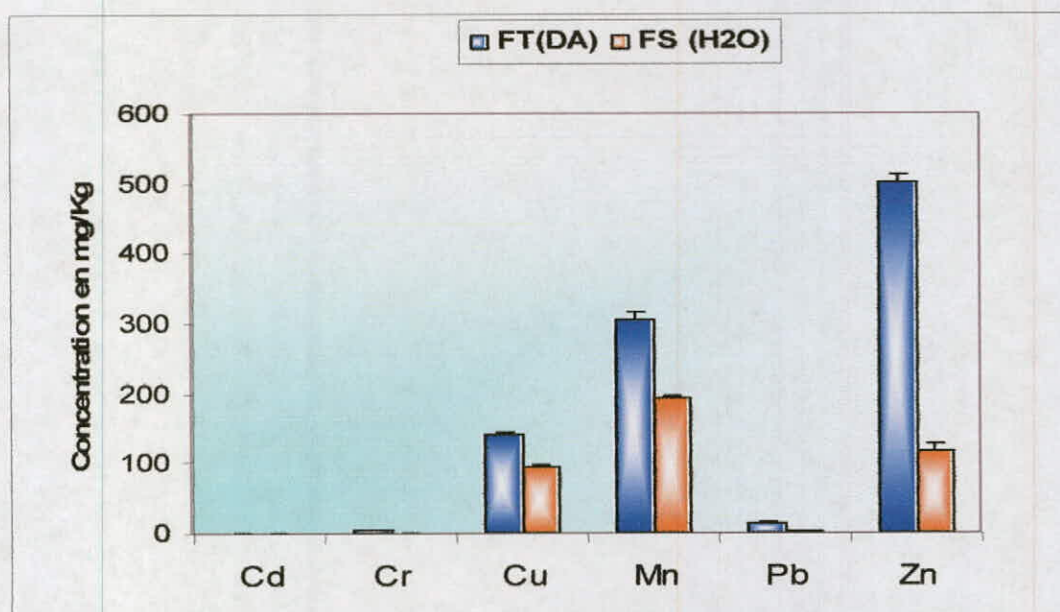


Figure 32 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E13 (28.14.14) (en mg/Kg).

14)-10.55.10 (E14)

Les résultats des teneurs en métaux lourds totaux et solubles dans l'eau analysée dans l'engrais E14 sont représentés dans les tableaux 37 et 38. Dans le 10.55.10, il apparaît que les concentrations totales du cadmium et du zinc varient de 1.90 ± 0.5 mg/Kg au 255.21 ± 2.99 mg/Kg respectivement et de 0.96 ± 0.26 mg/Kg au 161.95 ± 0.75 mg/Kg pour les concentrations solubles dans l'eau. La figure 33 nous montre que l'engrais E14 contient le cadmium, le chrome, le cuivre, le manganèse, le plomb et le zinc avec des concentrations différentes.

Tableau 37 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E14.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
10.55.10 (E14)	1.74	2.82	29.45	63.73	6.72	253.92
	2.48	0.94	31.65	66.38	5.92	253.08
	1.49	1.47	28.99	58.60	5.88	258.64
Moyenne	1.90	1.74	30.03	62.90	6.17	255.21
Ecart-type	0.5	0.91	1.42	3.95	0.47	2.99

Tableau 38 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E14.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
10.55.10 (E14)	0.89	0.31	23.56	40.14	2.13	162.21
	0.75	0.22	25.32	38.59	1.71	161.11
	1.26	0.25	23.19	43.47	1.51	162.55
Moyenne	0.96	0.26	24.02	40.73	1.78	161.95
Ecart-type	0.26	0.04	1.13	2.49	0.31	0.75

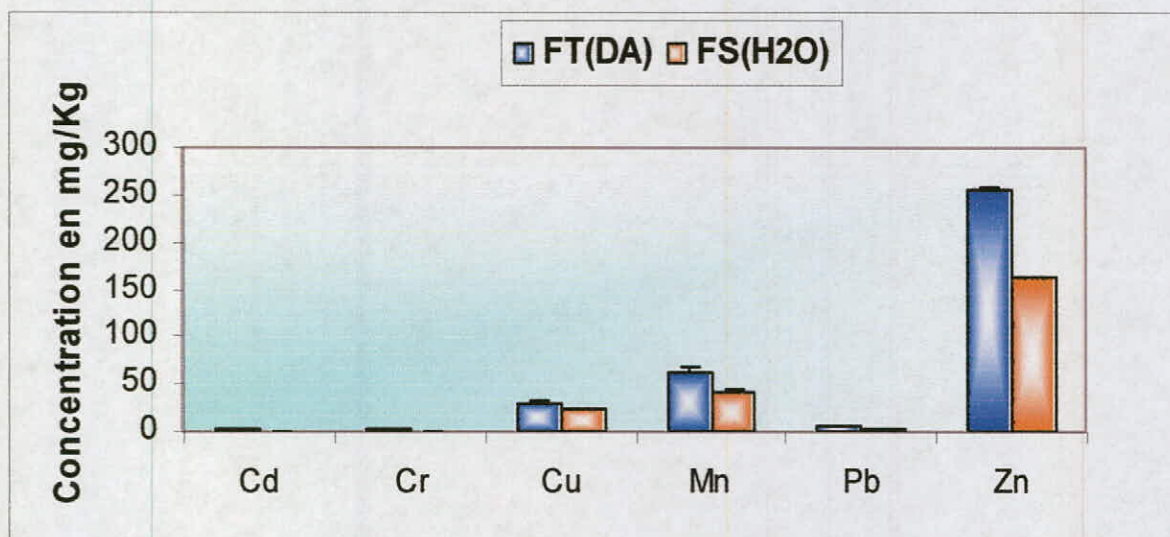


Figure 33 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E14 (10.55.10) (en mg/Kg).

15) 10.50.10 (E15)

Les variations des concentrations totales et solubles dans l'eau du 10.50.10 sont représentées dans les tableaux 39 et 40 respectivement. La charge déterminante en métaux lourds pour le 10.50.10 varie d'un métal à l'autre. La valeur la plus grande est enregistré pour le zinc avec 859.61 mg/Kg. La concentration la plus faible est celle du cadmium avec 4.97 mg/Kg. La figure 34 nous montre que le valeur en cuivre est la plus élevée en comparant avec tous les engrais analysés avec 164.54 mg/Kg. Ainsi la concentration du manganèse est assez importante, elle est de l'ordre de 388.49 mg/Kg. Le E14 contient le cadmium, le plomb et le chrome avec des concentrations différentes. Les concentrations solubles dans l'eau ont toujours les mêmes variations que les concentrations totales.

Tableau 39 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E15.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
10.50.10 (E15)	5.25	16.94	164.54	388.5	18.62	866.34
	4.32	28.24	160.76	368.04	17.57	862.29
	5.36	22.6	168.33	408.94	17.68	850.20
Moyenne	4.97	22.59	164.54	388.49	17.95	859.61
Ecart-type	0.57	5.65	3.78	20.45	0.57	8.39

Tableau 40 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E15.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
10.50.10 (E15)	0.24	2.54	95.72	210.18	4.29	120.61
	0.17	4.23	85.39	182.88	4.65	122.36
	0.25	3.39	93.03	212.14	3.62	110.23
Moyenne	0.22	3.38	91.38	201.73	4.18	117.43
Ecart-type	0.04	0.84	5.35	16.35	0.52	6.55

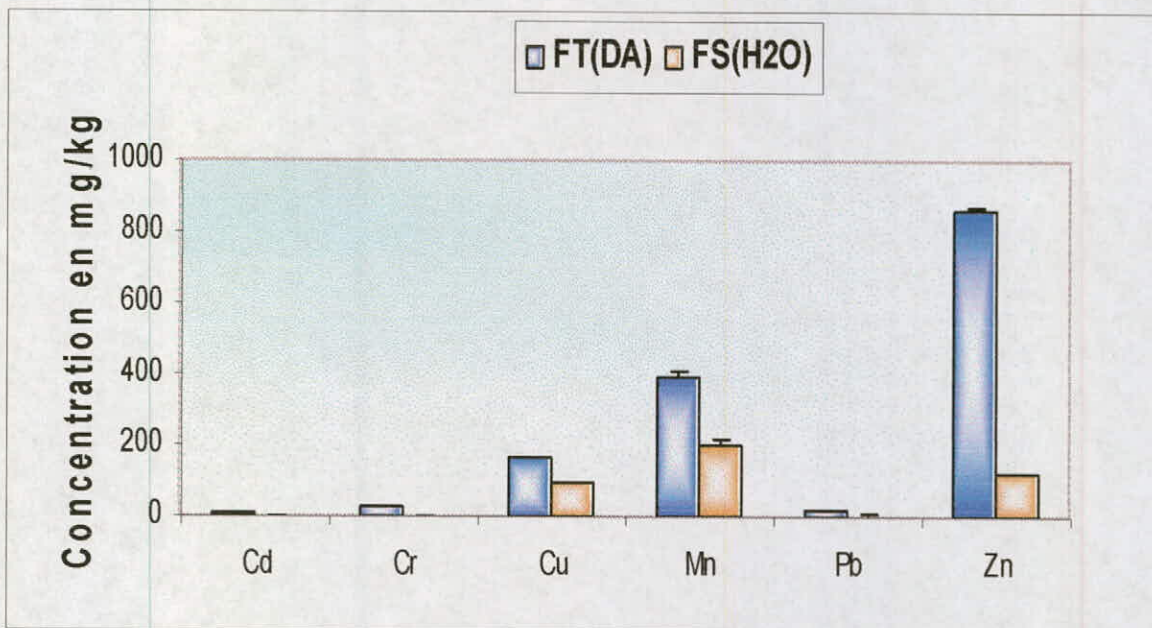


Figure 34 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E15 (10.50.10) (en mg/Kg).

16)-15.30.15 (E16)

Les résultats des teneurs en métaux lourds totales et solubles dans l'eau sont enregistrés dans les tableaux 41 et 42 respectivement et représentés graphiquement dans la figure 35. Le 15.30.15 contient des teneurs plus ou moins importantes en métaux, on a enregistré 193.52 mg/Kg du zinc, 36.09 mg/Kg du chrome, 48.98 mg/Kg du manganèse et 33.87 mg/Kg du cuivre. Les concentrations du plomb et du cadmium sont faibles dans l'engrais E16, elles sont de l'ordre de 1.36 et 1.55 mg/Kg. Les concentrations solubles dans l'eau sont moins importantes que les concentrations totales.

Tableau 41 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais F16.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.30.15 (E16)	1.65	46.14	31.80	50.12	1.4	190.76
	1.45	26.36	38.8	47.86	1.54	200.36
	1.56	35.78	31.02	48.98	1.15	189.46
Moyenne	1.55	36.09	33.87	48.98	1.36	193.52
Ecart-type	0.10	9.89	4.28	1.13	0.19	5.95

Tableau 42 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais F16.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
15.30.15 (E16)	0.12	0.48	30.01	36.88	0.07	138.29
	0.17	0.36	32.65	34.45	0.08	134.04
	0.16	0.38	29.28	35.66	0.06	123.67
Moyenne	0.15	0.40	30.64	35.66	0.07	132.00
Ecart-type	0.02	0.06	1.77	1.21	0.01	7.52

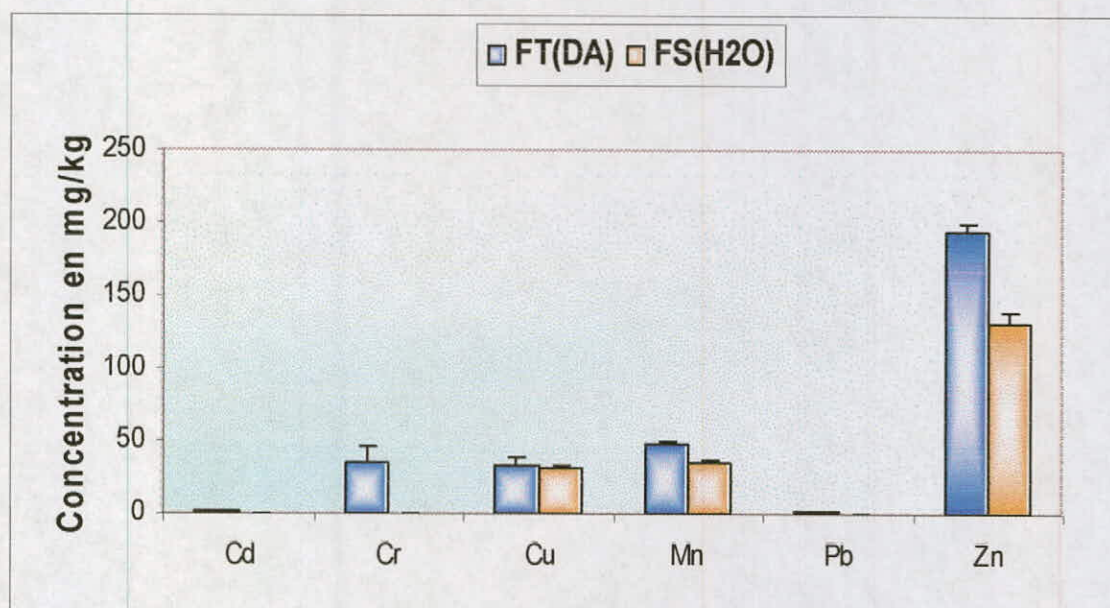


Figure 35 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E16 (15.30.15) (en mg/Kg).

17) - 23.5.15 (E17)

Le 8.10.22 est un engrais minéral soluble à 100%, la variation de leurs concentrations totales et solubles en métaux lourds est reportée dans les tableaux 43 et 44. Cet engrais contient les valeurs les plus faibles en Pb et en Cd, elles sont de l'ordre de 0.29 et 0.01 mg/Kg. le 23.5.15 a des valeurs importantes en manganèse et en zinc avec 199.01 et 307.14 mg/Kg respectivement. Les valeurs du cadmium et du plomb les plus faibles ont été enregistrées dans l'engrais E17. Les variations des teneurs solubles sont du même ordre que les variations des teneurs totales, il est nécessaire de mentionner que la concentration soluble dans l'eau du cadmium est inférieure à la limite de détection de l'appareil (Figure 36).

Tableau 43 : Concentrations totales des métaux lourds dans l'engrais E17.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
23.5.15 (F17)	0.01	22.13	38.5	200.14	0.26	307.36
	0.01	9.89	36.89	197.88	0.32	303.6
	0.03	17.32	37.68	199.01	0.31	310.48
Moyenne	0.01	18.48	37.69	199.01	0.29	307.14
Ecart-type	0.01	3.22	0.80	1.13	0.1	3.44

Tableau 44 : Concentrations solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E17.

Engrais	Concentration (mg/Kg)					
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
23.5.15 (E17)	-	3.31	31.41	144.90	0.01	284.35
	-	2.40	31.71	142.57	0.02	276.92
	-	2.59	32.56	143.98	0.01	249.29
Moyenne	-	2.1	31.89	143.81	0.008	270.18
Ecart-type	-	1.51	0.59	1.17	0.005	18.47

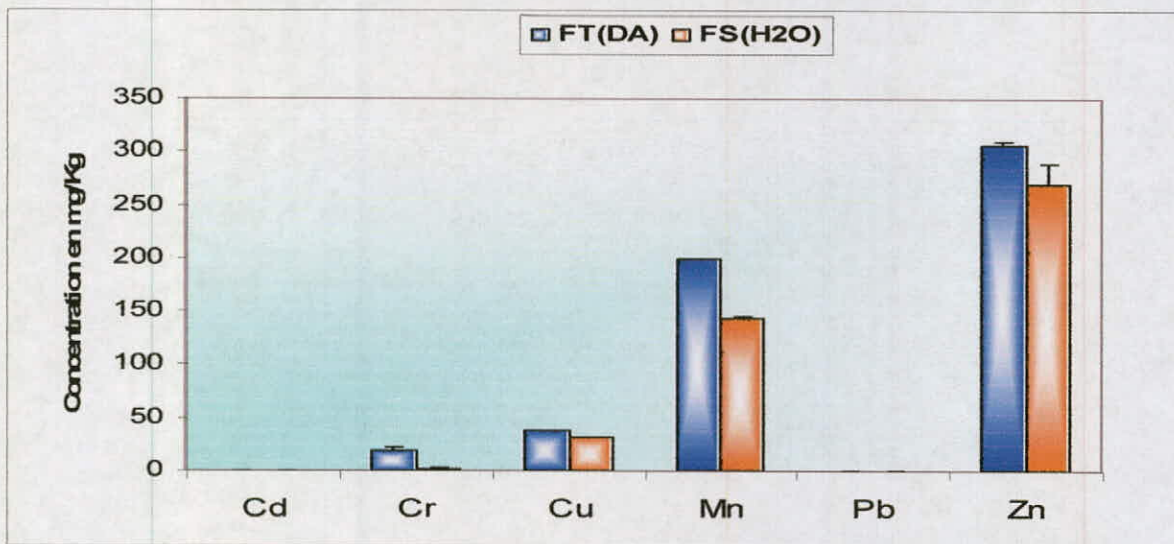


Figure 36 : Concentrations totales et solubles dans l'eau des métaux lourds dans l'engrais E17 (23.5.15) (en mg/Kg).

I.1.2. Les teneurs moyennes des ETM totales et solubles dans l'eau dans les différentes classes d'engrais

I.1.2.1. Cadmium

L'examen du tableau 45 permet de constater que les valeurs du cadmium tant totales que solubles dans l'eau sont très fluctuantes. Les valeurs extrêmes du cadmium sont enregistrés dans les engrais simples phosphatés, avec une moyenne de (40.27- 14.43 mg/Kg) et un écart type de (16.41 – 5.67 mg/Kg) ; les engrais azotés, en revanche, contiennent les concentrations les plus faibles. La figure 37 montre que dans les engrais complexes, les concentrations totales en cadmium varient de 14.19 ± 10.73 à 2.34 ± 2.51 et de 3.83 ± 2.59 à 0.25 ± 0.31 pour les concentrations solubles.

Tableau 45 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cadmium par classes d'engrais (en mg/Kg).

			Concentration en (mg/Kg)	
	Classes	Sous-classes	FT (Obtenue par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	0.24 ± 0.08	0.03 ± 0.05
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	40.27 ± 16.41	14.43 ± 5.67
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	14.19 ± 10.73	3.83 ± 2.59
	NPK AF (n=8)	F9-F17	2.34 ± 2.51	0.25 ± 0.31

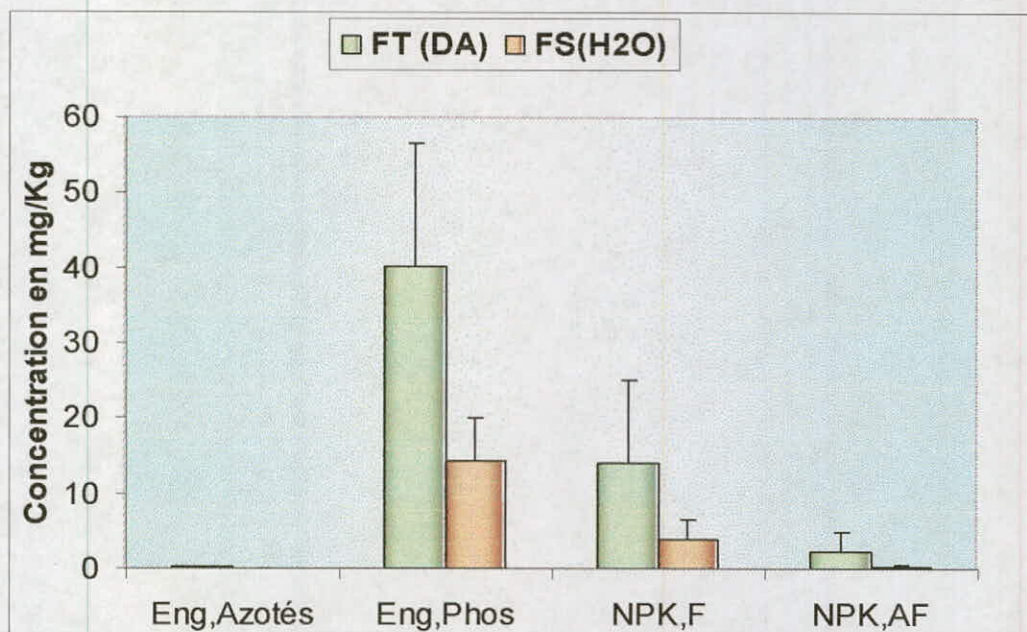


Figure 37 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cadmium par classes d'engrais (en mg/Kg).

I.1.2.2. Chrome

Les variations des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en chrome par classes d'engrais sont représentées dans le tableau 46 et la figure 38. On constatera que la

moyenne des concentrations totales se situe à environ 9.58 mg/Kg et 34.86 mg/Kg pour les engrais azotés et les engrais composés utilisés en application foliaire (NPK AF) respectivement. Dans le cas des engrais composés de fond (NPK F), cette valeur se situ à quelque 296.08 mg/Kg .Seuls les engrais phosphatés ont une teneur plus élevée en chrome se situant à environ 678.16 mg/Kg. Mêmes variations pour les concentrations solubles dans l'eau.

Tableau 46 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en chrome par classes d'engrais.

			Concentration en (mg/Kg)	
	Classes	Sous-classes	FT (Obtenu par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	9.58 ± 4.62	6.59 ± 3.51
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	678.16 ± 23.29	48.05 ± 42.71
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	296.08 ± 177.90	10.19 ± 4.45
	NPK AF (n=8)	F9-F17	34.86 ± 60.37	4.30 ± 7.73

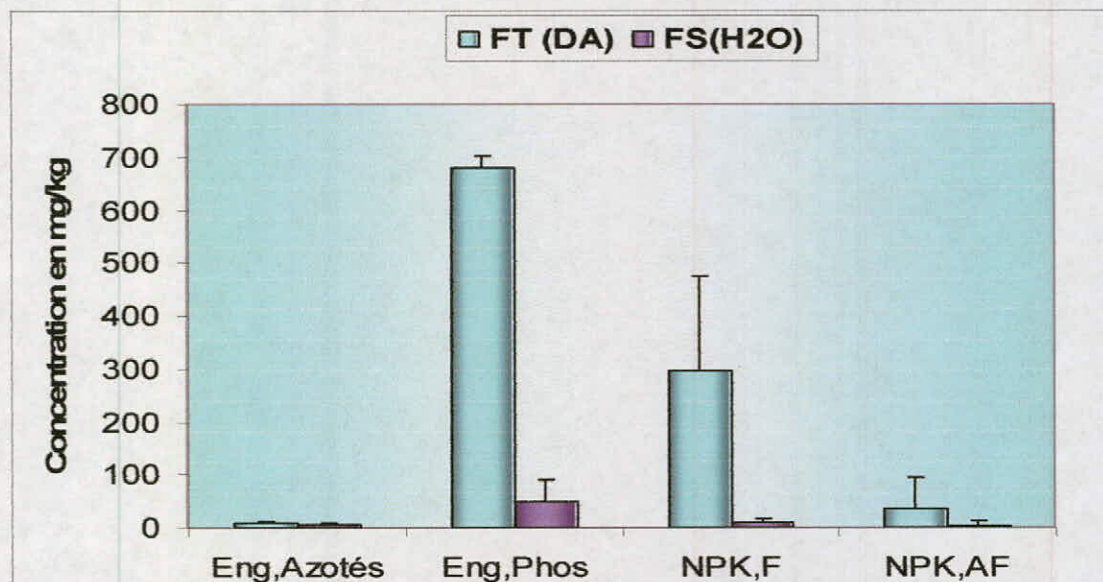


Figure 38 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en chrome par classes d'engrais (en mg/Kg).

I.1.2.3. Cuivre

Ce tableau nous montre que les teneurs en cuivre des engrais complexes est plus élevée que pour tous les engrais minéraux analysés. Elle est de l'ordre de 76.01 mg/Kg pour les (NPK AF) et de 46.25 mg/Kg pour les (NPK F). Il en résulte des quantités plus faibles dans les engrais simples azotés et phosphatés avec des teneurs totales de 4.66 à 34.12 mg/Kg respectivement .La figure 39 nous montre que les concentrations solubles dans l'eau ont les mêmes variations.

Tableau 47 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cuivre par classes d'engrais.

	Classes	Sous-classes	Concentration en (mg/Kg)	
			FT (Obtenu par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	4.66 ± 1.34	1.38 ± 0.09
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	34.12 ± 15.25	15.62 ± 3.11
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	46.25 ± 53.65	10.82 ± 8.94
	NPK AF (n=8)	F9-F17	76.01 ± 55.37	51.29 ± 32.09

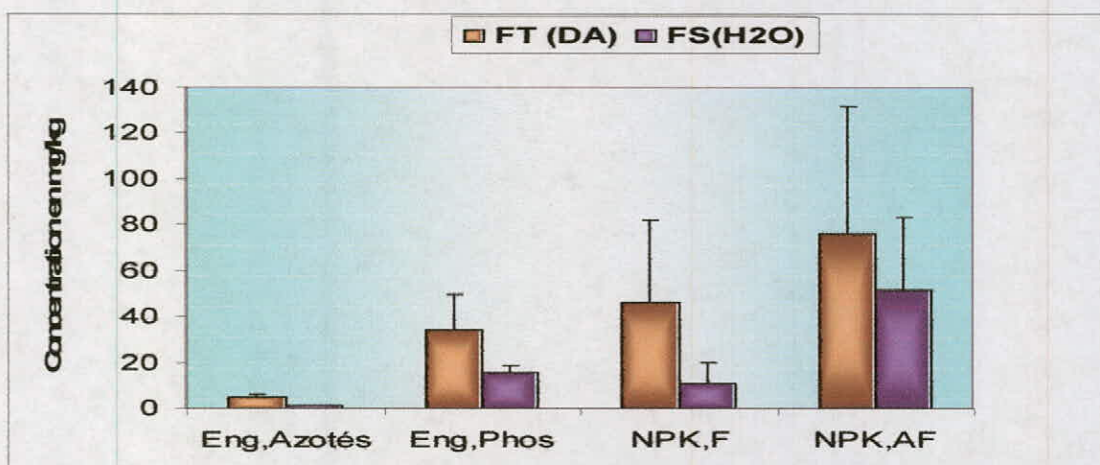


Figure 39: Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en cuivre par classes d'engrais (en mg/Kg).

I.1.2.4. Manganèse

Le tableau 48 et la figure 40 représentent les variations des concentrations totales et solubles dans l'eau en manganèse dans les différents types d'engrais minéraux analysés. De nouveau, c'est dans la classe des engrais complexes qu'apparaissent les concentrations les plus élevées en manganèse tant totales que solubles dans l'eau. La valeur la plus faible est attribuée toujours au engrais simples azotés avec 10.51mg/Kg de moyenne. Les concentrations les plus élevées sont décelées dans les NPK AF avec une valeur moyenne de 207.89 mg/Kg et un écart type de 142.23 mg/Kg.

Tableau 48 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en manganèse par classes d'engrais.

			Concentration en (mg/Kg)	
	Classes	Sous-classes	FT (Obtenu par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	10.51 ± 6.49	7.56 ± 4.67
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	31.34 ± 8.94	16.69 ± 2.48
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	55.58 ± 51.82	20.35 ± 15.90
	NPK AF (n=8)	F9-F17	207.89 ± 142.23	126.23 ± 85.19

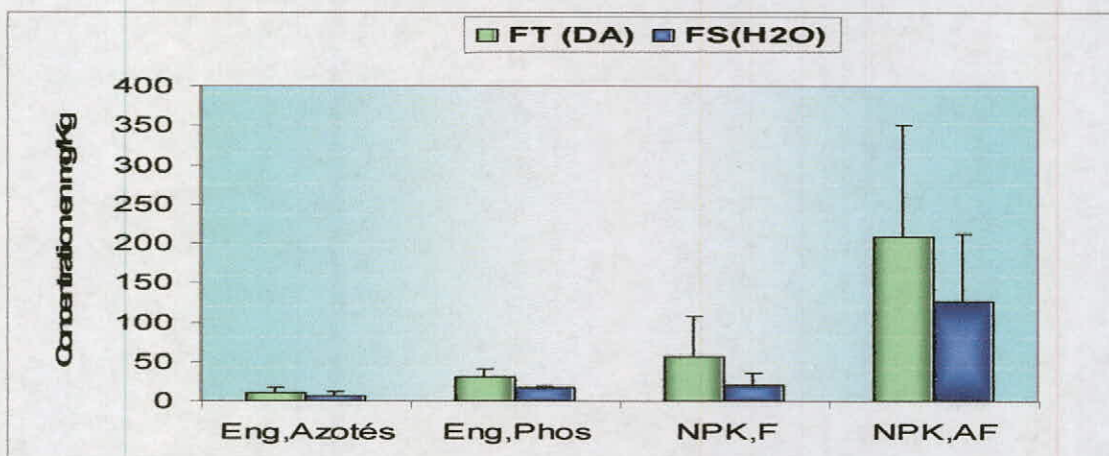


Figure 40: Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en manganèse par classes d'engrais (en mg/Kg).

I.1.2.5. Plomb

Les engrais minéraux de différentes classes présentent des valeurs du plomb plus ou moins hétérogènes d'une sous classe à l'autre (tableau 49). Les valeurs les plus élevées sont observées de nouveau dans les engrais phosphatés avec une moyenne de 28.95 mg/Kg. Dans les engrais complexes, les valeurs sont moins élevées. Elles sont de l'ordre de 22.40 ± 25.32 mg/Kg pour les (NPK F) et de 19.05 ± 21.33 mg/Kg pour les (NPK AF). La figure 41 nous montre que les engrais simples azotés contiennent la concentration la plus faible en plomb, ainsi, les concentrations solubles dans l'eau varient de la même façon que les concentrations totales.

Tableau 49 : Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en plomb par classes d'engrais.

	Classes	Sous-classes	Concentration en (mg/Kg)	
			FT (Obtenue par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	3.13 ± 2.32	0.83 ± 0.61
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	28.95 ± 16.46	4.89 ± 2.58
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	22.40 ± 25.32	1.24 ± 1.02
	NPK AF (n=8)	F9-F17	19.05 ± 21.33	2.01 ± 1.99

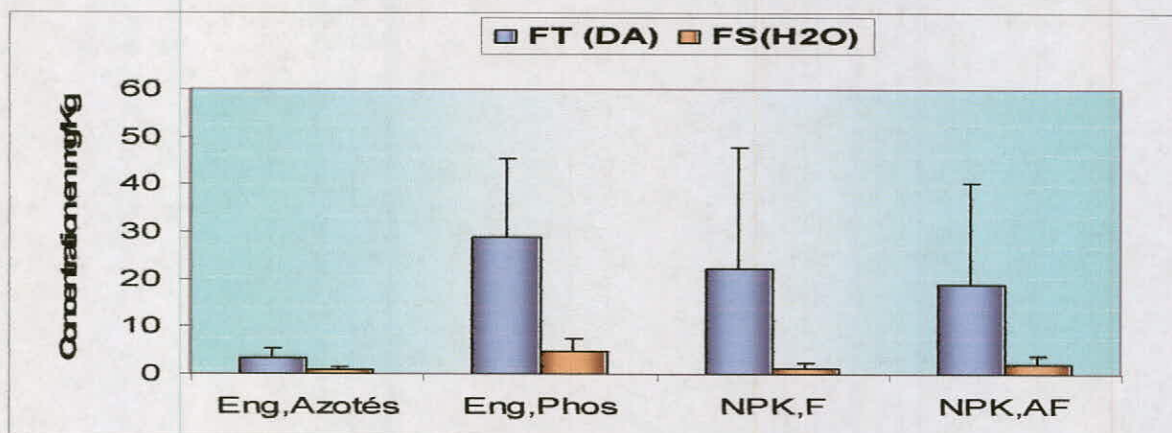


Figure 41: Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en plomb par classes d'engrais (en mg/Kg).

I.1.2.6. Zinc

Les concentrations totales et solubles dans l'eau observées pour le zinc dans les échantillons d'engrais chimiques sont données dans le tableau 50. C'est dans les engrais phosphatés qu'on trouve les teneurs en zinc les plus élevées (630.39 mg/Kg); les engrais de fond contiennent des concentrations moins élevées, mais importantes. Une valeur minimale de 164.74 mg/Kg est révélée dans les engrais azotés. La figure 42 nous montre que les variations des teneurs solubles dans l'eau du zinc sont dans le même ordre que celles totales.

Tableau 50: Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en zinc par classes d'engrais.

			Concentration en (mg/Kg)	
	Classes	Sous-classes	FT (Obtenu par digestion acide)	FS (H2O)
Engrais simples	Engrais Azotés (n=2)	F1-F2	164.74 ± 31.09	54.79 ± 5.49
	Engrais phosphatés (n=2)	F3-F4	630.39 ± 348.90	260.77 ± 179.32
Engrais complexes (NPK)	NPK F (n=5)	F5-F9	557.24 ± 298.28	149.29 ± 86.37
	NPK AF (n=8)	F9-F17	396.37 ± 246.05	144.37 ± 52.14

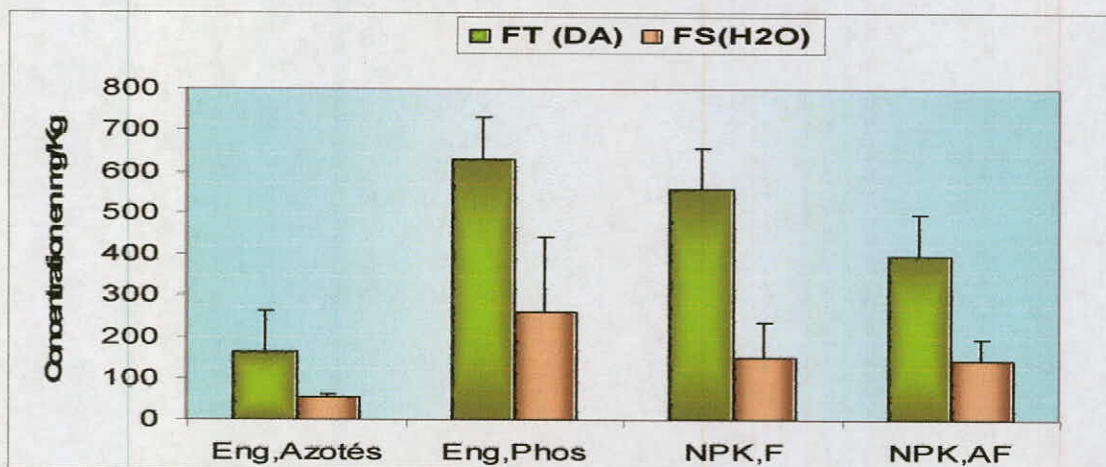


Figure 42: Variation des concentrations moyennes (totales et solubles dans l'eau) en zinc par classes d'engrais (en mg/Kg).

II .Etude toxicologique

II.1. Evaluation de la peroxydation lipidique mitochondriale

L'effet du TSP, SSP et de l'urée sur le taux du MDA mitochondrial est illustré dans la figure (43). L'analyse du tableau 51 nous permet de constater une augmentation très significative ($p < 0.01$) des taux du MDA mitochondrial après incubation des mitochondries hépatiques de rat avec le TSP et l' SSP. En effet, à 200 g/l le taux du MDA est de 15.56 ± 1.29 nmoles/mg de protéines avec le TSP contre 1.94 ± 0.86 nmoles/mg de protéines du témoin. Avec le SSP, le taux du MDA à 200 g/L est de 11.91 ± 1.51 nmoles /mg de protéines. Même au 20 g/L, les deux engrais augmentent significativement la peroxydation lipidique avec un taux du MDA de 8.90 ± 1.90 nmoles /mg de protéines et de 8.03 ± 1.84 nmoles/mg de protéines respectivement. On enregistre que le TSP peut induire la peroxydation lipidique plus fortement que le SSP. L'augmentation de la peroxydation lipidique induite par l'urée n'est pas significative avec les concentrations 200, 20, 2,0.2 g/L ($p > 0.05$).

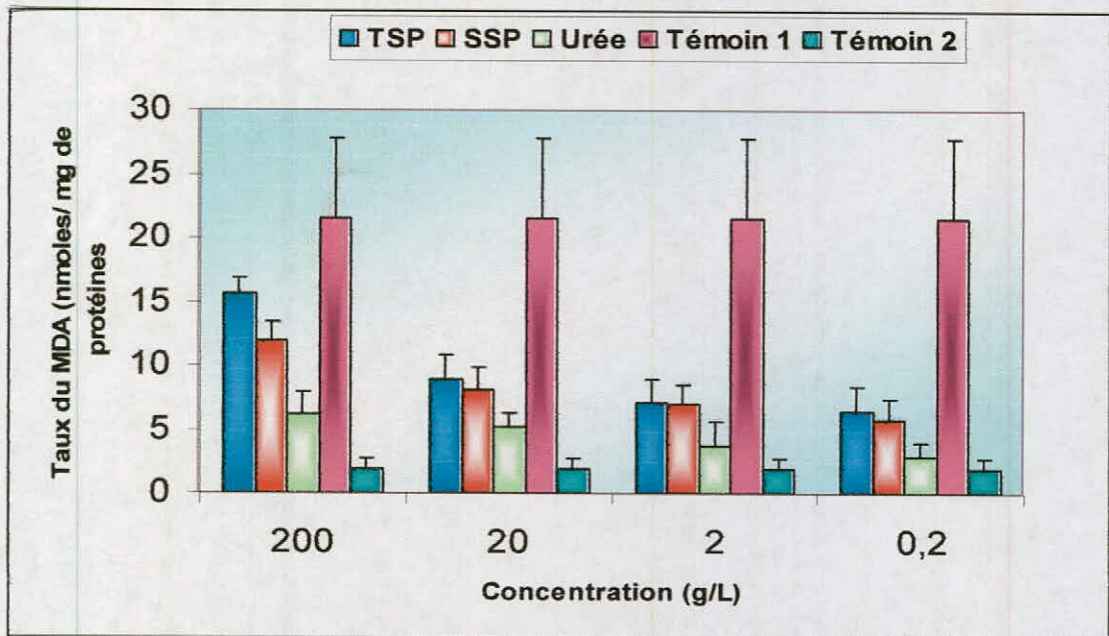


Figure 43 : Variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite *in vitro*, en présence de différentes concentrations du TSP 46%, de l' SSP 20% et de l'Urée 46%.

Tableau 51 : Variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite *in vitro*, en présence de différentes concentrations du TSP 46%, de l'SSP 20% et de l'Urée 46%.

		Concentration des engrais (g/l)			
Engrais		200 g/l	20g/l	2g/l	0.2g/l
Concentration du MDA mitochondrial (nmoles /mg de protéines)	TSP 46%	15.56 ± 1.29 **	8.90 ± 1.90 *	7.11 ± 1.84 ns	6.43 ± 1.94 ns
	SSP 20%	11.91 ± 1.51 **	8.03 ± 1.84 *	6.98 ± 1.54 ns	5.80 ± 1.58 ns
	Urée 46%	6.21 ± 1.70 ns	5.14 ± 1.17 ns	3.70 ± 1.86 ns	2.94 ± 1.06 ns

Témoin 1 : 21.52 ± 6.28 (Taux du MDA mitochondrial suite à une peroxydation lipidique induite *in vitro* par FeCl₂/FeCl₃).

Témoin 2 : 1.94 ± 0.86 (Taux du MDA mitochondrial suite à une peroxydation lipidique physiologique).

Les résultats sont exprimés en moyenne ± SEM, n=5 dans chaque groupe. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif (p > 0.05), (*) désigne un effet significatif (p < 0.05), (**) désigne un effet très significatif (p < 0.01), (***) désigne un effet hautement significatif (p < 0.001).

II.2. Evaluation de l'activité des enzymes antioxydantes

L'évaluation de l'activité de nos produits fertilisants sur l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes permet de mieux comprendre les mécanismes par lesquels les substances toxiques peuvent agir.

II.2.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique et mitochondriale

II.2.1.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique

Les variations de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique en présence de différentes concentrations des extraits d'engrais *in vitro* sont représentées dans le tableau 52 et la figure 44. On constate que le TSP entraîne une augmentation très significative ($p < 0.01$) de la SOD cytosolique ou Cu/Zn-SOD, au concentration 200 g/L et significative au 20 g/l, alors que à 2,0,2 g/l, l'augmentation est non significative. Avec le SSP, on enregistre une augmentation significative ($p < 0.05$) à 200 g/L. Aux concentrations 20, 2, 0.2 g/L du SSP, l'augmentation n'est pas significative, ainsi que pour l'urée où l'activité enzymatique de la SOD n'est pas significativement augmentée avec toute la gamme de concentrations.

Tableau 52 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

		Concentration des engrais (g/l)			
		Engrais	200 g/l	20g/l	2g/l
SOD cytosolique (UI /mg de protéines)	TSP 46%	658.44 ± 89.79 **	448.48 ± 97.54 *	372.65 ± 64.31 ns	302.21 ± 87.32 ns
	SSP 20%	509.54 ± 104.70 *	390.46 ± 76.21 ns	294.37 ± 22.02 ns	232.12 ± 49.09 ns
	Urée 46%	324.37 ± 65.14 ns	216.13 ± 30.14 ns	210.52 ± 35.54 ns	207.66 ± 6.52 ns

Témoin SOD cytosolique ou Mn-SOD : 200.46 ± 56.23 UI/mg de protéines. Les résultats sont exprimés en moyenne ± SEM, n=5 dans chaque groupe. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

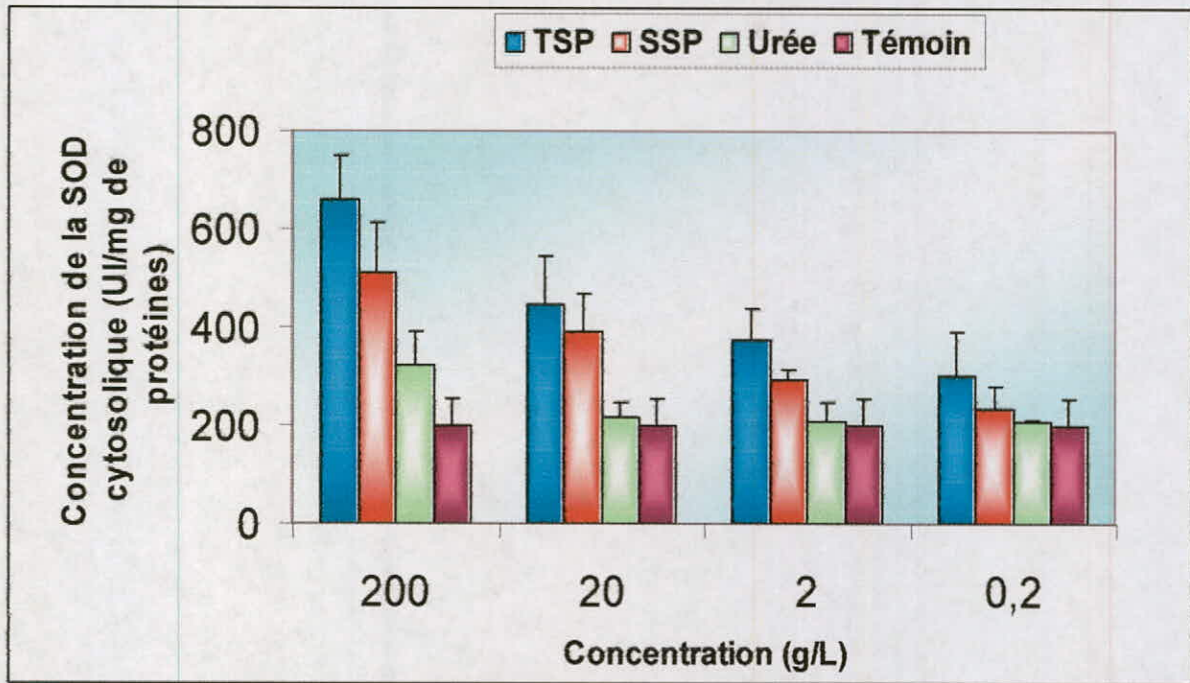


Figure 44 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

II.2.1.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale

Les variations de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique en présence de différentes concentrations des extraits chimiques d'engrais *in vitro* sont représentées dans le tableau 53 et la figure 45. De même pour la SOD mitochondriale ou Mn-SOD, on constate une augmentation très significative de l'activité enzymatique ($p < 0.01$) à 200 g/L pour le TSP, et une augmentation significative à 200 g/L et à 20 g/L pour le SSP et le TSP respectivement. Aux concentrations 200, 20, 2 et 0.2 g/L, l'urée n'a aucun effet sur l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale.

Tableau 53 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

		Concentration des engrais (g/l)			
		Engrais	200 g/l	20g/l	2g/l
SOD mitochondriale (UI /mg de protéines)	TSP 46%	441.70 ± 52.44 **	300.22 ± 89.33 *	210.50 ± 80.65 ns	158.29 ± 65.46 ns
	SSP 20%	348.22 ± 81.23 *	253.25 ± 117.04 ns	153.64 ± 74.08 ns	137.83 ± 46.71 ns
	Urée 46%	259.90 ± 79.38 ns	144.56 ± 41.75 ns	122.18 ± 18.16 ns	120.36 ± 34.19 ns

Témoin SOD mitochondrial ou Cu/Zn-SOD : 117 ± 41.25 UI/mg de protéines. Les résultats sont exprimés en moyenne ± SEM, n=5 dans chaque groupe. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif (p > 0.05), (*) désigne un effet significatif (p < 0.05), (**) désigne un effet très significatif (p < 0.01), (***) désigne un effet hautement significatif (p < 0.001).

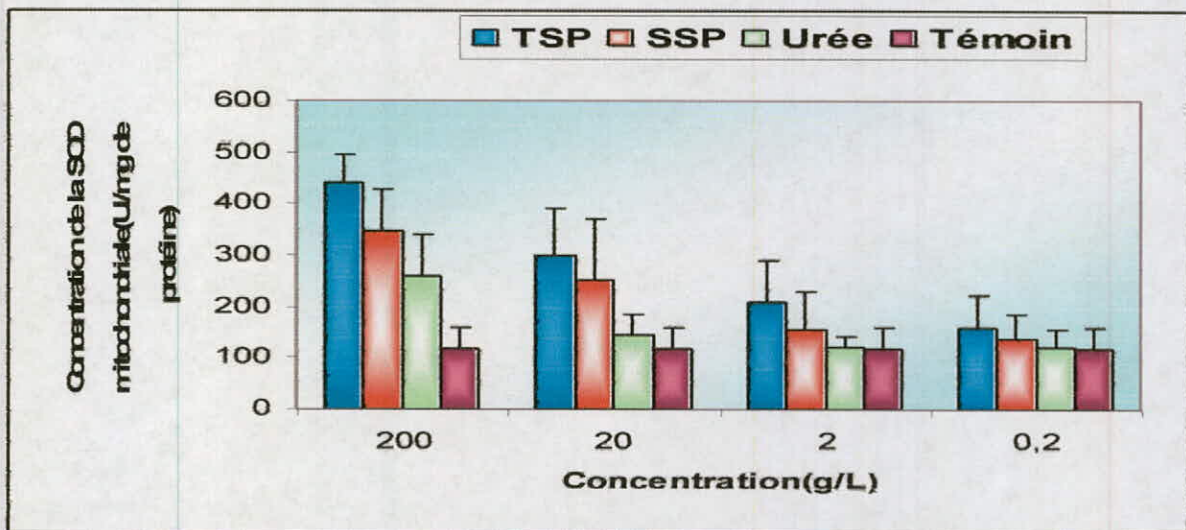


Figure 45 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

II.2.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase cytosolique et mitochondriale

II.2.2.1. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase cytosolique

Les variations de l'activité enzymatique de la catalase cytosolique en fonction de différentes concentrations des extraits chimiques des engrais étudiés *in vitro* sont représentées dans la figure 46 et le tableau 54. Pour l'activité enzymatique de la catalase cytosolique, une diminution très significative ($p < 0.01$) est observée à 200 g/L des deux extraits (TSP et SSP). A la concentration 20 g/L, les deux extraits peuvent diminuer l'activité enzymatique significativement ($p < 0.05$). Au concentrations 200, 20, 2 et 0.2 g/L, on constate une diminution non significative de l'activité de la catalase pour l'urée.

Tableau 54 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

		Concentration des engrais (g/L)			
		Engrais	200 g/L	20g/L	2g/L
Catalase cytosolique (UI /mg de protéines)	TSP 46%	175.12 ± 72.22 **	486.78 ± 187.68 *	716.80 ± 104.30 ns	786.53 ± 97.54 ns
	SSP 20%	280.73 ± 98.79 **	570.15 ± 132.85 *	771.92 ± 137.47 ns	802.65 ± 197.68 ns
	Urée 46%	506.84 ± 59.55 ns	610.94 ± 117.26 ns	767.98 ± 82.5 ns	822.76 ± 179.83 ns

Témoin CAT cytosolique : 825.3 ± 230.9 UI/mg de protéines. Les résultats sont exprimés en moyenne \pm SEM, n=5 dans chaque groupe. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

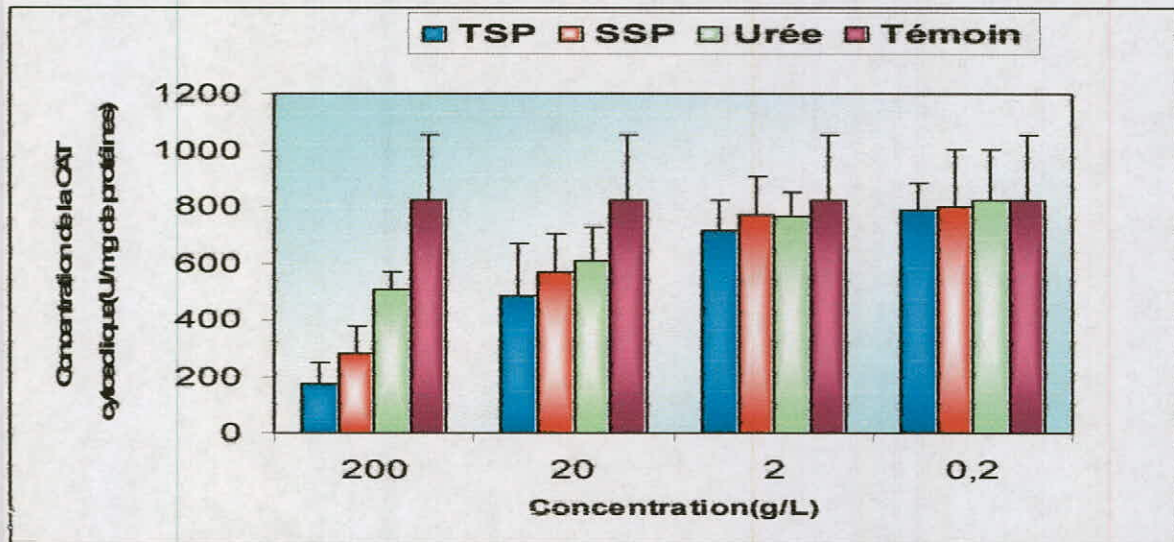


Figure 46 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

II.2.2.2. Evaluation de l'activité enzymatique de la catalase mitochondriale

Une diminution très significative ($p < 0.01$) de l'activité enzymatique de la catalase mitochondriale à 200 g/L de l'extrait chimique du TSP avec une valeur de 271.03 ± 79.85 UI/mg de protéines, alors que à 20 g/L, la diminution est significative. Au concentration 200 g/l, on a enregistré une diminution significative de l'activité enzymatique de la catalase mitochondriale du SSP, l'urée a diminué non significativement l'activité de la catalase.

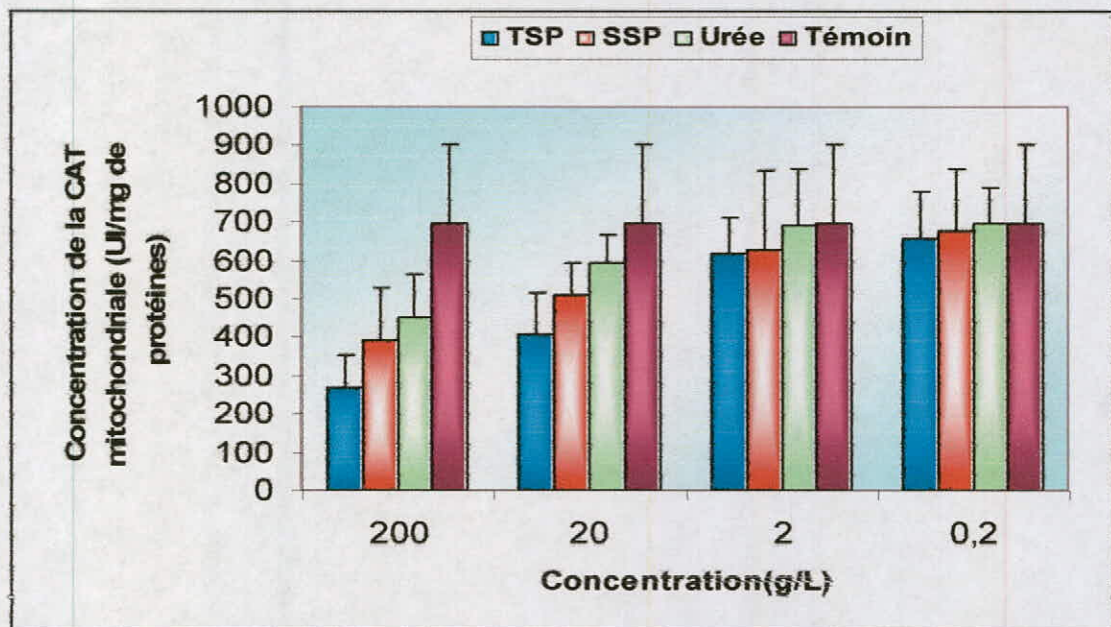


Figure 47 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondrial hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

Tableau 55 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondrial hépatique *in vitro* en présence de différentes concentrations du TSP 46%, SSP 20% et l'urée 46%.

		Concentration des engrais (g/L)			
		Engrais	200 g/L	20g/L	2g/L
Catalase mitochondrial (UI /mg de protéines)	TSP 46%	271.03 ± 79.58 **	405.76 ± 108.30 *	616.18 ± 93.83 ns	656.29 ± 122.79 ns
	SSP 20%	393.03 ± 135.63 *	509.28 ± 85.64 ns	628.94 ± 204.36 ns	677.52 ± 158.65 ns
	Urée 46%	461.47 ± 110.65 ns	595.35 ± 72.83 ns	689.24 ± 148.37 ns	694.32 ± 94.82 ns

Témoin CAT mitochondrial : 697.00 ± 203.02 UI/mg de protéines. Les résultats sont exprimés en moyenne ± SEM, n=5 dans chaque groupe. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

DISCUSSION

La population mondiale, qui est actuellement de 6 milliards, devrait atteindre 8 milliards d'ici 2020 et 9.4 milliards d'ici 2050 (FAO, 2003). Dans ce contexte mondial, plusieurs pays devront relever des défis majeurs pour atteindre une sécurité alimentaire durable. Une augmentation de l'utilisation des engrais minéraux demeure une des solutions pour améliorer la faible productivité agricole. L'utilisation de compost et fumier comme engrais organiques ne doit pas être prise comme parfait substitut aux engrais chimiques mais comme complément si on veut une productivité et un maintien de fertilité en nutriments majeurs du sol. En fait, les engrais chimiques continuent toujours à jouer un rôle décisif dans la politique de production agricole, ainsi, l'augmentation de leur utilisation constitue une solution vraiment salvatrice face à cette importante croissance démographique (Randrianarisoa, 2000).

Publiquement très peu connu, mais peut potentiellement causer des troubles affreux ainsi sur l'environnement que sur la santé humaine, c'est le problème des métaux lourds dans les engrais de synthèse. L'addition par inadvertance des métaux lourds à l'état d'impuretés durant le processus de fabrication des fertilisants chimiques, ainsi que la nature des roches minérales utilisées comme matière première sont les deux principales origines de métaux lourds dans ces derniers (Camelo *et al*, 1997 ; Brigden *et al*, 2002). Les gisements minéraux de phosphate naturel représentent un dépôt favorable des ETM (Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Pb...) et plus particulièrement du cadmium qui, après application continue surtout des engrais phosphatés s'accumule dans le sol et représente donc une source de contamination majeur des sols et des eaux (Mordvedt, 1987 ; Abdel-Haleem *et al*, 2001 ; Weiping *et al*, 2007). Selon Kponblekou et Tabatabai (1994), au moins 80% du cadmium présent dans les fertilisants phosphatés comme impuretés peut persister dans le sol après application.

Dans notre étude réalisée sur une vingtaine d'engrais chimiques et qui vise à identifier et doser six éléments traces classés selon leur ordre alphabétique (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn), nous avons constaté que les concentrations des éléments traces varient d'un engrais à l'autre et d'une classe à l'autre. Le cadmium, métal trace très rare dans la nature, sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0.5 ppm (Sauerbeck, 1992) (Tableau 56). Sa toxicité pour l'homme reste un sujet très occupant particulièrement ces dernières années avec l'augmentation du rythme des activités anthropiques.

Tableau 56 : Concentrations de certains métaux lourds dans la croûte terrestre (Sauerbeck, 1992)

Métal	Teneur dans la croûte terrestre (ppm)
Cd	0.5
Cr	200
Cu	100
Ni	80
Pb	16
Zn	50

Les différences de concentrations du cadmium entre les classes d'engrais sont hautement significatives ($F= 39.04354961$; $P= 8.17372 \cdot 10^{-13}$) (Annexe 02). La valeur la plus élevée est observée au niveau des engrais simples phosphatés avec 40.27 ± 16.41 mg/Kg. Ainsi, les concentrations les plus faibles ont été enregistrées dans les engrais simples azotés avec une valeur de 0.24 ± 0.08 mg/Kg et de 2.34 ± 2.51 mg/Kg pour les engrais complexes utilisés en application foliaire (NPK AF), ainsi, les fractions solubles dans l'eau du cadmium dans les engrais granulés qui ne sont pas solubles à 100 % sont moins importantes. L'étude de Chien en (1995) réalisée sur le phosphate naturel et son utilisation en agriculture dans le cadre d'un développement durable en 1995 a rapporté que le cadmium lié à l'apatite dans le phosphate naturel est moins soluble dans l'eau, mais c'est pas toujours le cas, Iretskaya *et al* en (1998) ont rapporté que la solubilité et la disponibilité du cadmium dépend du type de phosphate naturel ou de leurs dérivés utilisés dans la production des engrais. Pour les engrais phosphatés et les engrais de fond (NPK F), les concentrations du cadmium sont en forte corrélation avec la teneur du phosphate dans l'engrais ($r^2=0.7233$), cependant, certains engrais employé en application foliaire ont des teneur en phosphate plus élevées (10.55.10, 10.50.10) mais ne contiennent pas de concentrations importantes en cadmium. Cela peut être lié soit au processus de fabrication de ces engrais, soit à l'origine et la nature des roches phosphatées utilisées (Otero *et al*, 2005).

Les gisements de phosphate sont des dépôts minéraux naturels du phosphore, ils appartiennent à la famille des apatites sédimentaires. Ces roches contiennent naturellement

des contaminations par les métaux lourds au cours de leur formation suite à des changements biologiques et chimiques pendant des millions d'années (Al-Shawi and Dahl, 1999). L'apatite est le principal minéral de phosphate ayant des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques largement différentes, la quantité des métaux varie selon leur origine et leur localisation géographique (Camelo *et al*, 1997 ; Kohn *et al*, 2002 ; Knox *et al*, 2006). L'étude présentée par Kongschaug en (1992) cité par Al-Shawi (1999), donne une image claire sur les concentrations de ces derniers dans les roches appartenant à des différentes régions du monde (tableau 5). Le tableau récapitulatif (57) montre les rangs dans lesquels appartiennent les concentrations des éléments traces dans les roches phosphatées.

Tableau 57 : Concentrations mondiales de certains métaux lourds dans les roches phosphatées (Malavolta, 1994).

Métal	Concentration en (ppm)
Cd	1-100
Cr	7-500
Cu	1-1000
Ni	0-100
Pb	0-10
Zn	4-1000

Pour leur croissance et développement, les systèmes biologiques demandent un nombre d'éléments nutritifs en quantités variables. Le sol fournit la majorité de ces derniers aux plantes, et à l'homme via la chaîne alimentaire. A l'instar de l'azote et du potassium, le phosphore surtout dans les pratiques agricoles modernes est apporté par les engrais minéraux aux plantes (Hayumbo *et al*, 1995). En effet, la principale utilisation de cet élément est bien dans la production des fertilisants où la matière première est principalement la fluorapatite. Le phosphore sous cette forme n'est pas disponible aux plantes, donc il nécessite un processus industriel pour le rendre accessible (Gil and Kulay, 2005). Les transformations chimiques que subissent le phosphate pour obtenir les produits industriels sont faites via plusieurs processus, le "wet process" est le plus utilisé dans le monde (Slack, 1968), il consiste en premier lieu à la digestion des roches naturelle par les acides dans le but de concentrer le

phosphate naturel, cette étape est appelée "flotation-séparation" au cours de laquelle l'apatite est séparée des autres éléments minéraux. Lors ce processus industriel, des quantités significatives des impuretés (métaux lourds, fluor, radionucléides...) présents dans la matière première peuvent être transférées aux produits fertilisants finaux. La figure (48) résume le taux d'accompagnement du phosphore des métaux initialement présent dans les roches phosphatées brésiliennes (roches transformées au niveau du complexe Tapira) (Short *et al*, 1989).

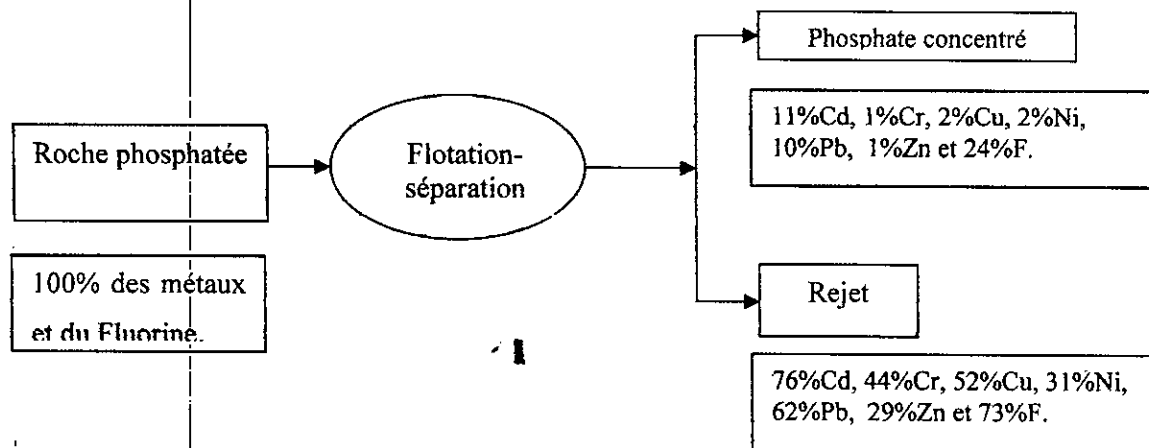


Figure 48 : Distribution des métaux lourds et de la fluorine après l'étape flotation-séparation des roches brésiliennes (Tomazini and Bonotto, 2005).

Ce taux d'accompagnement est variable, Robert and Juste en (1999) rapportent que le cadmium représente un taux d'accompagnement du phosphore de 70 à 100% du métal initialement présent dans le minerai phosphaté.

Plusieurs types d'apatite ont été déterminés dans la littérature, les apatites sédimentaires, les apatites ignées, les apatites magmatiques et d'autres sont en cours de développement et de découverte. Les apatite sédimentaires sont eux mêmes classées en deux types : les apatites brutes (phosphatés à 100 %) et les apatites carbonatées dans lesquelles le carbonate remplace le phosphate dans un rapport 1:1 , et la quantité maximale de substitution est de 6 à 7 pour cent de CO₂ en poids. L'apatite sédimentaire a généralement une haute capacité à immobiliser les métaux tels que le cadmium, le zinc, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le plomb ...etc. (Ryan *et al*, 2001 ; Knox *et al*, 2003 ; Ma *et al*, 1995).

L'apatite brute constitue la source principale des engrais phosphatés simples ainsi d'autres engrais complexes utilisés pour apporter le phosphore au profit des plantes. Otéro *et al* (2005) dans leur étude sur la caractérisation de 27 fertilisants chimiques utilisés dans l'Espagne rapportent que le phosphate brute est plus riche en cadmium, en nickel, en arsenic et en chrome alors que le phosphate carbonaté est relativement moins riche en métaux lourds. Parmi les engrais de notre étude, le triple superphosphate (TSP) et le simple superphosphate (SSP) sont produits à partir des roches phosphatées brutes, mais selon deux façons différentes. Dans le processus de production du TSP, les roches phosphatées sont attaquées par l'acide phosphorique, cependant le SSP est produit après l'attaque des roches par l'acide sulfurique (Brigden *et al*, 2002 ; Gil and Kulay, 2005). Les concentrations en cadmium dans ces deux fertilisants sont de l'ordre de 25.36 mg/Kg pour le SSP et 55.18 mg/Kg pour le TSP, elles sont supérieures aux teneurs fixées par plusieurs pays : Canada et la Chine à titre d'exemple (Tableau 58) (Fertilizer Industry Federation of Australia, 2003).

Tableau 58 : Régulations des teneurs en métaux lourds dans les fertilisants (Hutton and Meeus, 2001 ; Fertilizer Industry Federation of Australia, 2003).

Pays	Elément	Valeur	Unités	Année
Australie	Cd	300	mg/Kg P	2000
Autriche	Cd	275	mg/Kg P	ND
Belgique	Cd	200	mg/Kg P	ND
Danemark	Cd	110	mg/Kg P	1998
Finlande	Cd	50	mg/Kg P	ND
Allemagne	Cd	200	mg/Kg P	ND
Japon	Cd	343	mg/Kg P	ND
Norvège	Cd	100	mg/Kg P	1995
Suède	Cd	100	mg/Kg P	1992
Suisse	Cd	50	mg/Kg fertilisant	ND
Canada	C d	20	mg/Kg fertilisant	1997
	As	75	mg/Kg fertilisant	1997
	Pb	500	mg/Kg fertilisant	1997
	Zn	1850	mg/Kg fertilisant	1997
Chine	Cd	8	mg/Kg fertilisant	2003
	Cr	500	mg/Kg fertilisant	2003
	Pb	100	mg/Kg fertilisant	2003
	Hg	1	mg/Kg fertilisant	2003

ND: non disponible

La comparaison des résultats obtenus dans notre étude montre que la concentration du TSP en cadmium est inférieure à celle trouvée par (WSDA and WSDE, 2005) dans un rapport sur les niveaux des éléments traces dans les fertilisants chimiques, qui est de l'ordre de 115-129 ppm. Ainsi, le TSP contient une concentration plus faible que celle trouvée dans le même rapport avec une valeur comprise entre (113-123) ppm. Les concentrations du cadmium dans le TSP et le SSP sont assez élevées en comparant à celles obtenues dans d'autres études. Brigden *et al* (2002) ont enregistré 7 ppm dans le TSP et 4ppm dans le SSP, dans leur travail sur la contamination des fertilisants et du phosphogypsum produits par la

Compagnie Chimique Libanaise (LCC) en 2002. La publication portée sur l'incidence des métaux lourds dans l'application des fertilisants inorganiques et des pesticides dans les sols agricoles rédigée par Eugenia *et al* (1995) a montré que le TSP contient 2.22 ppm de cadmium. L'étude de Tomazini en 2006 a montré que le TSP a 2 ppm de cadmium alors que le SSP a 3 ppm. Ainsi, le WSDA en 2006 ont rapporté une valeur de 7.7 ppm pour le SSP. Parlant des teneurs en Cd dans le phosphate brute en (mg /Kg P), on a trouvé une concentration de 125 mg/Kg de P pour le SSP, qui dépasse les valeurs limites décrites dans le tableau (58).

Concernant les autres fertilisants, certains entre eux contiennent des teneurs inférieures à celles présentées dans les autres travaux. A titre d'exemple, le 15.15.15 (s) contient 9.35 ppm contre 34.7, 36.2 et 51.8 ppm dans le rapport de (WSDA et WSDE, 2003), et l'engrais E10 (20.20.20), avec 0.16 ppm contre 0.5 ppm selon la même référence. Pour ces résultats, les valeurs du cadmium ne dépassent pas les normes décrites au-dessus que pour le 15.15.15 (s) dans la législation chinoise (Fertilizer Industry Federation of Australia, 2003). D'autres études concernant toujours la détermination des éléments traces dans les engrais de synthèse ont donné des teneurs en cadmium inférieures à celles trouvées dans notre étude, le rapport de (WSDA and WSDE, 1999) donne des valeurs inférieures en cadmium dans les engrais suivants: 15.30.15, 30.10.10, 10.50.10, 10.55.10 avec 0.5, 0.1, 0.57, 0.5 ppm respectivement contre 1.55, 7.57, 4.97 et 1.90 trouvées dans notre étude.

L'engrais E9 (8.10.22) est un organo-minéral, il contient une teneur en cadmium de 33.68 ppm qui dépasse les normes canadiennes et chinoises. Le cadmium présent dans cet engrais complexe de fond pourrait provenir de la matière organique. Parmi les fertilisants analysés par Otéro *et al* en 2005, le 5.7.10 est un organo-minéral avec lequel une concentration de 2.9 ppm a été enregistrée, cette valeur est relativement importante en prenant en considération l'intervalle dans laquelle les concentrations en cadmium des différents engrais analysés peuvent appartenir [0.3 - 8] ppm.

Quand au chrome, L'analyse de la variance montre que les concentrations varient significativement entre les classes d'engrais ($F = 42.59881041$; $P = 4.52454 \cdot 10^{-13}$) (Annexe 02). Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées dans la classe des engrais simples phosphatés avec 678.16 ppm. Le TSP est l'engrais le plus riche en Cr avec 698.46 ppm, ainsi le SSP avec 657.90 ppm. Ces hautes concentrations peuvent être expliquées par la capacité

des roches phosphatées utilisées dans la production de ces deux engrais à accumuler le chrome. Les concentrations sont supérieures à celles décrites dans la législation chinoise. En comparant nos résultats avec ceux obtenus auparavant, on a trouvé que le TSP contient des teneurs du chrome plus élevées que celles trouvées dans le TSP produit à partir des roches phosphatées brésiliennes (Tapira) avec 6 ppm, ainsi pour le SSP de la même origine avec 13 ppm (Tomazini and Bonotto, 2006).

L'abondance du chrome dans la croûte terrestre est de l'ordre de 200 ppm. Son concentration dans les engrais de fond (NPK F) est relativement faible, elle est de l'ordre de 296.08 ± 177.90 ppm, cette importante valeur de l'écart type montre une variation significative entre les engrais de cette classe, la concentration la plus élevée a été constatée dans l'engrais (0.20.25 Profert) avec 286.53 ppm alors que le même engrais (0.20.25 Asmidal) a 151.28 ppm en Cr, cela peut être expliqué par la nature du gisement sédimentaire utilisé, le 0.20.25 provenant de Asmidal est moins chargé en chrome à raison de la nature de l'apatite carbonatée utilisée qui est moins riche en Cr que celle phosphatée utilisée dans la production du 0.20.25 provenant de Profert. On outre, la différence d'origine peut signifier une différence dans le processus de fabrication procédé pour chaque compagnie. En effet, les concentrations sont inférieures aux normes chinoises qui sont déterminées aux 500 ppm (Fertilizer Industry Federation of Australia, 2003). Les engrais solubles à 100% (engrais azotés, NPK AF) ont des faibles teneurs en chrome se situant entre 9.58 - 34.86 ppm qui sont des concentrations non dangereuses environnementalement parlant.

Les principales sources du cuivre sont les activités agricoles (55%) suivies par les déchets urbains (28%) et les retombées atmosphériques (16%). Les teneurs naturelles du cuivre sont de l'ordre de 100 ppm (Sauerbeck, 1992). Le cuivre est, dans de petites quantités, indispensable pour tous les organismes, mais avec l'augmentation de sa concentration, il devient toxique. Un seuil de concentration du cuivre recevable par les sols est difficile à déterminer car sa toxicité dépend de sa spéciation en solution. Dans notre étude, l'analyse du cuivre dans les différentes classes nous a permis de le déterminer dans tous les engrais sans exception. Sa concentration est comprise entre 3.53 et 164.54 ppm. L'analyse par l'ANOVA fait ressortir une différence significative entre les classes d'engrais ($F=6.04028821$; $P=0.001546931$). Les concentrations du cuivre ne sont pas en forte corrélation avec la teneur en phosphate ($r^2=0.2695$). La classe des engrais complexes utilisés en application foliaire est la plus riche en cuivre avec une concentration moyenne de 76.01 ppm suivie par celle des

engrais de fond avec 46.25 ppm et des engrais phosphatés avec une concentration de 34.12 ppm, la classe des engrais azotés a la plus faible valeur avec une moyenne de 4.66 ppm. La concentration maximale a été enregistrée dans l'engrais 10.55.10, elle est de l'ordre de 164.54 ppm. La valeur minimale est obtenue dans l'urée avec 3.53 ppm, ce qui n'est pas en concordance avec l'étude de Eugenia *et al* (1995), qui a trouvé une valeur de 0.4 ppm. Par contre, la valeur obtenue dans notre travail est inférieure à celle rapportée dans le cahier de l'environnement en 1992 sur les métaux lourds et le fluor dans les engrais minéraux, (5.5ppm). Le TSP et le SSP contiennent 47.85 et 20.39 ppm respectivement, ces concentrations sont plus proches aux celles trouvées dans le même cahier où on a enregistré 45 ppm pour le TSP et 23 ppm pour le SSP. Cependant, ces résultats ne sont pas conformes à ceux obtenus dans l'étude de Brigden *et al* (2002), qui ont rapporté la valeur de 20 ppm pour le TSP et 14 ppm pour le SSP, et l'étude de Eugenia *et al* en 1995 qui ont trouvé 12.5 ppm pour le TSP. On constate que ces études confirment l'accroissement des teneurs en cuivre en passant du SSP au TSP. Les valeurs les plus élevées cette fois ci ont été enregistrées dans la classe des NPK AF et non pas dans les engrais simples phosphatés, cela peut être revenir au type de phosphate utilisé dans la production de ces fertilisants, les NPK AF ont comme matière première pour le phosphate un type de phosphate appelé scories de Thomas ou scories de déphosphoration (Smirnov *et al*, 1977), ce genre est très riche en cuivre et en chrome. Le 10.55.10 est un engrais qui est produits à partir de ce phosphate et c'est à cause de ça qu'il contient la valeur la plus élevée en cuivre. L'engrais E9, lui-même contient une concentration élevé du cuivre, elle est de l'ordre de 149.16 ppm, qui peut provenir de la matière organique.

Jusqu'au jour d'aujourd'hui, l'application raisonnée des engrais ne pose pas de sérieux problèmes liés à la toxicité du cuivre, la preuve est l'absence de quelconque législations ou lois déterminant les valeurs limites du dit métal dans les engrais de synthèse (Camelo *et al*, 1997).

Les principaux apports de zinc anthropiques dans le sol sont l'activité agricole qui représente 61 % de la pollution totale suivie par les déchets urbains (20 %) et les retombées atmosphériques (18 %). L'analyse de notre étude montre que le zinc est très abondant dans les engrais minéraux simples et complexes. L'analyse de la variance montre qu'il y a de différences de concentration significatives entre les classes d'engrais ($F = 3.55511896$; $P = 0.02173508$). Pour le zinc, la valeur maximale est enregistrée dans l'engrais organo-minéral

avec une valeur de 1118.89 ppm qui dépasse la concentration du zinc dans la croûte terrestre (50 ppm) (tableau 56). Cette concentration est inférieure aux normes canadiennes de 1997 (tableau 58). Le TSP a une teneur importante en zinc avec 948.92 ppm, elle est supérieure à celle obtenue par Brigden *et al* en 2002 (390 ppm), Camelo *et al* en 1997 (180.6 ppm), et Eugenia *et al* en 1995 (50 ppm), par contre, elle est inférieure au concentration enregistrée dans le rapport réalisé par WSDA et WSDE (2005) avec 1390 ppm. Le SSP lui-même a une teneur élevée en zinc, elle est de l'ordre de 311.87 ppm, cette concentration est inférieure au norme canadienne, ainsi elle est par rapport au teneur enregistrées dans le même rapport de WSDA et WSDE en 2005 (1270 ppm). Ces concentrations sont supérieures à celles obtenues par Brigden *et al* en 2002 (169 ppm). Comme pour le cuivre, l'incorporation du zinc dans les sols agricoles ne pose pas problème, les deux sont des micronutriments nécessaires pour la croissance des plantes.

Le Plomb est un métal lourd non essentiel, il est 20 fois moins toxique que le cadmium, son abondance dans la croûte terrestre est estimée par Sauerbeck, 1992 par 16 ppm. Dans notre étude, le plomb est identifié dans tous les échantillons d'engrais avec des concentrations différentes. Les différences de concentrations du plomb des différentes classes d'engrais ne sont pas significatives ($F = 6,04155844$; $P = 0.001545165$), tous les engrais d'études ont des teneurs en plomb inférieures aux normes canadiennes avec 500 ppm, et celles chinoises avec 100 ppm. La valeur la plus élevée a été enregistrée dans l'engrais E11 (20.20.20) provenant de Tabuk avec une valeur de 60.32 ppm. L'engrais E9 (8.10.22) contient aussi une concentration élevée, elle est de l'ordre de 54.26 ppm qui peut provenir de la matière organique que contient l'engrais. Les engrais azotés sont les moins chargé en plomb, comme avec tous les autres éléments précédent, l'urée contient 5.24 ppm, cette valeur est supérieure à celle obtenue par WSDA et WSDE, 2003 (0.1 ppm), aussi par Otéro *et al*, 2005 (3 ppm), mais elle est similaire à la concentration du plomb enregistrée dans un rapport de WSDA et WSDE en 1999 qui est égale à 5 ppm. Le plomb est présent dans les fertilisants phosphatés, sa concentration dans le SSP est plus élevée que celle dans le TSP, cela est en conformité avec l'étude sur les métaux lourds et le fluore dans les engrais minéraux (cahier de l'environnement, 1990) qui a enregistré une concentration de 110 ppm pour le SSP et 3.5 ppm dans le TSP. Camelo *et al*, 1997 rapportent aussi que les engrais phosphatés sont les plus chargés en plomb, cela peut être lié à la capacité des apatites à immobiliser le plomb d'une part, ou fort probablement, au processus de fabrication. La corrélation entre la teneur en plomb et le taux de phosphate est faible relativement ($r^2 = 0.3764$) (annexe 3). (Taylor et

Perciva, dans leur étude sur le cadmium dans le sol ont montré que la corrélation entre la teneur en plomb et la teneur en phosphate est représentée par ($r^2 = 0.538$) pour le plomb, ($r^2 = 0.978$) pour le cadmium, le Zn ($r^2 = 0.962$) et le Cr ($r^2 = 0.712$).

Les contaminations éventuelles ainsi que les interférences survenant lors de la détection des éléments traces métalliques représentent une source de contamination secondaire non négligeable (Alfassi and wal, 1992). L'obtention de résultats fiables passe par l'élimination ou au moins la réduction de ces erreurs systématiques. Selon Pinta en 1970, l'utilisation des différents réactifs constitue la principale source de contamination. L'eau est le premier de ces réactifs. Les acides et les solvants renferment des impuretés souvent importantes, pouvant aller jusqu'à plusieurs ppm. On peut trouver à titre d'exemple dans l'acide nitrique les éléments suivants (Cd (1 ppm), Cr (2 ppm), Zn (5 ppm)). Il est donc nécessaire d'utiliser des réactifs de haute pureté afin de se débarrasser de l'existence d'éléments qui pourraient fausser les résultats de l'analyse.

Le risque de contamination en provenance du matériel utilisé, beaucoup plus important dans l'étape de mise en solution et de filtration est essentiellement du à l'adsorption d'éléments qui peuvent être relargués dans certains conditions lors de manipulations précédentes, traitements nécessitant des temps de contact prolongés, de hautes températures...etc. L'environnement, en l'occurrence de laboratoire où est effectuée l'analyse, constitue lui aussi une source de contamination. La présence d'éléments sous forme de gaz ou d'aérosols peut engendrer des erreurs et certaines analyses nécessitent donc un travail sous hotte hors-poussière.

Après ce large tour d'horizon sur le rôle des réactifs, du matériel et de l'environnement dans la contamination de l'analyse des traces, il convient de ne pas sous-estimer l'influence du personnel du laboratoire qui a sa part de responsabilité. Les doigts de l'analyste, le port de bijoux, montres, ou l'utilisation de cosmétiques constituent un potentiel d'erreurs à ne pas négliger (Pinta, 19970).

Outre son rôle pivot dans la synthèse d'ATP, la mitochondrie est considérée comme la principale source des espèces réactives de l'oxygène (anion superoxyde, radical hydroxyle, peroxyde d'hydrogène, oxyde nitrique) (Pastre, 2005). La chaîne respiratoire mitochondriale produit en permanence et de façon constitutive ces entités qui sont potentiellement toxiques

pour l'intégrité cellulaire, leur réactivité a des conséquences toxique pour l'organisme car elles peuvent inactiver les protéines, induire des cassures au sein de l'ADN et initier les processus de la peroxydation lipidique (Droge, 2002 ; Bokov, 2004 ; Pincemail, 2004). C'est pourquoi aujourd'hui, le stress oxydatif mitochondrial est de plus en plus impliqué pour expliquer les dégâts cellulaires dans tout un arsenal de maladies (Favier, 1997).

Plusieurs agents endogènes ou exogènes peuvent rompre le précaire équilibre de la balance antioxydant-prooxydant. Les métaux lourds ainsi que les radionucléides constituent des facteurs exogènes type conduisant à ce déséquilibre. Lors d'une contamination par les métaux lourds, il se crée un déséquilibre entre la génération de ROS et la production d'antioxydants (Stohs and Bagchi, 1995 ; Malvy *et al*, 1998 ; Wang *et al*, 2008). Dans notre étude, on a choisi deux engrais (TSP, SSP) qui ont des teneurs importantes en métaux lourds et plus particulièrement le cadmium, sur lequel on se réfère beaucoup plus pour discuter nos résultats. Un autre engrais qui appartient à la classe la plus faible en matière de concentration des métaux lourds, c'est l'engrais azoté urée 46 %.

La toxicité cellulaire des radicaux libres se manifeste par la survenue progressive de processus lésionnels sur différents éléments constitutifs de la cellule pouvant conduire à la mort cellulaire (Brunet, 1999 ; DeMoffarts *et al*, 2005). Les radicaux libres sont également responsables de lésions secondaires dues au caractère cytotoxique et mutagène des produits libérés notamment lors de la peroxydation des lipides membranaires (Aurousseau, 2002).

La peroxydation lipidique s'avère toujours néfaste, elle a pour conséquence de perturber le métabolisme des acides gras, d'altérer la perméabilité membranaire pouvant même provoquer sa désintégration (Kuhn and Bochert, 2002). Elle exerce par ailleurs une toxicité propre liée aux aldéhydes issus de la dégradation des formes lipoperoxydées instables. Le plus important quantitativement est le dialdéhyde malonique (**MDA**) qui a été très étudié comme marqueur de la peroxydation lipidique. (Requena *et al*, 1996 ; Jannuel, 2003 ; Servais, 2004).

Dans notre étude effectuée *in vitro*, nous avons trouvé que les engrais chimiques phosphatés (TSP, SSP) augmentent significativement le taux du MDA mitochondrial, par contre, la peroxydation lipidique induite par l'urée 46% n'est guère significative. Cette augmentation des taux du MDA est peut être expliquée par la présence des métaux lourds

dans les engrais en tant qu'agent important dans l'induction du stress oxydatif (Joris, 2005). Les principaux mécanismes par lesquels les métaux peuvent induire des dégâts oxydatives ont été illustrés dans la partie bibliographique. On outre, une large liste des publications dans cet axe de recherche a été mise en évidence.

Ils est largement admit que les métaux lourds représentent l'un des facteurs environnementaux les plus importants dans l'induction du stress oxydant (Fowler, 1998 ; Waisberg, 2003 ; Valko *et al*, 2006). L'exposition au cadmium peut avoir des dommages oxydatives importantes en produisant indirectement des ROS responsables aux effets toxiques de ce métal (Amorso *et al*, 1989 ; Bagchi *et al*, 1996 ; Mitsuo *et al*, 2004). L'altération des lipides membranaires est pratiquement interprétée par l'augmentation du taux de MDA qui est une conséquence de la diminution dans l'activité enzymatique des antioxydants enzymatiques (SOD et CAT) (Hussain *et al*, 1987 ; Shukla *et al*, 1989). Cependant, certains d'autres ont rapporté que les taux élevés du MDA ont été trouvés chez les rats exposés au cadmium, où on enregistre en effet une augmentation de l'activité enzymatique de la superoxyde dismutase (SOD) et une diminution significative de l'activité de la catalase (Stajn *et al*, 1997 ; Zikic *et al*, 1998), ce qui est en forte corrélation avec nos résultats. L'étude de Casalino et ses collaborateurs en 2002 montre que l'augmentation du taux de MDA mitochondrial correspond par fois à l'augmentation de l'activité des enzymes antioxydantes, et par d'autres fois a sa diminution. On suppose donc que les facteurs responsables du processus de la peroxydation lipidique dans le foie et les reins sont probablement indépendant de l'activité des enzymes antioxydantes, comme il est montré par certains auteurs (Hussain *et al*, 1987 ; Strubelt *et al*, 1996 ; Manca *et al*, 1994 ; Nigam *et al*, 1999). L'augmentation du taux de MDA donc est probablement due à l'activité des facteurs de défense cellulaire envers la contamination métallique. Plusieurs agents protecteurs non enzymatiques tels que le glutathion et les métallothionéines jouent un rôle cruciale dans les processus de détoxification. Après exposition aux métaux lourds, une inhibition de l'activité de ces agents peut avoir lieu par déplacement du zinc des métallothionéines avec le cadmium (Joris, 2005 ; Muller, 1986 ; Kofod *et al*, 1991 ; Wang *et al*, 2008).

Plusieurs auteurs ont travaillé sur l'activité des enzymes antioxydantes lors d'une contamination par le cadmium, mais aucune "règle" quant à l'action du cadmium sur l'activité de ces enzymes ne peut vraiment être dégagée. Une exposition au cadmium s'accompagne d'une augmentation de l'activité du superoxyde dismutase chez les mollusques soumis à une

exposition polymétallique, pour laquelle une augmentation de l'activité de la catalase n'est pas observée (Regoli *et al*, 1998). A l'invers, des études menées sur des rats soumis à une exposition métallique réalisée par Hussain et ses collaborateurs en 1987 et Stajn et ses collaborateurs en 1997, proposent une diminution de la catalase et du superoxyde dismutase simultanément. Cela peut être attribué à l'intervention du cadmium en déplaçant le zinc de la SOD (Muller, 1986 ; Bauer *et al*, 1980). Ainsi, le cadmium peut probablement modifier la structure protéique par interaction avec l'enzyme, en altérant son activité. Le même mécanisme par lequel le cadmium provoque l'endommagement de p53 (protéine intervenant dans le contrôle du cycle cellulaire) (Meplan *et al*, 1999).

La catalase est une protéine tétramère à cofacteur fer. La réaction catalysée par cette enzyme est une dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène moléculaire (Clause, 2001). Le N du groupement imidazole de l'histidine (His-74) est essentiel pour son activité catalytique, via sa participation avec d'autres résidus. Le N facilite la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le cadmium au pH physiologique peut interagir avec le N en diminuant l'activité enzymatique de la catalase (Fita *et al*, 1985 ; Murthy, 1981).

Les éléments radioactifs contenant dans les phosphates naturels utilisés comme matière de base dans la fabrication des engrais chimiques sont très toxiques. Leur présence dans les engrais phosphatés en particulier peut les intégrer parmi les substances dangereuses pour l'environnement et la santé humaine. Une étude de Santos et ses collaborateurs menée sur la toxicité des engrais phosphatés via le contact dermique direct a montré que ces formulations peuvent contribuer dans l'induction d'un cancer de la peau chez les travailleurs quotidiennement exposés aux fertilisants phosphatés. Cela peut avoir lien avec la surproduction des ROS par les substances radioactives.

L'ensemble de nos résultats nous a permis de caractériser les fertilisants chimiques comme source non négligeable de métaux lourds dans l'environnement. Le caractère de rémanence et de persistance de ces éléments leur confert une forte toxicité à tous égards. Par ailleurs, l'exposition aux métaux lourds via l'utilisation des fertilisants représente tout un scénario, l'ingestion accidentelle du sol, auquel les enfants sont particulièrement les plus vulnérables, le contact dermique ainsi que l'ingestion des aliments et de l'eau sont autant de situations d'un tel scénario. Néanmoins, le risque d'exposition aux fertilisants minéraux ne se limite pas au problème de métaux lourds, il s'étend vers d'autres substances à profil toxique

qui entrent en synergie éventuelle en accentuent le risque sur la santé ainsi environnementale qu'humaine.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'impact de la pollution sur les écosystèmes et la santé humaine est une question mondiale urgente. Parmi les polluants toxiques d'origine naturelle ou anthropique, les métaux lourds posent un sérieux problème environnemental. Le rôle des pratiques agricoles dans la contamination des sols et des eaux doit être pris en compte : cela concerne une grande partie du territoire, et constitue la première étape vers la contamination de la chaîne alimentaire et peut donc engendrer des problèmes de santé publique. Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. Dans ces apports, les engrais minéraux ne sont qu'une source de risques parmi d'autres. La présence des métaux dans les engrais minéraux provient du processus de fabrication de ces derniers en utilisant les gisements minéraux riches en métaux lourds comme matières premières. Faire des études de prédiction des conséquences d'un stress environnemental constituent des objectifs essentiels. Une solution probable à ce problème réside premièrement dans l'identification des polluants et la caractérisation de leurs sources, et en deuxième lieu dans la détection de modifications au niveau moléculaire et cellulaire qui précèdent les effets directement observable sur une population.

L'originalité de cette étude était donc d'évaluer le risque de contamination environnementale par les métaux lourds susceptibles d'être présent dans les fertilisants agricoles. Six métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn) ont été identifiés et dosés. Les résultats ont montré clairement que:

- ❖ La différence de solubilité entre les fertilisants étudiés implique une composition considérablement différente de métaux lourds dans les fertilisants.
- ❖ Les fertilisants composés solubles à 100 % utilisés en fertigation ou en application foliaire (NPK AF), ainsi que les fertilisants simples azotés ont les plus faibles concentrations de métaux lourds. Par contre, les fertilisants moins solubles, utilisés comme engrais de fond et ceux phosphatés contiennent les teneurs les plus élevées en métaux.
- ❖ Pour cette raison –différence de solubilité implique une différence de concentration de métaux lourds-, il est possible donc de manufacturer les fertilisants avec des basses teneurs en métaux lourds.

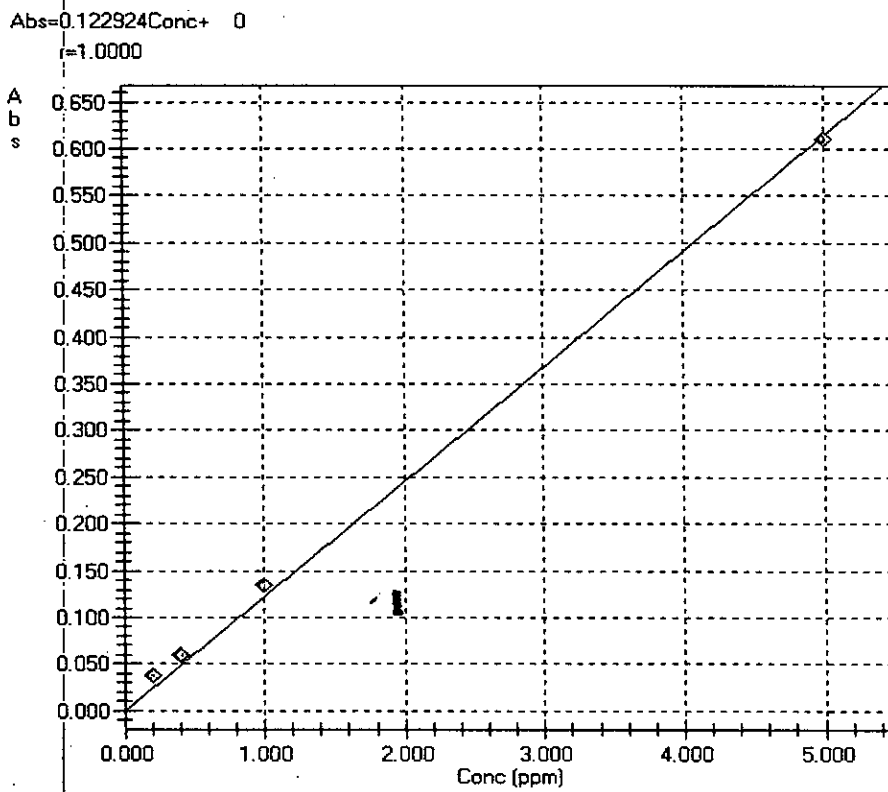
- ❖ Dans les engrais phosphatés, ce sont le cadmium, le chrome et le zinc qui se manifestent le plus fortement. Le TSP spécialement représente l'engrais le plus chargé en cadmium, métal très toxique, leur concentration dans certains fertilisants est positivement corrélée avec la teneur en phosphate dans ces derniers. Ce n'est pas toujours le cas, d'autres fertilisants inorganiques ont des hautes teneurs en phosphate, mais leur charge en cadmium est réduite relativement, ce qui nous laisse penser à deux principales raisons, soit l'origine des roches phosphatées utilisées, soit le processus de fabrication.
- ❖ Certains fertilisants analysés, précisément les phosphatés, ont des concentrations en cadmium qui dépassent les concentrations maximales fixées dans certains pays européens. Ainsi, d'autres éléments comme le chrome, sont présents avec des concentrations de 10 à 50 fois plus élevées que celles du cadmium.
- ❖ Le cuivre, le zinc et le manganèse sont importants comme oligoéléments, ils ne soulèvent pas de problèmes particuliers pour l'environnement pour autant que l'utilisation des engrais minéraux respecte les besoins des plantes.

Après cette étude préliminaire, nous pouvons recommander une analyse périodique des engrais avant leur mise sur le marché. Il conviendra aussi d'étaler l'étude à un nombre plus élevé des métaux lourds, et d'inclure dans le contrôle certaines substances réputées toxiques tel que le fluore et les radionucléides. Ainsi, il est maintenant possible d'effectuer une estimation des apports des métaux lourds dans le sol liés à l'épandage d'engrais minéraux et de suivre les sols agricoles en caractérisant les différents paramètres physicochimiques responsables de l'accumulation des métaux lourds dans le sol et donc leur libération dans les eaux souterraines. Il faut insister aussi sur la réalisation des mesures techniques visant à diminuer particulièrement la teneur en cadmium des engrais minéraux. Une évaluation du risque d'une exposition (ingestion, inhalation, contact dermique...etc.) poste application aux métaux lourds via les fertilisants sur la santé humaine semble indispensable après les résultats obtenus lors l'étude toxicologique sur le stress oxydant.

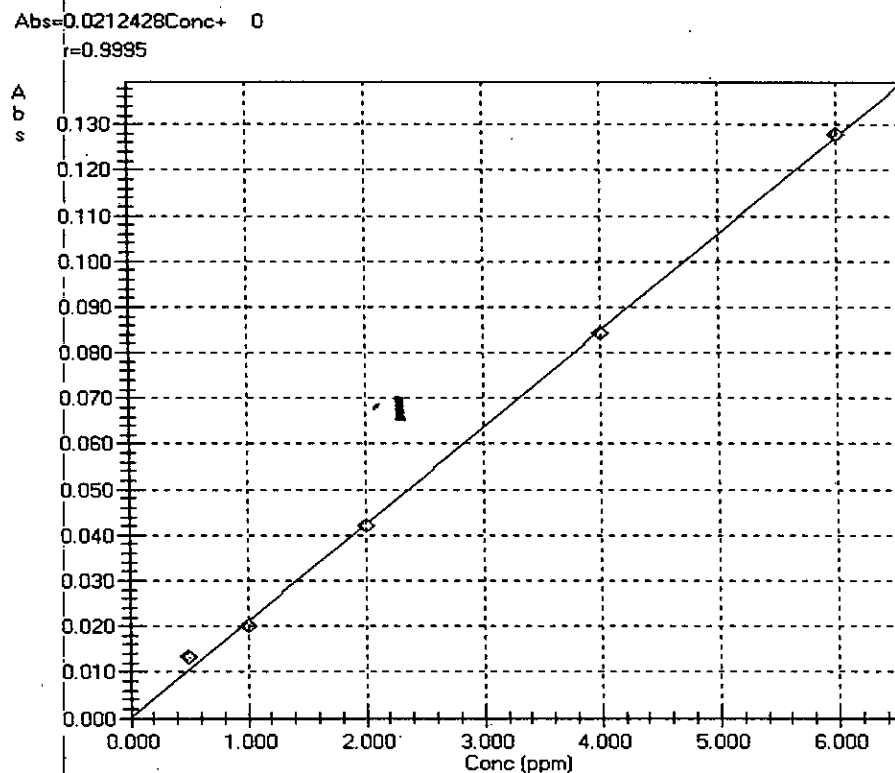
ANNEXES

Annexe 01 : Courbes d'étalonnage des éléments traces métalliques étudiés

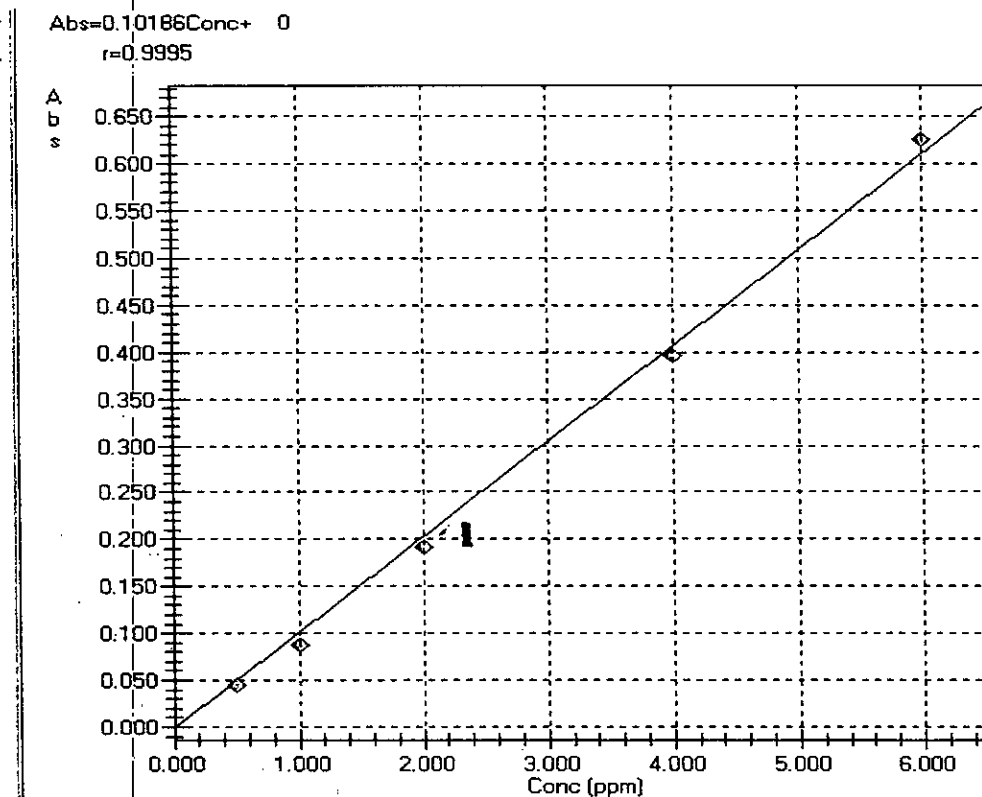
1)- Courbe d'étalonnage du cadmium



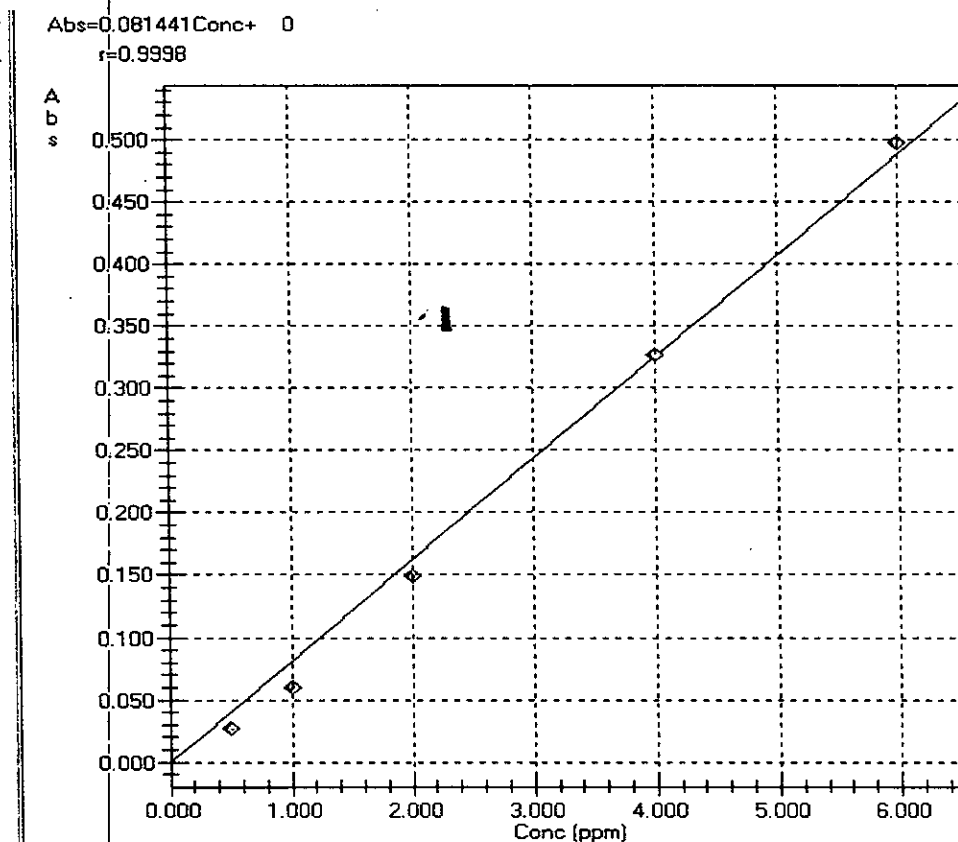
2)- Courbe d'étalonnage du chrome



3)- Courbe d'étalonnage du cuivre

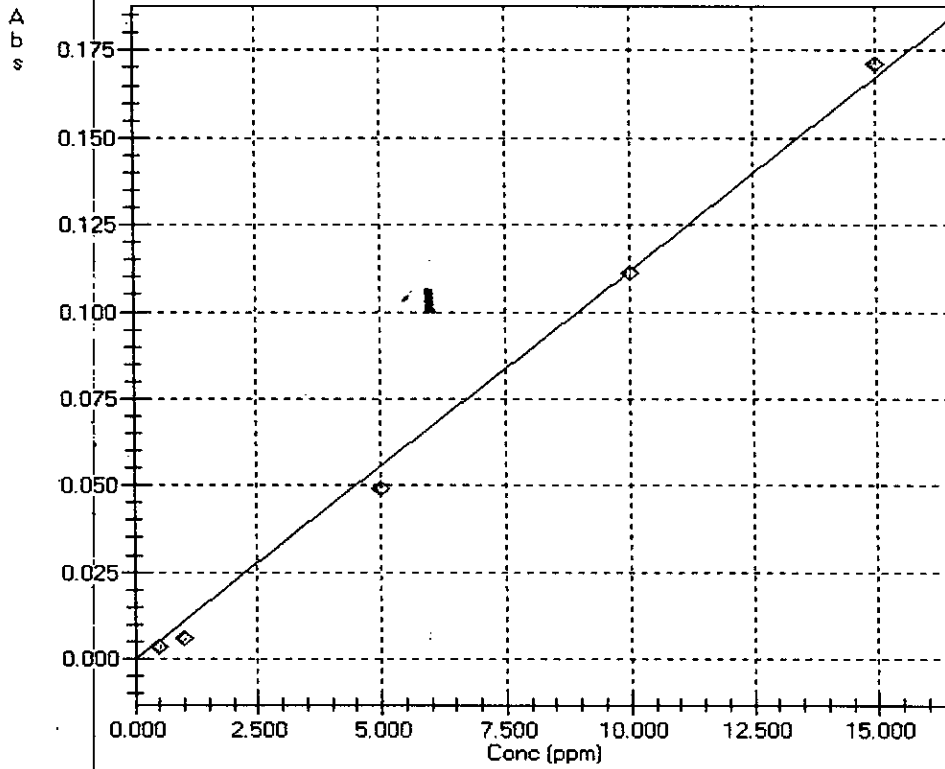


4)- Courbe d'étalonnage du manganèse



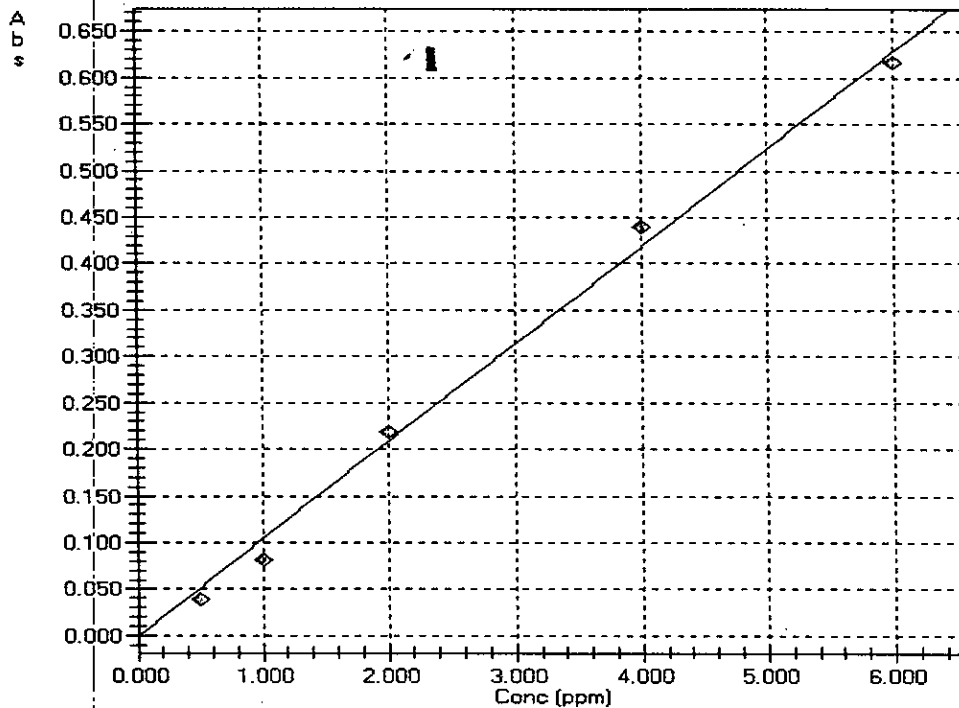
5)- Courbe d'étalonnage du plomb

Abs=0.0111872Conc+ 0
r=0.9993



6)- Courbe d'étalonnage du zinc

Abs=0.104761Conc+ 0
r=0.9976



Annexe 02 : Résultats de l'analyse de la variance (L'ANOVA)
--

1)- Rapport détaillé 01: Cadmium

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	1,45	0,24166667	0,00689667
Colonne 2	6	241,64	40,27333333	269,495547
Colonne 3	15	212,81	14,18733333	115,299807
Colonne 4	24	56,11	2,33791667	6,29993025

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	7742,106377	3	2580,702126	39,04354961	8,17372E-	2,802355188
A l'intérieur des groupes	3106,607906	47	66,09804055		13	
Total	10848,71428	50				

2)- Rapport détaillé 02: Chrome

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	57,52	9,586666667	21,42558667
Colonne 2	6	4069,33	678,2216667	545,4602567
Colonne 3	15	4487,64	299,1760000	37666,15396
Colonne 4	24	672,99	28,04125000	4848,324909

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2107422,896	3	702474,2986	42,59881041	4,52454E-	2,816465827
A l'intérieur des groupes	725580,5701	44	16490,4675		13	
Total	2833003,466	47				

3)- Rapport détaillé 03: Cuivre

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	28	4,66666667	1,81942667
Colonne 2	6	204,74	34,12333333	232,618787
Colonne 3	15	772,6	42,92222222	2433,66285
Colonne 4	24	1599,01	88,8338889	3356,22011

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	41020,08594	3	13673,36198	6,040428821	0,001546931	2,816465827
A l'intérieur des groupes	99600,20141	44	2263,640941			
Total	140620,2873	47				

4)- Rapport détaillé 04 : Manganèse

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	63,11	10,51833333	42,2280967
Colonne 2	6	188,06	31,34333333	80,0229067
Colonne 3	15	980,72	54,48444444	2218,49674
Colonne 4	24	4245,53	235,862778	22938,9253

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	436310,3506	3	145436,7835	14,94141092	7,58072E-07	2,816465827
A l'intérieur des groupes	428287,4294	44	9733,805214			
Total	864597,78	47				

5)- Rapport détaillé 05 : Plomb

Groupes	Nombre			
	d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	18,82	3,136666667	5,420106667
Colonne 2	6	173,29	28,88166667	268,1502567
Colonne 3	15	475,04	20,39111111	613,135681
Colonne 4	24	137,26	7,625555556	44,21836732

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
						F
Entre Groupes	5166,714759	3	1722,238253	6,041558214	0,001545165	2,816465827
A l'intérieur des groupes	12542,87064	44	285,0652418			
Total	17709,5854	47				

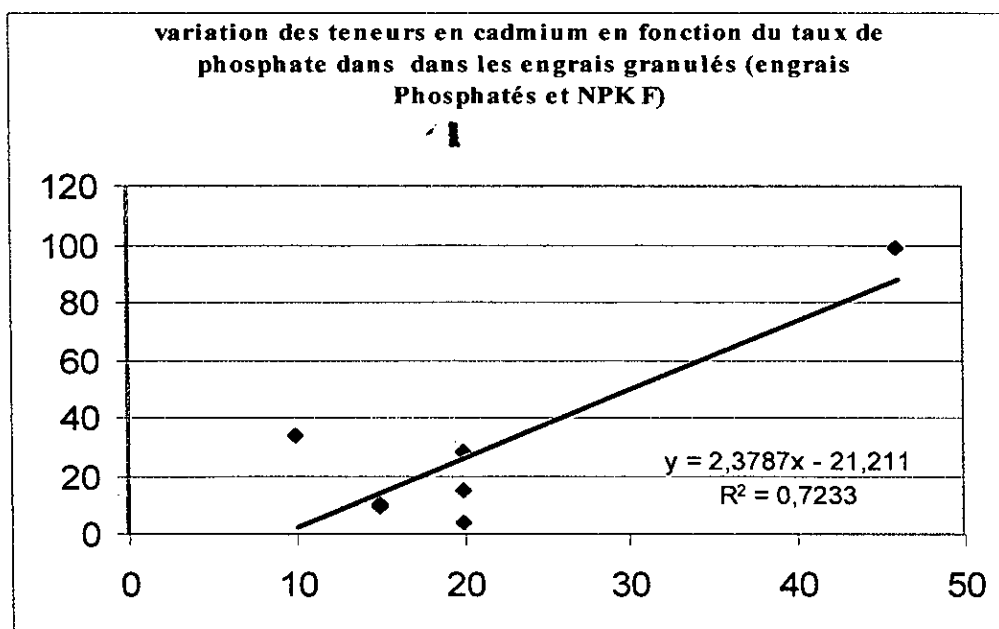
6)- Rapport détaillé 06 : Zinc

Groupes	Nombre			
	d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	6	988,46	164,743333	966,598747
Colonne 2	6	3782,48	630,413333	121785,039
Colonne 3	15	9280,17	515,565	82474,2786
Colonne 4	24	7804,58	433,587778	66921,1727

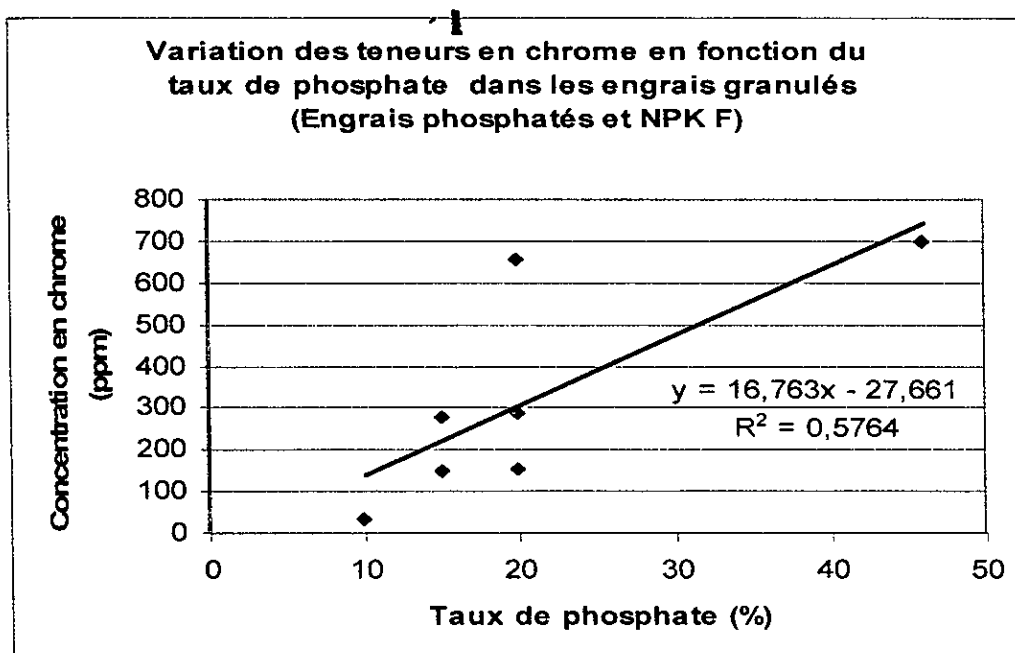
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
						F
Entre Groupes	764386,336	3	254795,445	3,55511896	0,02173508	2,81646583
A l'intérieur des groupes	3153480,86	44	71670,0196			
Total	3917867,2	47				

Annexe 03: Corrélations entre la teneur en métaux lourds et le taux de phosphate dans les engrais granulés (Engrais phosphatés et NPK F)

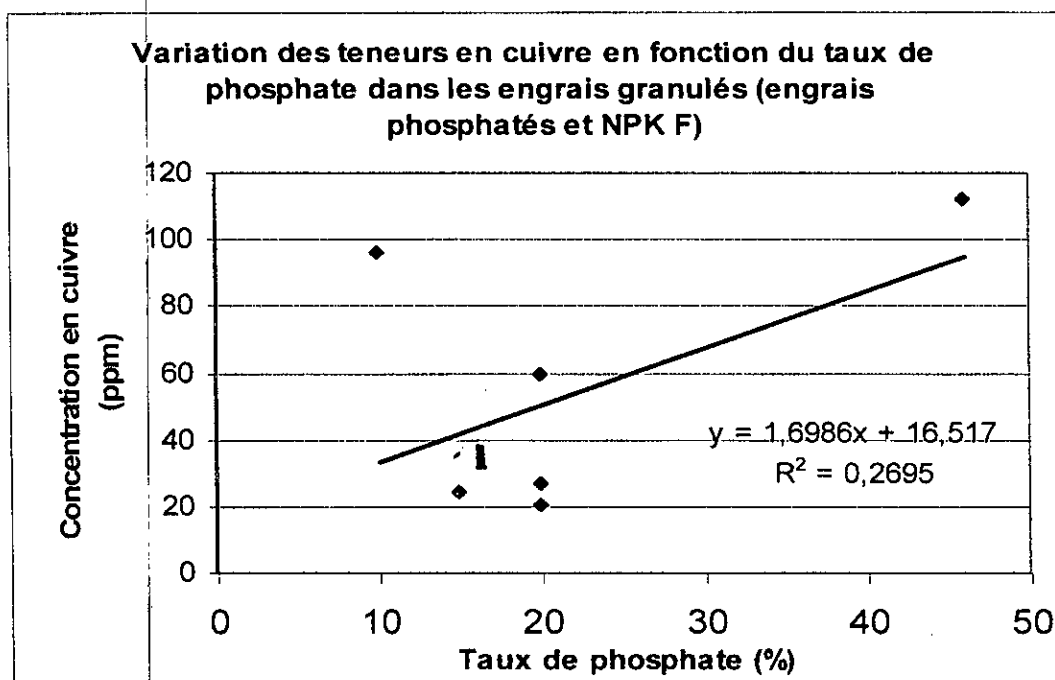
1)- Corrélation entre la teneur en cadmium et le taux de phosphate



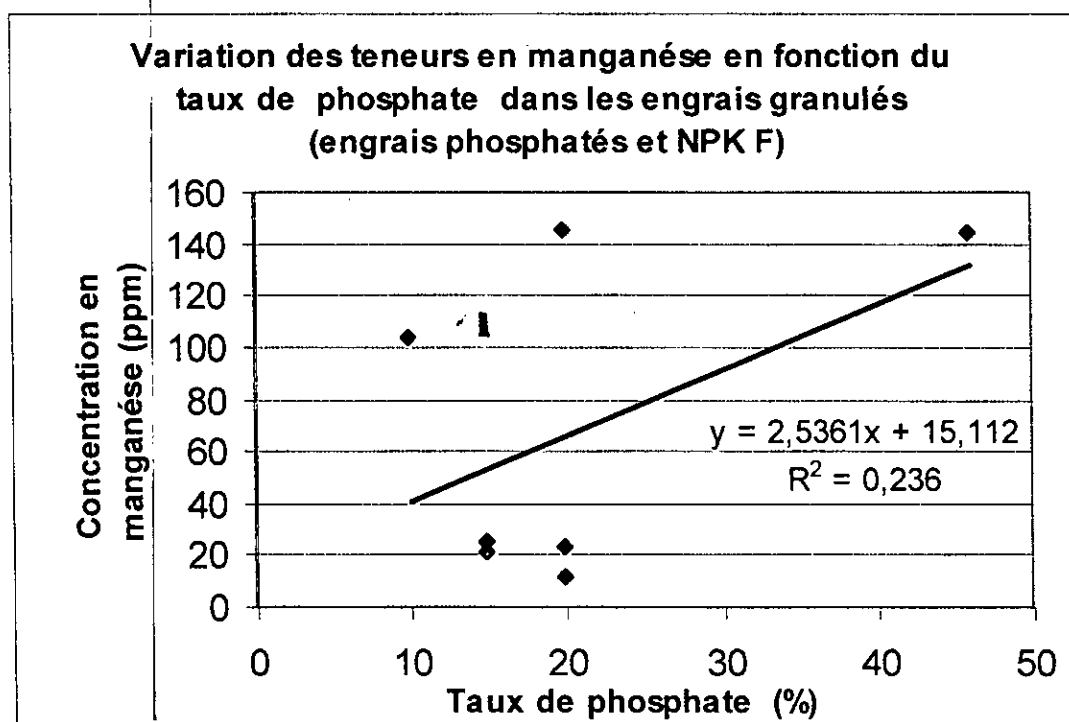
2)- Corrélation entre la teneur en chrome et le taux de phosphate



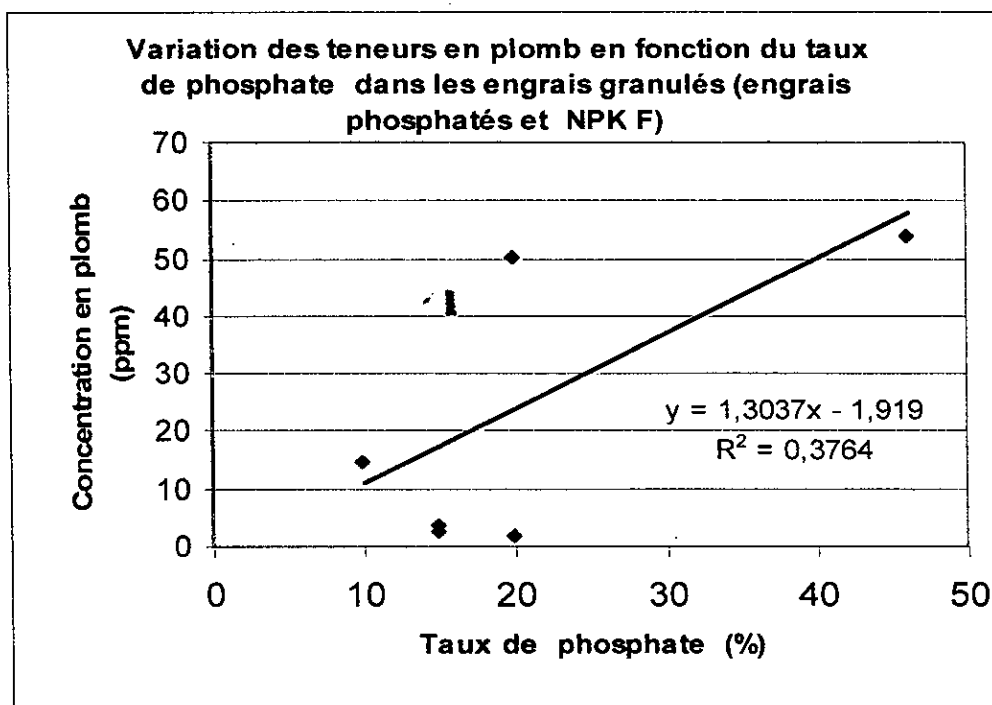
3)- Corrélation entre la teneur en cuivre et le taux de phosphate



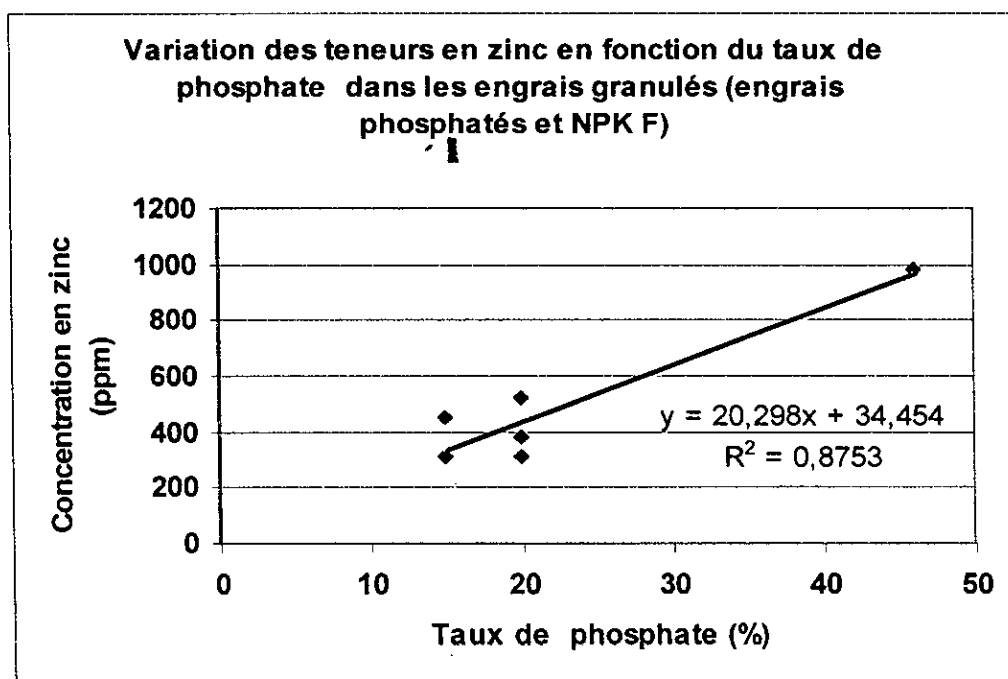
4)- Corrélation entre la teneur en manganèse et le taux de phosphate



5)- Corrélation entre la teneur en plomb et le taux de phosphate



6)- Corrélation entre la teneur en zinc et le taux de phosphate



Annexe 04: Préparation des solutions

Tampon TS: QSP 500 ml

Sucrose	42.8g
Tris.....	0.6 g
pH 7.2 à 4 °C	

Tampon TSE : QSP 500 ml

Sucrose	42.8g
Tris.....	0.60g
EGTA	0.19g
pH à 7.2 à 4 °C	

Solution hypotonique : QSP 100 ml

KH ₂ PO ₄	0.49g
Mgcl ₂	0.047g
pH 7.2	

Composition du milieu réactionnel pour le dosage de l'activité enzymatique de la SOD**QSP 10 ml du tampon phosphate NaH₂PO₄, pH 7.8.**

Cyanide de sodium 10 ⁻²	1ml
Solution du NBT 1.76 × 10 ⁻⁴	0.1ml
EDTA 66 × 10 ⁻³	1ml
Riboflavine 2 × 10 ⁻⁶ M	0.1ml

1

1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1

A

1. **Abdel-Haleem, S.A., Sroor, A., El-Bahi, S.M., Zohny, E. (2001).** Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis *App. Radiat. Isot.* **55**:569-573.
2. **Ablain, F. (2002).** Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse de doctorat, université de Prentes I, 148p.
3. **Afonso, V., Champy, R., Mitrovic, D., Collin, P., Lomri, A. (2007).** Radicaux libres dérivés de l'oxygène et superoxydes dismutases : rôle dans les maladies rhumatismales. *Revue du Rhumatisme.* **74** : 636-643.
4. **Alam, M.N., Chowdhury, M.I., Kamal, M., Ghose, S., Hamida, B., Chakraborty, D. (1997).** Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Appl. Radiat. Isot.* **48**:1165-1168.
5. **Alfassi, Z.B., Wai, C.M. (1992).** Techniques de préconcentration pour les éléments traces. CRC press, 461p.
6. **Alloway, B.J. (1990).** Cadmium, In: Alloway, B.J. Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp: 100-124.
7. **Al-Shawi, A.W., Dahl, R. (1999).** The determination of cadmium and six other heavy metals in nitrate/phosphate fertilizer solution by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta.* **319**:35-42.
8. **Amir, S. (2005).** Contribution à la valorisation de boues de station d'épuration par compostage: Devenir des polluants métalliques et organiques et bilan chimique du compost. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 312p.
9. **Amoroso, M.A., Witz, G., Goldstein, B.D. (1982).** Enhancement of rat and human phagocyte superoxide anion radical production by cadmium in vitro. *Toxicol. Lett.* **10**: 133-138.
10. **Association Internationale de l'industrie des engrais (IFA), Organisation des Nations Unies Pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Institut Mondial du Phosphate (IMPHOS). (2003).** Les engrais et leurs applications. Précis à l'usage des agents de vulgarisation agricole, 4^{ème} édition. Rabat.
11. **Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (1980).** Official Methods of Analysis, Minor Nutrients by Atomic Absorption Spectrophotometry -Official Final Action, Washington, D.C.

12. **Audry, S. (2003).** Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropique Lbt-Garonne-Gironde. Thèse de doctorat, université Bordeaux I, 413p.
13. **Aurousseau, B. (2002).** Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage : Conséquences sur la reproduction, la physiologie et la qualité de leurs produits. *INRA Prod .15:* 67-82.

B

14. **Bachik, A.T., Bidin, A. (1992).** Phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia. Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science, pp: 73-89.
15. **Bagchi, D., Bagchi, M., Hassoun, E.A., Stohs, S.J. (1996).** Cadmium-induced excretion of urinary lipid metabolites, DNA damage, glutathione depletion, and hepatic lipid peroxidation in Sprague-Dawley rats. *Biol. Trace. Elem. Res.* **52:** 143-154.
16. **Baraud, F., Leleyter, L. (2006).** Influence de fertilisants NPK sur la spéciation minéralogique et la biodisponibilité des métaux dans les sols. Deuxième colloque national de la recherche en IUT. Brest, 1-2 Juin 2006.
17. **Barbaste, M. (2004).** Comparaison de méthodes d'analyse des ETM et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sur les sols et les végétaux, CERTU, Lyon.
18. **Bauer, R., Demeter, I., Hasemann, V., Johansen, J.T. (1980).** Structural properties of zinc site in Cu,Zn-superoxide dismutase; perturbed angular correlation of gamma ray spectroscopy on the Cu, 111Cd-superoxyde derivative. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **94:** 1296-1302.
19. **Beauchamp, C., Fridovich, I. (1971).** Assay of superoxide dismutase. *Anal Biochem.* **44:** 276-287.
20. **Bell, W.M. (2001).** Fertilizer methods: FM-902, Trace metals analysis. AOAC 16th Edition, Method 965.09.
21. **Bertain, G., Averbek, D. (2006).** Cadmium cellular effects modifications of biomolécules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences. *Biochimie.* **88:** 1549-1559.
22. **Bliedert, C., Perraud, R. (2001).** Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. De Boeck université, Paris.
23. **Bliedert, C., Perraud, R. (2003).** Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sol, déchets. De Boeck université, Paris.

24. Bokov, A., Chandhuri, A., Richardson, A. (2004). The role oxidative damage and stress in aging. *Mechanisms of aging and development*. 125: 811-826.
25. Bonnefont-Rousselot, D., Thérond, P., Delattre, J. (2003). Radicaux libres et antioxydants. In Delattre, J., Durant, G., Jardillier, J.C. Biochimie pathologique: aspects moléculaires et cellulaires, pp:59-81. Edition: Medecine-Sciences, Flammarion. Paris.
26. Bourg, A.C.M. (1988). Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation, and Mobilization. In: Salmons, W., Forstner, U. Chemistry and Biology of Solid Waste, Springer-Verlag, pp: 3-30.
27. Bourrelier, P.H., Berthelin, J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces ; les risques et leur gestion. *CR. Acc. Sci.* 42. Edition: Lavoisier, Paris.
28. Brange, J., Langkjoer L. (1993). Insulin structure and stability. *Pharm. Biotechnol.* 5: 315-350.
29. Brigden, K., Striger, R., Santillo, D. (2002). Heavy metals and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by the Lebanese Chemical Company. Greenpeace Research Laboratories. Technical Note 13/2002: 2-12.
30. Brown, M., Lester J. (1979). Metal removal in activated sludge: Role of bacterial extracellular polymer. *Water Resear. Ch.* 13: 817-837.
31. Brunet, S. (1999). Vue sur les mécanismes de contrôle du cholestérol hépatique suite au stress peroxydatif induit par le fer. Thèse de doctorat, université de Montréal, 155p.

C

32. Camelo, G.L.L., Ratto de Miguez, S., Marban, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of the Total Environment*. 204: 245-250.
33. Carlsen, C.U., Moller, JKS, Skibsted L.H. (2005). Heme-iron in lipid oxidation. *Coord. Chem. Rev.* 249: 485-498.
34. Casalino, E., Calzaretto, G., Sblano, C., Landriscina, C. (2002). Molecular inhibitory mechanisms of antioxidant enzymes in rat liver and kidney by cadmium. *Toxicology*. 173: 37-50.
35. Centre d'Appui pour le Recyclage des Agents Techniques CARAT. (1992). Fertilisation.

36. **Chaubaud, M. (2007).** Utilisation des antioxydants en hépatologie chez les carnivores domestiques. Thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon (Médecine Pharmacie, 119p.
37. **Chassin, P., Baiz, D., Cambier P., Sterekman T. (1996).** Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. Forum " le sol, un patrimoine menacé!", Paris.
38. **Chatain, V. (2004).** Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 187p.
39. **Chien, S.H. (1995).** Chemical, mineralogical, and solubility characteristics of phosphate rock for direct application. Institute of Fundamental Studies and Muscle Shoals, USA, IFDC.
40. **Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C., Petit, F. (2004).** La contamination métallique, pp:45-63.
41. **Chocat, B. (1997).** Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. Edition Lavoisier, Paris, 1124p.
42. **Chort, S.A., Lowson, R.T., Elis, J., Price, D. (1989).** Thorium uranium disequilibrium dating of late quaternary ferruginous concretions and rinds. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 53:1379-1389.
43. **Chouteau, C. (2004).** Développement d'un biocapteur conductimétrique bio-enzymatique à cellules algales. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 179p.
44. **Claiborne, A. (1985).** Catalase activity. In: CRC handbook of methods for oxygen radical research. Edition Greenwald RA, CRC Press, Boca Raton, 283-284.
45. **Clause, F. (2001).** Radicaux libres et molécules à activité antioxydante. Thèse de doctorat, Faculté de médecine, Créteil.
46. **Coleman, J.E. (1992).** Zinc proteins: enzymes, storage proteins, transcription factors, and replication proteins. *Annu. Rev. Biochem.* 61: 897-946.
47. **Colinet, G. (2003).** Eléments traces métalliques dans les sols. Contribution à la connaissance de déterminants de leur distribution spatiale en région limoneuse belge. Thèse de doctorat, université des sciences agronomiques de Gembloux, première partie, 117p.
48. **Colville, R.N., Hutchinson, F.J., Warren, R.F. (2001).** The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.* 35: 1537-1565.

49. **Crosnier, J. (1999).** Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales : Influence du compartiment microbien et des altérations de dessiccation /rehumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèse de doctorat, université Claude Bernard-LyonI, 261p.
50. **Cuitat, A. (2003).** Impact de la bioturbation des sédiments sur les transferts de la biodisponibilité des métaux -Approches expérimentales. Thèse de doctorat, université BordeauxI, 199p.

D

51. **Datta, A.K., Shi X., Kasprzak, K.S. (1993).** Effect of carnosine, homocarnosine, and anserine moiety in 2-deoxyguanosine, DNA, and nucleohistone in the presence of nickel (II). *Carcinogenesis*. 17:417-422.
52. **De Moffarts, N., Kirschvink, J., Pincemail, P. (2005).** Impact physiologique et pathologique du stress oxydant chez le cheval. *Ann. Med. Vet.*, 149p.
53. **Delmas-Gadras, C. (2000).**Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier .Thèse de doctorat, université de Pau et des Pays de l'Adour, 191p.
54. **Dére, C. (2006).** Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols: Application à des luvisols pollués par 100 ans d'épandage des eaux usées brutes dans la plaine de pierrelaye. Thèse de doctorat, Institut National d'Agronomie, Paris Grignon, 103p.
55. **Deschamps, T., Benzazoua, M., Bussiére, B., Belem, T., Mbonimpa, M. (2006).** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Science de l'environnement*. 7: 1-11.
56. **Devez, A. (2004).** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (ENGREF), 239p.
57. **Dietrich, K. (1998).** Les métaux lourds et leurs effets sur la santé. Conférence, Ecole Polytechnique de Zurich.
58. **Direction des Services agricoles de la wilaya de Jijel (DSA). (2007).** Bilan de production de la compagnie agricole 2006/20. Service des statistiques.
59. **Dugué, P., Gigou, J. (2002).**La gestion de la fertilité. Mémento de l'agronome (CIRAD), pp: 601-641.

E

60. **El-Ghawi, U., Patzay, G., Vajda, N., Bodizs, D. (1999).** Analysis of selected fertilizers imported to Libya for major, minor, trace and toxic elements using ICP-OES and INAA. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*. **242**: 693-701.
61. **Emmanuelle, B. (2000).** Stress oxydant et glycation: Etude de l'albumine et des apolipoprotéines AI et B biosynthèse par l'hépatocyte humaine en culture et importance chez le diabétique. Thèse de doctorat, université de Bougone, 220p.
62. **Estevez, B. (2006).** L'importance des éléments mineurs: des carences à la toxicité. Une préoccupation en agriculture biologique. Syndicat des Producteurs de Grains Biologiques du Québec (SPGBQ), 21p.
63. **Eugenia, G.G., Vincent, A., Boluda, R. (1996).** Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, **92**: 19-25.

F

64. **FAO. (1984).** Fertilizer and plant nutrient guide. Bulletin N°9. Rome.
65. **FAO. (1998).** Guide to efficient plant nutrient management. Land and water Development Division, Rome.
66. **FAO. (1999).** Fertilizer yearbook 1998. FAO Statistics Series N°. 150. Rome.
67. **FAO. (2005).** Utilisation des engrais par culture en Algérie. Service de la gestion des terres et de la nutrition des plantes, Division de la mise en valeur des terres et des eaux, Rome.
68. **Favier, A. (1997).** Le stress oxydant: intérêt de sa mise en évidence en biologie médicale et problèmes posés par le choix d'un marqueur. *Ann. Biol. Clin.* **55**: 9-16.
69. **Favier, A. (2003).** Le stress oxydant: Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Act. Chim.* 108-115.
70. **Fernandez-Cornudet, C. (2006).** Devenir du zinc, Plomb et Cadmium issus des retombées atmosphériques dans le sol, à différentes échelles d'étude: Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de doctorat, Institut National d'Agronomie (INA), Paris Grignon, 171p.

71. **Fertilizer Industry Federation of Australia. (2003).** Chinese, Canadian, Australian and Japanese fertilizer metal standard summary.
72. **Fita, I., Rossmann, M.G. (1985).** The active center of catalase. *J. Mol. Biol.* **185**: 21–37.
73. **Formigari, A., Irato, P., Santon, A. (2007).** Zinc, antioxidant systems and métallothionéin in metal mediated apoptosis: Biochemical and cytochemical aspects. *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C*.**146**: 443-459.
74. **Fouchécourt, M.O., Beausoleil, M. (2001).** Evaluation des impacts à long terme de l'utilisation agricole de matières résiduelles fertilisantes au Québec : Mise en contexte et risques à la santé associés à l'apport de Cadmium et de dioxines/furannes. Rapport complet, Institut de Santé Publique du Québec.
75. **Fowler, B.A. (1998).** Roles of lead-binding proteins in mediating lead bioavailability. *Environ. Health Perspect.* **106**: 1585–1587.

G

76. **Geffard, O. (2001).** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Evaluation chimique et biologique: Biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de doctorat, université Bordeaux I, 351p.
77. **Gil, A. S., Kulay, L.A. (2005).** Environmental performance comparison of wet and thermal routes for phosphate fertilizer production using LCA - A Brazilian experience. *Journal of Cleaner production*.**13**: 1321-1325.
78. **Gossart, P. (2001).** Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds: Etude structurale et analytique de molécules modèles .Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille, 134p.
79. **Grange, L. (2007).** Physiopathologie de l'arthrose: Rôle de la NADPH oxydase NOX4 dans l'expression de la collagénase, MMP-1. Thèse de doctorat, université Joseph Fourier-GrenobleI, 164p.
80. **Gremoin, F. (2003).** Analysis of microbial community structures and functions in heavy metal contaminated soils using molecular methods. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne.
81. **Gros, R. (2002).** Fonctionnement et qualité des sols soumis à des perturbations physiques et chimiques d'origine anthropique:réponses du sol, de la flore et de la microflore bactérienne tellurique. Thèse de doctorat, université de Savoie, 243p.

82. Gueye, P.M. (2007). Phénotypes majeurs de l'hépatoglobine humaine et stress oxydant induit par l'hémoglobine extra-erythrocytaire sur les globules rouges. Thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg I, 250p.

H

83. Harman, D. (1956). Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry. *Gerontology*. 11: 298-300.
84. Haton, C. (2005). Effets des rayonnements ionisants sur la structure et la fonction de la cellule endothéliale intestinale. Thèse de doctorat, université Paris VI, Pierre et Marie Curie, 167p.
85. Hayumbu, P., Haselberger, N., Mrkowicz, A., Valkovic, V. (1995). Analysis of rock phosphates by X-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 46: 1003-1005.
86. Heather, L., Lloyd, H., Ketchum, J.R. (2000). Trace metal concentration in durum wheat from application of sewage and commercial fertilizers. *Advances in Environmental Research*. 4: 347-355.
87. Hussain, T., Shukla, G.S., Chandra, S.V. (1987). Effects of cadmium on superoxide dismutase and lipid peroxidation in liver and kidney of growing rats: in vivo and in vitro studies. *Pharm. Toxicol.* 60: 355-359.
88. Hutton, M., Meeus, C. (2001). For and behalf of Environmental Resources Management, Analysis and Conclusions from Member States Assessment of the risk to Health and the Environment from Cadmium in fertilizers.

I

89. IFA. (1999). World Fertilizer Consumption Statistics Annual.
90. IFA. (2005). Fertilizer consumption statistics in Algeria from 1962-2004.
91. International Annual Fertilizers Forum. (2007). Fertilizers feed the world° 13, Sharm El-Sheikh, Egypt.
92. Iqbal, M., Som, D.S., Yasumasa, O., Masayoshi, F., Shigero, O. (2003). Dietary supplementation of curcumin enhances antioxidant and phase II metabolizing enzymes in mal mice: possible role in protection against chemical carcinogenesis and toxicity. *Pharmacology and toxicology*. 92: 33-38.

93. Iretskaya, S.N., Chien, S.H. & Menon, R.G. 1998. Effect of acidulation of high cadmium containing phosphate rocks on cadmium uptake by upland rice. *Plant. Soil.* 201:183-188.
94. Ischerwood, K.F. (2000). Mineral fertilizer use and the environment. International Fertilizer Industry Association, Paris, 51p.

J

95. Jannuel, C. (2003). Stress oxydant au niveau des plaquettes sanguines humaines dans le contexte du diabète : Etude du glutathion et de la glutathion peroxydase .Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 200p.
96. Joris, M.A. (2005). Etudes biologiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant. Thèse de doctorat, université de Bordeaux1, 216p.
97. Juste, C., Feix, I. (1995). Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Ademe.

K

98. Kaarstad, O. (1997). Fertilizers significance for cereal production and cereal yield from 1950.
99. Keeney, D. (1997). What goes aroand comes around. The nitrogen issues cycle. Third International Dahlia Greidinger Symposium on fertilization and the environment.
100. Klotz, L. Kroncke, K.D., Buchczyk, D.P., Sies H. (2003). Role of copper, zinc, selenium and tellurium in the cellular defense against oxidative and nitrosative stress. *J. Nutr.* 133: 14485-14515.
101. Knox, A.S., Kaplan, D.I., Adriano, D.C., Hinton, T.G., Wilson, M.D. (2003). Apatite and phillipsite as sequestering agents for metals and radionuclides. *Journal of Environmental Quality.* 32: 515-525.
102. Knox, A.S., Kaplan, D.I., Paller, M.H. (2006). Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *Science of the Total Environment* 357: 271-279.

103. Kofod, P., Bauer, R., Danielsen, E., Larsen, E., Bjerrum, M.J. (1991). ^{113}Cd -NMR investigation of a cadmium-substitution copper, zinc-containing superoxide dismutase from yeast. *Eur. J. Biochem.* **198**: 607-611.
104. Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (2002). Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance. Mineralogical Society of America, Washington, 739p.
105. Kongshaug, G., Bockman, O.C., Kaarstad, H., Morka H. (1992). Paper presented by the International Symposium for Chemical Climatology and Geomedical Problems, Oslo, Norway. In: Al-Shawi, A.W., Dahl, R. (1999). The determination of cadmium and six other heavy metals in nitrate/phosphate fertilizer solution by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta.* **319**: 35-42.
106. Kponbelkou, A., Tabatabai, M. (1994). Metals contents of phosphate rocks. *Commun Soil Plant Anal.* **26**: 2781-2882.
107. Kuhn, H., Borchert, A. (2002). Regulation of enzymatic lipid peroxydation: The interplay of peroxidizing and peroxide reducing enzymes. *Free. Radic. Biol. Med.* **33**: 154-172.

L

108. Lahouel, M. (2005). Interaction flavonoides mitochondrie et rôle de propolis dans la prévention de l'apoptose induite par certains médicaments anticancéreux. Thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, Alger, pp:61-80.
109. Léonard, A. (1990). Les mutagènes de l'environnement et leurs effets biologiques. Edition Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico.
110. Liao, V.H., Freedman, J.H. (1998). Cadmium regulated genes from the nematode *Caenorhabditis elegans*. Identification and cloning of new cadmium responsive genes by differential display. *Biol. Chem.* **273**: 31962-31970.
111. Liochev, S.I., Fridovich, I. (1994). The role of O_2^- in the production of OH^\bullet -in vitro and in vivo. *Free. Rad. Biol. Med.* **16**: 29-33.
112. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. (1994). Le cadmium et ses composés. Rapport d'évaluation.
113. Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A., Randall, R.J. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *Biol. Chem.* **193**: 265-275.
114. Luther, G.W., Rickard, D., Theberg, S.M., Olroyd, A. (1996). Determination of metal (bi) sulfide stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environ. Sci. Tech.* **30**: 671-679.

M

115. Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J. (1995). Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated sediments using phosphate rocks. *Environmental Science. Technology*. **29**: 1118-1126.
116. Madrid, L., Diaz-Barientos, E., Madrid, F. (2002). Distribution of heavy metals contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*. **49**: 1301-1308.
117. Malavolta, E. (1994). Fertilisantes e seu Impacto Ambiental. Produquímica, Sao Paulo. In: Tomazini da conceicao, F., Marcos Bonotto, D. (2005). Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environnemental pollution*. **139** (2006) 232-243.
118. Malvy, D., Gastetbon, K. (1998). Micronutriments essentiels et infection par le VIH : points sur les connaissances et perspectives d'intervention. *Nutr. Clin. Metabol.* **12** :187-197.
119. Manca, D., Richard, A.C., Tra, H.V., Chevalier, G. (1994). Relation between lipid peroxidation and inflammation in the pulmonary toxicity of cadmium. *Arch. Toxicol.* **68**: 364-369.
120. Marfak, A. (2003). Radiolyse gamma des flavonoides. Etude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools: Formation de déposités. Thèse de doctorat, université de Limoges, 199p.
121. Marschner, H. (1993). Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London.
122. Martin-Garin, A., Simon, O. (2004). Cadmium 109 et environnement. Fiche radionucléide.
123. Matthess, G. (1984). Unsaturated zone pollution by heavy metals pollutants in porous media: The unsaturated zone between soil and groundwater. Springer-Verlag, pp: 73-93.
124. McCauley, A., Jones, C., Jacobson. (2003). Commercial fertilizers and soil amendments. Nutrient Management.10, university of Montana, Bulletin N°4449, p: 1-20.
125. McCord, JM., Fridovich, I. (1969). Superoxide dismutase. An enzymatic function for erythrocyte hemocuprein (hemocuprein). *J Biol. Chem.* **244**: 6049-6055.
126. Melaku, S., Dams, R., Moens, L. (2005). Determination of traces elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*. **543**: 117-123.
127. Mengel, K., Kirkby, E.A. (1982). Principals of plants nutrition. International Potash Institut, Ber, Swtzerland.

128. Meplan, C., Mann, K., Hainaut, P. (1999). Cadmium induces conformational modifications of wild-type p53 and suppresses p53 response to DNA damage in cultured cells. *J. Biol. Chem.* 274: 31 663–31 670.
129. Miller, J., McLachlan A.D., Klug A. (1985). Repetitive zinc-binding domains in the protein transcription factor IIIA from *Xenopus oocytes*. *EMBO. J.* 4: 1609-1614.
130. Miquel, M.G. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix scientifiques et Technologiques, pp:68-79.
131. Mitsuo, U., Hidetoyo, T., Keiko, A., Terutaka, K., Minoru, K., Hidekuni, I. (2004). Reduction of erythrocyte catalase and superoxide dismutase activities in male inhabitants of a cadmium-polluted area in Jinzu river basin, Japan. *Toxicology Letter.* 151: 451–457.
132. Mordvedt, J.J. (1987). Cadmium levels in soils and plants from some long term soil fertility experiments in the United States of America. *Journal of Environment Quality.* 137-142.
133. Morena, B. (2002). Stress oxydant, hémoincompatibilité et complications de la dialyse au long cours. *Nephrologie.* 23: 201-208.
134. Mortvedt, J.J., Sikora, F.J. (1992). Heavy metal, radionuclides, and fluorides in phosphorus fertilizers. *Agricultural phosphorus research.* Bulletin N°224, pp: 69-73.
135. Muller, L. (1986). Consequences of cadmium toxicity in rat hepatocytes: mitochondrial dysfunction and lipid peroxidation. *Toxicology.* 40: 285–295.
136. Murthy, M.R.N., Reid, T.J., Sicignano, A., Tanaka, N., Rossmann, M.G. (1981). Structure of beef liver catalase. *J. Mol. Biol.* 152: 465–499.

N

137. Namslauer, A., Brzezinski P. (2004). Structural elements involved in electron-coupled proton transfer in cytochrome c oxidase. *FEBS Lett.* 567: 103-110.
138. Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, S., Chambers, B.J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment.* 311: 205-219.
139. Nigam, D., Shukla, G.S., Agarwal, A.K. (1999). Glutathione depletion and oxidative damage in mitochondria following exposure to cadmium in rat liver and kidney. *Toxicol. Lett.* 106: 151–157.

140. Notholt, A.J. G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (1999). Phosphates deposits of the world, Vol.2. Phosphate rock resources. Cambridge, UK. University Press Cambridge.
141. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.

O

142. Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du Paysage (OFEFP). (1991). Les métaux lourds et le fluor dans les engrais minéraux. Cahier de l'environnement N° 162, Sol.
143. Oliver, M.A. (1997). Soil and human health. *European journal of Soil Science*. 48: 573-592.
144. OMS. (2006). Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. *Elemental Health Criteria*.
145. Otero, N., Vitoria, L., Soler, A., Canals, A. (2005). Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*. 20: 1473-1488.
146. Oyedele, D.J., Asonugho, C., Owotoye, O.O. (2006). Heavy metals in soil and accumulation by edible vegetables after rate fertilizer application. *Electronic Journal of Environment, Agriculture and Food Chemistry (EJEAFChe)*. 5: 1446-1453.

P

147. Pagotto, C. (1999). Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de doctorat, université de Poitiers, 252p.
148. Panfili, F. (2004). Etude de l'évaluation de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé induit par phytostabilisation. Thèse de doctorat, université de Provence-Aix-Marseille I, 210p.
149. Pastre, J. (2005). Intérêt de supplémentation en antioxydants dans l'alimentation des carnivores domestiques. Thèse de doctorat vétérinaire, université Paule Sabatier, Toulouse, 114p.
150. Perrono, P. (1999). Les micropolluants métalliques des boues des stations d'épuration urbaines et d'épandage agricole. Mem D.U.E.S.S.D.E.D, université Picardie, Amiens.

151. **Pichard, A. (2005).** Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
152. **Pichard, A. (2005).** Chrome et ses dérivés .Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
153. **Picot, A. (2003).** Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques : le mercure, le plomb et le cadmium, trois métaux traces toxiques. Conférences ADNO, Paris.
154. **Pillet, S. (2001).** Evaluation du risque immunologique lié à l'exposition au cadmium chez les phoques grises. Thèse de doctorat, université de Liège, 334p.
155. **Pincemail, J., Defraigne, J.O. (2004).** Les antioxydants : un vaste réseau de défense pour lutter contre les effets toxiques de l'oxygène. Symposium "Antioxydants et alimentation ", université de Liège.
156. **Pincemail, J., Lecomte, J., Collart, E., Castiaux, J.P., Defraigne, J.O. (2001).** Stress oxydant, antioxydants et exercice physique. *Vaisseaux. Coeur. Poumons.* 6: 1-3.
157. **Pinta, M. (1970).** Revue des problèmes de contamination dans le dosage des traces. Laboratoire de spectrographie O.R.S.T.O.M.
158. **Programme Nationale de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA). (2000).** Les engrais minéraux caractéristiques et utilisations. Bulletin mensuel N°72.

R

159. **Randrianarisoa, C. (2000).** Factor use and agricultural productivity. In: Minten B., Zeller M, beyond market liberalization: Welfare, income generation and environmental sustainability in rural Madagascar, Ashgate, pp. 79-118.
160. **Redfern, F.M. (2006).** Heavy metal contamination from Lindfills in coastal marine sediments: Kiribati and Zeland. Thèse de doctorat, université de Waikato, 148p.
161. **Regoli F, Hummel H, C. A-T, Larroux C, Sukhotin A. (1998).** Trace metals and variations of antioxidant enzymes in Arctic bivalve populations. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35: 594-601.
162. **Remon, E. (2006).** Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques: Vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution .Thèse de doctorat, université Jean Monnet, 157p.
163. **Requena, J.R., Ahmed, M.U., Fontaine, C.W., Degenhardt, T.P., Reddy, S., Perez, C., Lyons, T.J., Jenkins, A.J. (1997).** Carboxymethylethanolamine, a

- biomarker of phospholipid modification during the maillard reaction in vivo. *J.Biol.Chem.* **28**:17473-17479.
164. Rico, A. (2000). Pollutions et pratiques agricoles. Deux concepts : Dose Journalière Admissible (DJA) et chimiodéfense. *Life Sciences.* **323**: 435-440.
165. Robert, M. (1996). Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Edition Masson, pp:152-169.
166. Robert, M., Juste, C. (1999). Enjeux environnementaux et industriels. Dynamique des éléments traces dans l'écosystème sol. In : Spéciation des métaux dans le sol. Les Cahiers du Club Crin, Paris, pp. 15-37.
167. Rossini, O.S., Fernandez Espinosa, A.J. (2007). Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal.* **86**: 131-139.
168. Ryan, J.A., Zhang, P., Hesterberg, D., Chou L., Sayers D.E. (2001). Formation of chloropyromorphite in a lead- contaminated sediment amended with hydroxyapatite. *Environmental Science Technology.* **35**: 3798-3803.
169. Ryter, S.W., Tyrrell, R.M. (2000). The heme synthesis and degradation pathways: role in oxidant sensitivity: Heme oxygenase has both pro- and antioxidant properties. *Free. Radic. Biol. Med.* **28**, 289-309.
170. Ryter, W.S., Tyrrell, R.M. (1997). Singlet Molecular Oxygen: A possible effector eukaryotic gene expression. *Free Radic Biol Med.* **9**:1520-1534.

S

171. Santos, P.L., Gouvia, R.C., Dutra, T.R. (1995). Human occupational radioactive contamination from the use of phosphate fertilizers. *Sci. Tot. Environ.* **162**: 19-22.
172. Sauerbeck, D. (1992). Conditions controlling the bioavailability of trace elements and heavy metals derived from phosphate fertilizers in soils. Proc. IMPHOS. Conf on phosphorus, life and environment, Casablanca, 419-448.
173. Schafer, W. (1982). Saline and sodic soils in Montana. Bozeman, MT. Montana State University Extension Service. Bulletin 1272.
174. Serpaud, B., Al-Shukry, M., Gasteigneau, M., Matejka, G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau.* **7**: 343-365.

175. Servais, S. (2004). Altérations mitochondriales et stress oxydant pulmonaire en réponse à l'ozone: Effets de l'âge et d'une supplémentation en oméga-3. Thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, 127p.
176. Shaviv, A. (2000). Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*. 71: 2-8.
177. Shi, X., Dalal, N.S., Kasprzak, K.S. (1993). Generation of free radicals from model lipid hydroperoxides and H₂O₂ by Co (II) in the presence of cysteinyl and histidyl chelators. *Chem. Res. Toxicol.* 6:277-283.
178. Shi, X., Chiu, A., Chen C.T., Halliwell, B., Gastranova, V., Vallyathan, V. (1998). Reduction of chromium (VI) and its relationship to carcinogenesis. *Toxicol. Environ. Health*. 2:101-118.
179. Shreve, R.N. (1967). Chemical Process Industries. 3rd edition. McGraw-Hill. New York.
180. Shukla, G.S., Hussain, T., Srivastava, R.S., Chandra, S.V (1989). Glutathione peroxidase and catalase in liver, kidney, testis and brain regions of rats following cadmium exposure and subsequent withdrawal. *Ind. Health*. 27: 59- 69.
181. Sirven, J.B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, 252p.
182. Slack, A.V. (1968). Phosphoric Acid, Part II. Marcel Dekker, New York.
183. Smil, V. (1999). Long-Range Perspectives on Inorganic fertilizers in Global Agriculture. University of Manitoba, 36p.
184. Smirnov, P., Mouravine, E., Storojenko, V., Rakipov, N. (1977). L'agrochimie. Edition MIR, Moscou.
185. Soares, A.F. (2005). Effet du stress oxydant sur le fonctionnement des adipocytes : Adiponectine et Prostaglandines. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
186. Sposito, G. (1979). The chemistry of soils, Oxford University Press, p: 172.
187. Stajn, A., Zikic, R.V., Ognjanovic, B., Saicic, Z.S., Pavlovic, S.Z., Kostic, M.M., Petrovic, V.M. (1997). Effect of cadmium and selenium on the antioxidant defense system in rat kidneys. *Comp. Biochem. Physiol., C*. 117: 167-172.
188. Stephen, S.L., Gabriel, K.H., Xianglin, S. (2004). Metal induced oxidative stress and signal transduction. *Free. Radic. Biol. Med.*, 12: 1921-1942.
189. Stohs, S.J., Bagchi, D. (1995). Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free. Radic. Biol. Med.* 18: 321-336.

190. Strubelt, O., Kremer, J., Tilse, A., Keogh, J., Peutz, R., Younes, M. (1996). Comparative studies on the toxicity of mercury, cadmium and copper toward the isolated perfused rat liver. *J. Toxicol. Environ. Health.* 47: 267-283.

T

191. Taulan, M. (2004). Conséquences moléculaires des expositions aiguës et chroniques à l'uranium sur le transcriptome murin. Thèse de doctorat, université de Montpellier I, 186p.

192. Taylor, M.D., Percival, H.J. (2000). Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. *Environmental Pollution.* 113: 35-40.

193. The Fertilizer Institute (IFI). (2000). Health risk evaluation of select metals in inorganic fertilizers post application.

194. Tomazini da conceicao, F., Bonotto, M.D. (2005). Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environmental pollution.* 139: 232-243.

V

195. Valco, M., Morris, H., Cronin, M.T.D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr. Med. Chem.* 12: 1161-1208.

196. Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., Izakovic, M., Mazur, M. (2006). Free radicals metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions.* 160: 1-40.

197. Van Kauwenbergh, S.J. (1997). Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. The Fertilizer Society, London.

198. Virost, S. (2004). Les petites protéines de stress et leur rôle dans la mort cellulaire. Etude de leur fonction chaperon à travers l'exemple de la mutation R120G de l'α-Cristalline. Thèse de doctorat, université Claude Bernard-LyonI, 254p.

W

199. Waisberg, M., Joseph, P., Hal, B., Beyersmann, D. (2003). Molecular and cellular mechanisms of cadmium. *Carcinogenesis Toxicology.* 192: 95-117.

200. Washington State Department of Agriculture (WSDA), Washington State Department of Ecology (WSDE). (1999). Levels of nonnutritive substances en fertilizers. Report to legislature, 73p.
201. Washington State Department of Agriculture (WSDA), Washington State Department of Ecology (WSDE). (2003). Levels of nonnutritive substances en fertilizers. Report to legislature, 155p.
202. Washington State Department of Agriculture (WSDA), Washington State Department of Ecology (WSDE). (2005). Levels of nonnutritive substances en fertilizers. Report to legislature, 216p.
203. Washington State Department of Agriculture (WSDA). (2006). Metals Concentration in fertilizers, 31p.
204. Wassmann, S.R., Wassmann, K., Nickening, G. (2004). Modification of oxidant and antioxidant enzyme expression and function in vascular cells. *Hypertention*. 44: 381-386.
205. Weiping, C., Andrew, C.C., Laosheng, W. (2007). Assessing long -term environment risks of trace elements in phosphate fertilizers. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 67: 48-58.
206. Wicherek, S., Oudinet, J.P., Thomas Y., Angelium A., Boissier O. (1997). Terre de grande culture et environnement. Nouvelle approche: du moléculaire au satellitaire. Centre de biogéographie- Ecologie. Saint Claude, France.

Y-Z

207. Yost, K.J., Miles, L.J., Parsons, T.W. (1980). A method for estimating dietary intake of environmental trace contamination: Cadmium- a case study. *Environment International*. 3: 473-484.
208. Zheng, H.L., Zhao, Z.Q., Zhang, C.G., Feng, J.Z., Ke, Z.L., Su, M.J. (2000). Changes in lipid peroxydation, the redox system and ATPase activities in plasma membranes of rice seed ling roots caused by lanthanum chloride. *Biometalms*. 13: 157-163.
209. Zhenli, L.H., Yang, X.E., Stofella, P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 19: 125-140.
210. Zikic, R.V., Stajn, A.S., Ognjanovic, B.I., Kostic, M.M., Pavlovic, S.Z., Petrovic, V.M. (1998). The effect of cadmium and selenium on the antioxidant enzyme activities in rat heart. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol*. 17: 259-264.
211. Zini, R., Morin, C., Bertilli, A.A., Tillement, J.P. (1999). Effects of resveratrol on the rat brain respiratory chain. *Drugs. Exp. Clin. Res*. 25: 87-97.

EVALUATION DU RISQUE DE CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE PAR LES METAUX LOURDS SUSCEPTIBLES D'ÊTRE PRÉSENTS DANS LES PRODUITS FERTILISANTS AGRICOLES.

RESUME

La qualité de l'environnement dans le monde a reconnu ces dernières années une grande importance vis-à-vis l'impact chimique des activités agricoles donc, il est nécessaire d'identifier les contaminants, et de caractériser les sources de contamination. Les fertilisants commerciaux ont été utilisés pendant les dernières décennies et s'est prévu que cette utilisation soit de plus en plus importante. Pour cette raison, les fertilisants peuvent provoquer des problèmes sérieux, comme étant une source majeure de pollution diffuse des sols et des eaux. L'accumulation des métaux lourds dans le sol et leur libération dans les eaux, ainsi que leur bioaccumulation potentielle dans la chaîne alimentaire sont parmi les problèmes importants, surtout, si ces produits sont très riches en métaux lourds. Dans cette étude, les concentrations des métaux lourds Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn ont été déterminés par la SAA dans dix-sept fertilisants de différents types. Les résultats chimiques ont montré que les engrais complexes utilisés en fertigation ou en application foliaire ont des teneurs faibles en métaux lourds, contrairement au fertilisants de fond qui ont les teneurs les plus élevées. Les fertilisants phosphatés analysés constitués du TSP et du SSP contiennent des concentrations significatives de métaux lourds, les deux fertilisants ont les concentrations les plus élevées en Cd, Cr et Zn comme impuretés. Quelques fertilisants ont des concentrations en cadmium qui dépassent les valeurs maximales établies dans certains pays, ce qui peut produire une accumulation à long terme des métaux dans le sol. Autres éléments comme le Cr sont de 10 à 50 fois plus élevés en concentration que celles du Cd, cependant, il n'y a pas de législation adaptée vis-à-vis ses derniers, ce qui incite à réglementer la composition des fertilisants dans le but d'une protection environnementale optimale. Actuellement, très peu de données sont disponibles sur les conséquences d'une exposition aux métaux via les fertilisants. Dans ce contexte, TSP, SSP et l'urée ont été testés in vitro pour investiguer les effets toxiques potentiels dans les hépatocytes. On suppose que le TSP et l'SSP provoquent des dommages oxydatifs en augmentant le taux du MDA, l'activité du SOD et diminuant l'activité du catalase.

Mots clés: fertilisants commerciaux, métaux lourds, spectroscopie d'absorption atomique, fertilisants phosphatés, activités agricoles, cadmium, impuretés, législation, dommages oxydatifs.

ABSTRACT

In recent years, there has been increasing concern regarding the chemical impacts of agricultural activities on the environment so it is necessary to identify contaminants, and characterize the sources of contamination. Commercial fertilizers have used for decades and will probably continue to be used for many decades to come. Hence, many problems related to fertilizers, as they can be a major source of non-point source pollution in soils and waters are evocated. Accumulation of heavy metals in soil and their release to waters together with their potential bioaccumulation in the food chain are among the main problems, especially where fertilizers with high heavy metal concentrations are used. In this study, the contents of heavy metals Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn were determined by AAS in seventeen fertilizers of different types. It's clear that these fertilizers vary widely in their heavy metals content. Results show that compounds fertilizers used for fertigation or foliar application have low content of heavy metals, whereas fertilizers used for basal or top dressing have the highest content of heavy metals. The phosphorus fertilizers analyzed consisted of TSP and SSP contain significant concentrations of heavy metals, the both contain the highest concentrations of Cd, Cr and Zn as Impurities. Some fertilizers have Cd concentration that exceed maximum values established in some countries and can be expected to produce long-term soil accumulation. Furthermore, other elements such as Cr are 10-50 times higher in concentration that those of Cd, but there is no legislation regarding them, therfor, its necessary to regulate fertilizers composition in order to achieve environmental protection. Now, a few informations are available on consequences of exposition to heavy metals upon fertilizers. In this context, TSP, SSP and urea were tested in vitro to investigate the potential toxic effects in hepatic cells. Both fertilizers (TSP, SSP) produced oxidative damage in liver, as suggested by the significant increase in MDA, the high SOD activity and low catalase one.

Key words: commercial fertilizers, heavy metals, absorption atomic spectrophotometry, phosphorus fertilizers, agricultural activities, cadmium, impurities, legislation, oxidative damage.

ملخص

عرفت الأعوام القليلة الماضية اهتماما كبيرا فيما يخص النتائج الكيميائية للشايطات الزراعية على المحيط. حيث أصبح من الضروري تعيين الملوثات وتحديد مصادر التلوث. استعملت الأسمدة التجارية خلال عشرات السنين ومن المحتمل أن يتواصل استعمالها لعدة عشرات قادمة. لهذا السبب، حتى أقل الكميات المتراكمة سنويا من شأنها خلق مشاكل عدة مرتبطة باستعمال هذه الأسمدة. باعتبارها مصدرا هاما من مصادر تلوث التربة والماء غير المحددة. إن تراكم المعادن الثقيلة في التربة و تحريرها في المياه مع احتمال تناقلها عبر السلسلة الغذائية يعتبر ضمن المشاكل الرئيسية. خاصة عند استعمال أسمدة تحتوي على كميات عالية من المعادن. في هذه الدراسة، كميات من المعادن الثقيلة: الكاديوم، الكروم، النحاس، المنغنيز، الرصاص و الزنك قد حددت بواسطة جهاز امتصاص الطيف الذري في سبع عشرة مخصب زراعي من مختلف الأنواع. أظهرت النتائج أن المخصبات المركبة والمعدة خصيصا لأنظمة الري بالتقطيط أو رشها على النباتات، تحتوي على كميات قليلة من هذه المعادن، لكن مخصبات العمق المستعملة قبل البذر، تحتوي على أكبر الكميات. الأسمدة الفوسفاتية التي حللناها، و المكونة من ثلاثي الفوسفات المركز (TSP) و الفوسفات البسيط (SSP)، تحتوي على كميات معتبرة من المعادن الثقيلة. كلاهما يحتوي على الكميات الأكبر من الكاديوم، الكروم و الزنك كشوائب. بعض هذه المخصبات تحتوي على كميات من الكاديوم تفوق القيم المسموحة في بعض البلدان، والتي من المرجح أن تحدث تراكما طويل الأمد في التربة. كذلك بعض العناصر كالكروم، من 10 إلى 50 مرة أكبر في الكمية من الكاديوم، لكن لا يوجد قانون تشريعي يخصه. إن من الضروري تعيين مكونات الأسمدة رغبة في حماية المحيط. حاليا معلومات قليلة جدا متوفرة فيما يخص نتائج التعرض للمعادن الثقيلة في المخصبات، في هذا المجال، اختبرنا TSP، SSP، و لوريا خارج خلويا بحثا عن مفعول سام محتمل على خلايا الكبد. السمادين TSP و SSP قادران على إحداث أضرار تأكسدية على خلايا الكبد، حيث هناك ارتفاع دال في مستوى المالونديالدهيد الميتوكوندري، زيادة النشاط الأنزيمي لأنزيم سوبر أكسيد ديسموتاز، وانخفاض في نشاط أنزيم الكاتالاز.

الكلمات المفتاح: الأسمدة التجارية، المعادن الثقيلة، الأسمدة الفوسفاتية، النشاطات الزراعية، الكاديوم، الشوائب، التشريع، الأضرار التأكسدية.