

Approche méthodologique de la mise en évidence des éléments traces métalliques biodisponibles dans les rizières de la plaine du Gharb

Imane NAZIH¹, Mohammed FEKHAOUI², Souad EL BLIDI^{2*},
Abdellah EL ABIDI³ & Amal SERGHINI²

1. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Département de Zoologie, B.P. 1014 R.P., Rabat.

2. Université Mohammed V-Agdal, Institut Scientifique, Département de Zoologie et Ecologie animale, Unité Pollution Ecotoxicologie et Risques Sanitaires (PERS), B.P. 703 Agdal, Rabat. *auteur correspondant: elblidi@israbat.ac.ma

3. Institut National d'Hygiène, Laboratoire d'Hydrobiologie, d'Hygiène Industrielle et Environnemental, Av. Ibn Battouta Agdal, Rabat.

Résumé. Les rizières de la plaine du Gharb (Maroc) ont fait l'objet d'une étude visant à déterminer les teneurs totales de certains éléments traces métalliques (plomb, cuivre et chrome) contenus dans les échantillons du sol, ainsi que leur mobilité potentielle lors de la variation de la force ionique et sous l'influence du déversement de produits complexants, dans le but d'évaluer et de prédire la biodisponibilité des éléments étudiés. L'évaluation des teneurs totales en éléments traces métalliques montre une présence très importante de ces derniers au niveau des sédiments. Les extractions séquentielles démontrent que l'accroissement de la force ionique et le déversement de produits complexants ont une influence limitée sur la mobilité des éléments étudiés. Par conséquent, le risque de la biodisponibilité à court terme et à plus long terme est négligeable.

Mots-clés : Métaux lourds, toxicité, biodisponibilité, plomb, cuivre, chrome, pollution.

Methodological approach of the assessment of the biodisponibility of metallic trace elements in the Gharb rice fields (Morocco).

Abstract. The rice fields of the Gharb plain (Morocco) have been studied in order to determine the total content in metallic trace elements (lead, copper and chromium) in the soil, as well as the potential mobility of these elements during variation of the ionic strength and under the influence of the tipping of complexing agent products. The goal was to evaluate and predict the biodisponibility of the studied elements. The assessment of the total content in metallic trace elements shows a very important presence at the level of the sediments. The sequential extractions demonstrate that the growth of the ionic strength and the tipping of complexing agent products have an limited influence on the mobility of the studied elements. Therefore, the risk of the biodisponibility at short and longer terms appears to be negligible.

Keywords: Heavy metals, toxicity, biodisponibilité, lead, copper, chromium, pollution.

INTRODUCTION

Dans la région du Gharb les rizières sont irriguées par des cours d'eau (l'oued Sebou et ses affluents) fortement contaminés par les métaux lourds (Khamar *et al.* 2000) véhiculés par les eaux usées domestiques et industrielles. Par ailleurs l'utilisation de produits phytosanitaires et de fertilisants chimiques qui renferment de fortes teneurs en éléments traces métalliques (Eugenia *et al.* 1996) contribuent à la surcharge de ces agro-écosystèmes par ces éléments. Ces derniers constituent un grand risque pour les écosystèmes aquatiques récepteurs et pour le développement des différents organismes vivant dans les rizières en raison de leur persistance (Wilson & Pyatt 2006) et leur biodisponibilité éventuelle.

L'objectif du présent travail est d'évaluer les teneurs totales en plomb, cuivre et chrome, apportés aux rizières du Gharb soit par l'irrigation ou par les traitements culturaux, ainsi que les quantités éventuellement biodisponibles dans les sols rizicoles.

MATERIEL ET METHODES

Prélèvement et préservation des échantillons

Les sols étudiés ont été échantillonnés dans deux parcelles d'une rizière localisée dans la région de sidi Allal Tazi à 57 km de Kénitra (Figs. 1 et 2) et installée sur des *tirs* gris qui sont des sols d'origine alluvionnaire, argileux, pauvres en humus, en acide phosphorique et très souvent en azote.

Trois campagnes de prélèvement ont été effectuées entre mai, juin et juillet 1998. Les sédiments ont été prélevés en surface (à 5 cm d'épaisseur) à l'aide d'une benne à main et stockés dans des sacs en plastique propres et conservés à basse température (4°C).

Au laboratoire, le sédiment a été séché à 105 °C à l'étuve pendant 24 h, puis broyé et homogénéisé. Les échantillons du sédiment sont conservés dans des sacs en plastiques spéciales. Pour éviter tous risques de contaminations des échantillons, la verrerie et les équipements en contact avec les échantillons ont été préalablement lavés par l'acide nitrique 10 %, puis rincés abondamment par l'eau bi-distillée et enfin séchés dans une étuve.

Détermination des teneurs totales

La minéralisation utilisée pour déterminer les teneurs totales en éléments traces métalliques dans les échantillons du sol a été effectuée selon le protocole suivant : 0,1 à 0,3 g d'échantillon sec est mis dans des bombes en Téflon, l'attaque se fait par 1 ml d'eau régale (HNO₃ : HCl, 1:3 V/V) et 6 ml d'acide fluorhydrique (HF) concentré. On laisse les échantillons à une température ambiante pendant au moins 1 heure, on ferme hermétiquement les bombes en Téflon (en utilisant une pince), et on les met sur bain de sable pendant trois heures à 120 °C. Après refroidissement des échantillons minéralisés dans les bombes, on les transfère dans des tubes de 50 ml en polypropylène contenant 2,7 g

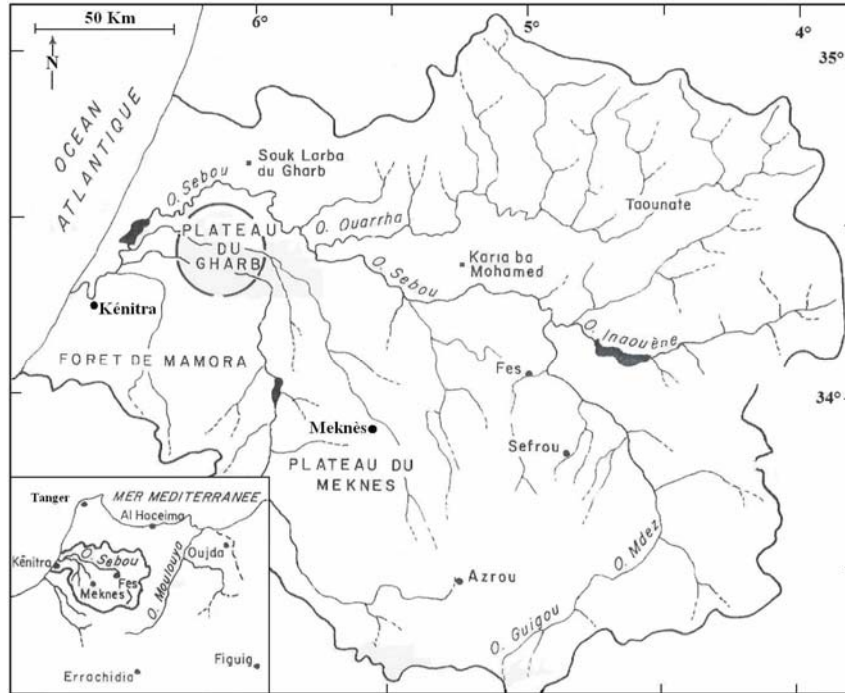


Figure 1. Situation géographique du bassin du Sebou (in El Blidi 2005).

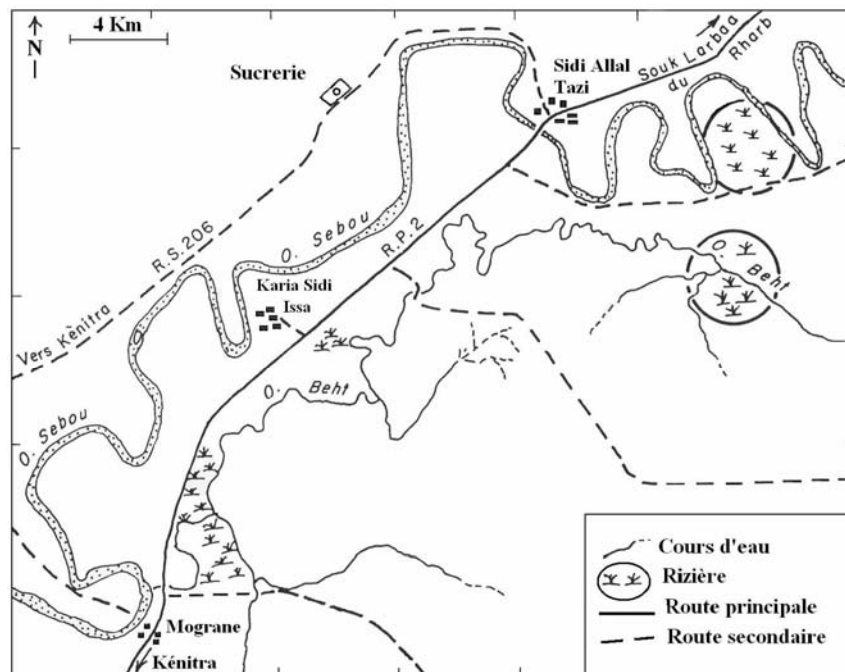


Figure 2. Localisation géographique des parcelles rizicoles étudiées (in El Blidi 2005).

d'acide borique. Puis on dilue jusqu'au trait de jauge (50 ml) avec de l'eau bi-distillée.

Extraction séquentielle

L'extraction séquentielle utilisée dans cette étude a été faite afin de déterminer et de mesurer les fractions des éléments traces métalliques facilement mobilisables ou mobilisables à court terme (solubles et échangeables), et les fractions mobilisables à plus long terme dans les échantillons de sols rizicoles.

L'eau bi-distillée permet la quantification de la fraction soluble, c'est-à-dire la fraction dissoute lors du contact avec agitation de la suspension sol - eau bi-distillée. Pour cela 1 g du sol est attaqué par 25 ml d'eau bi-distillée (pH 6,5 par ajout de NaOH), le mélange est soumis à une agitation à température ambiante pendant 2 heures. Au terme de 2 heures, le mélange est centrifugé à 6000 tr/mn pendant 10 minutes, par la suite le surnageant est filtré sur membrane de 0,45µm de porosité (acétate de cellulose). L'extrait est

mis dans un tube en polypropylène de 50 ml afin de doser les métaux lourds.

La solution de nitrate de calcium (0,1 M) permet la quantification de la fraction échangeable. Ainsi le résidu de la première extraction est attaqué par 25 ml de la solution de nitrate de calcium (0,1 M), et le mélange est traité de la même façon que dans la première extraction.

L'EDTA (Éthylène Diamine Tetra-acétique Acide) 0,05M est un agent chélatant ayant une capacité d'extraction des métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés à des ligands organiques. Ainsi le résidu de la deuxième extraction est attaqué par 25 ml d'EDTA, et on suit la même procédure que pour la deuxième extraction.

Après mise en solution, les métaux lourds sont analysés par absorption atomique à four graphite (GTA) à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Specter AA 240 avec correction Zeeman.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'ensemble des résultats obtenus de l'analyse des teneurs totales en plomb, cuivre et chrome et des extractions séquentielles sont représentés au niveau des tableaux I-III, et dans les figures 3-11.

En absence de normes marocaines relatives aux teneurs de références dans les sédiments, nous avons adopté une approche comparative par rapports aux références relevées dans la bibliographie et complétées par les normes canadiennes.

Analyse des teneurs totales

Plomb

Les teneurs moyennes en plomb obtenues au niveau des deux parcelles 1 et 2 sont respectivement égales à 28,62 $\mu\text{g/g}$ et de 12,87 $\mu\text{g/g}$. Elles dépassent les teneurs naturelles locales estimées comprises entre 9,75 $\mu\text{g/g}$ et 12 $\mu\text{g/g}$ (Fekhaoui *et al.* 1993, Bouachrine 1996, Bennasser 1997). Mais ces teneurs restent inférieures à la teneur limite de 60 $\mu\text{g/g}$ (Baize 1997) et aux recommandations canadiennes pour la qualité des sols agricoles qui sont de 70 mg/kg (CCME 2002).

Les teneurs élevées en plomb au niveau des sols analysés pourraient être expliquées d'une part par les conditions physico-chimiques particulières au niveau des rizières qui favoriseraient sa fixation dans le sédiment (El Blidi *et al.* 2006) et d'autre part par l'utilisation de fertilisants (Wong *et al.* 2002), et plus particulièrement le sulfate de cuivre et le sulfate de fer (Eugenia *et al.* 1996) et le superphosphate (Giuffrè de Lopez Camelo 1997) qui présentent souvent de fortes concentrations en plomb.

Cuivre

Les teneurs moyennes en cuivre enregistrées au niveau des deux parcelles 1 et 2 atteignent respectivement 42,35 $\mu\text{g/g}$ et 28,78 $\mu\text{g/g}$, et s'avèrent inférieures aux recommandations canadiennes pour la qualité des sols agricoles fixées à 63 mg/kg (CCME 2002). Ces teneurs

restent aussi inférieures à la limite maximale admissible dans nos sols agricoles soit 50 à 140 $\mu\text{g/g}$ (Anonyme 1994).

Par contre, les teneurs en cuivre du sol de la parcelle 1 sont supérieures à la valeur limite des 35 $\mu\text{g/g}$ proposée par Baize (1997), ce qui pourrait être expliqué d'une part par l'utilisation de fertilisants organiques qui enrichissent les sols en cuivre, et d'autre part les produits phytosanitaires à action fongicide (Sulfates de cuivre et de chaux) qui sont parmi les voies d'enrichissement des sols en cuivre.

Chrome

Les teneurs moyennes en chrome au niveau des deux parcelles 1 et 2 sont respectivement égales à 230,5 $\mu\text{g/g}$ et 193,14 $\mu\text{g/g}$. Ces teneurs dépassent les teneurs naturelles locales comprises respectivement entre 0,4 $\mu\text{g/g}$ et 1,7 $\mu\text{g/g}$ pour la P1, et 3,16 $\mu\text{g/g}$ et 3,8 $\mu\text{g/g}$ pour la P2 (Fekhaoui *et al.* 1993, Bouachrine 1996, Bennasser 1997). Elles dépassent aussi les recommandations canadiennes pour la qualité des sols agricoles qui fixent la valeur limite à 64 mg/kg (CCME 2002).

Ces teneurs élevées pourraient être liées à l'irrigation par les eaux de l'oued Sebou qui contiennent de fortes teneurs en éléments traces métalliques et en particulier le chrome (Khamar *et al.* 2000) et aussi à l'utilisation de produits phytosanitaires et d'engrais.

En général, les teneurs en plomb, cuivre et chrome sont plus élevées au niveau de la parcelle 1 (Figs. 3-5) par rapport à la P2. Ces résultats laissent supposer que les conditions physico-chimiques du sol (potentiel d'oxydo-réduction, humidité etc.) et morphologiques (présence d'obstacles, débits etc.) qui au niveau de la P1 seraient plus favorables à la fixation des éléments traces métalliques étudiés par les différentes composantes du sol.

Les teneurs totales en plomb, cuivre et chrome sont variables dans le temps (Figs. 3-5) aussi bien dans la parcelle 1 que dans la parcelle 2. Cette variation saisonnière pourrait être expliquée par une variation très importante des conditions hydrochimiques (El Blidi 2005) liées aux différentes phases d'entretiens phytosanitaires des parcelles par un apport massif notamment de sulfate de fer, de superphosphate, de sulfate de cuivre et de chaux ainsi que les engrais phosphatés capables de modifier la charge métallique des sédiments.

Analyse des extractions chimiques

Plomb

Les pourcentages moyens d'extraction du plomb mobilisés à court terme (extraits par H_2O et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sont inférieurs à 5 % et les proportions mobilisées à plus long terme (extraits par EDTA) sont inférieures à 20%. Nos résultats comparés à ceux de (Castaldi *et al.* 2003) nous ont permis de déduire que les proportions du plomb éventuellement biodisponibles sont faibles.

Les pourcentages moyens d'extraction du plomb (%) par les différents agents utilisés (H_2O , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et EDTA) au niveau de la parcelle 2 sont supérieurs à ceux calculés au niveau de la parcelle 1 (Tab. I). Ceci indique que le plomb est fortement lié aux fractions du sol les plus stables au

Tableau I. Pourcentages moyens d'extraction du plomb (%) par les différents agents utilisés (H₂O, Ca (NO₃)₂ et EDTA).

Pourcentages moyens d'extraction du plomb par H ₂ O (%)	Pourcentages moyens d'extraction du plomb par Ca (NO ₃) ₂ (%)	Pourcentages moyens d'extraction du plomb par EDTA (%)
0,86	0,53	1,26
4,14	3,2	13,29

Tableau II. Pourcentages moyens d'extraction du cuivre (%) par les différents agents utilisés (H₂O, Ca (NO₃)₂ et EDTA).

	Pourcentage moyen d'extraction du cuivre par H ₂ O (%)	Pourcentage moyen d'extraction du cuivre par Ca (NO ₃) ₂ (%)	Pourcentage moyen d'extraction du cuivre par EDTA (%)
Parcelle 1	5	0,92	20
Parcelle 2	3,53	0,58	2,61

Tableau III. Pourcentages moyens d'extraction du chrome (%) par les différents agents utilisés (H₂O, Ca (NO₃)₂ et EDTA).

	Pourcentage moyen d'extraction du chrome par H ₂ O (%)	Pourcentage moyen d'extraction du chrome par Ca (NO ₃) ₂ (%)	Pourcentage moyen d'extraction du chrome par EDTA (%)
Parcelle 1	0,28	0,43	0,23
Parcelle 2	0,17	2,59	0,57

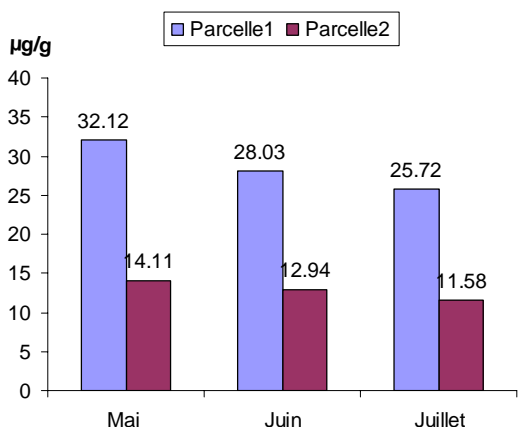


Figure 3. Teneurs totales en plomb extraites du sol au niveau des deux parcelles.

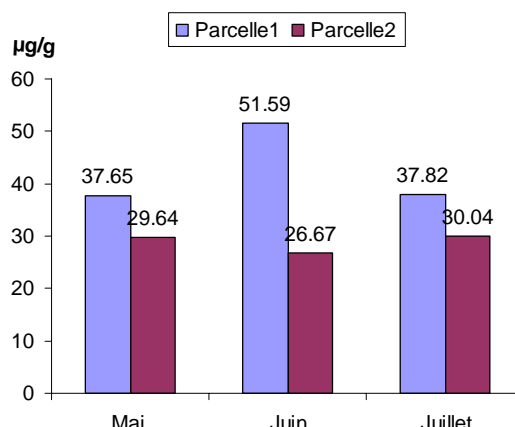


Figure 4. Teneurs totales en cuivre extraites du sol au niveau des deux parcelles.

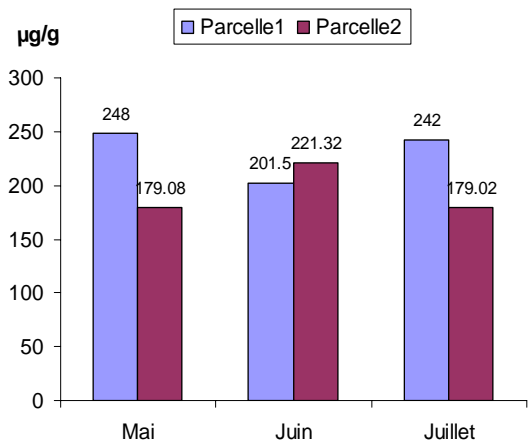


Figure 5. Teneurs totales en chrome extraites du sol au niveau des deux parcelles.

niveau de la parcelle 1, soit par insertion dans les structures minérales (fraction résiduelle) ou encore par rétention à la matière organique à l'état de complexes et aux sulfure (fraction oxydable) dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés.

Cuivre

Les pourcentages moyens d'extraction du cuivre par H₂O (inférieurs à 6 %) et Ca (NO₃)₂ (inférieurs à 1 %) sont faibles (Tab. I). Ces résultats indiquent qu'une très faible quantité du cuivre est facilement mobilisable, ce qui laisse

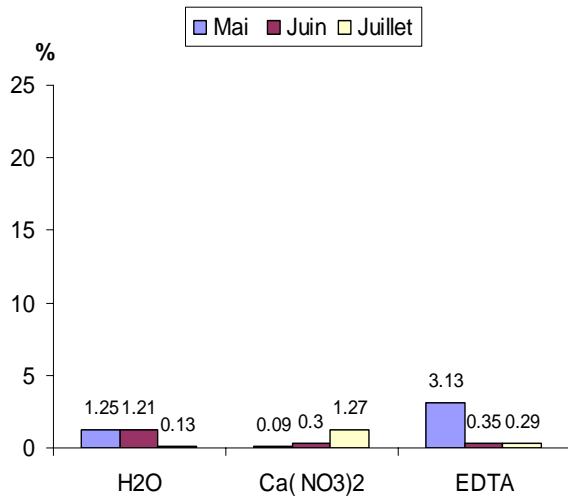


Figure 6. Fractions du plomb extraites du sol de la parcelle 1.

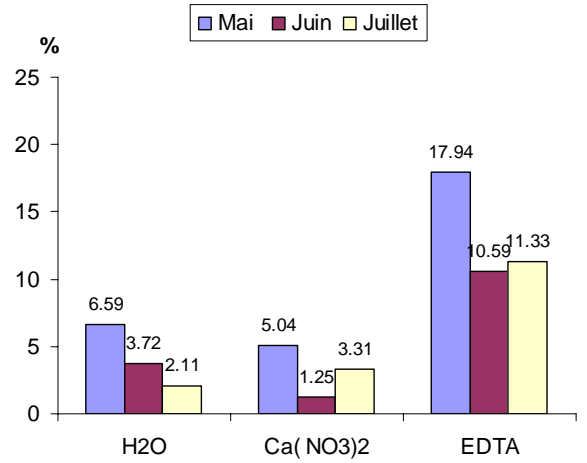


Figure 7. Fractions du plomb extraites du sol de la parcelle 2.

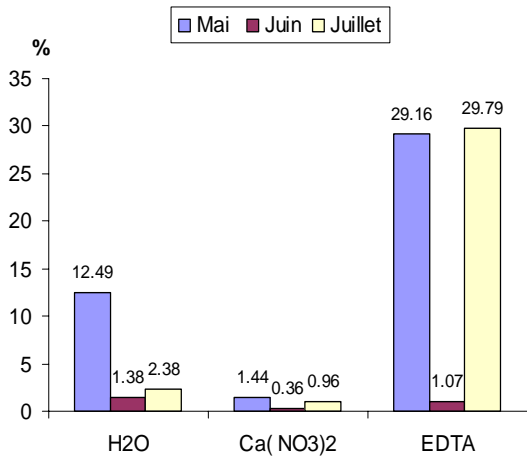


Figure 8. Fractions du cuivre extraites du sol de la parcelle 1.

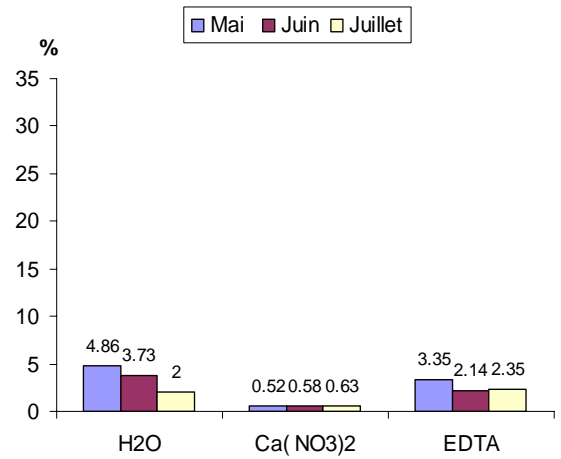


Figure 9. Fractions du cuivre extraites du sol de la parcelle 2.

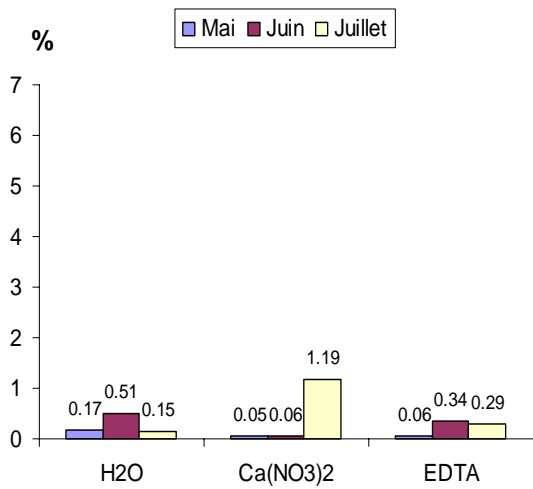


Figure 10. Fractions du chrome extraites du sol de la parcelle 1.

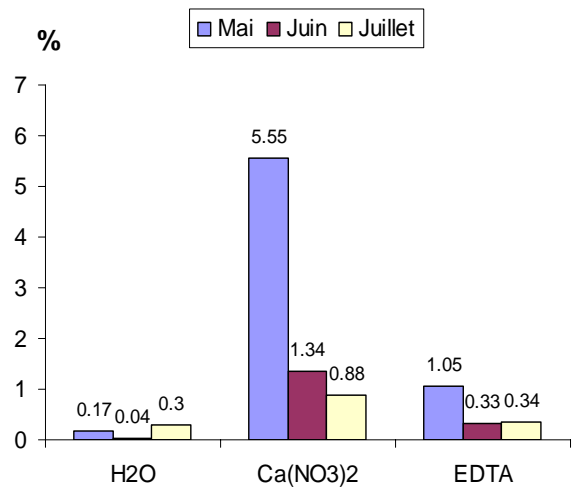


Figure 11. Fractions du chrome extraites du sol de la parcelle 2.

supposer que le cuivre est difficilement absorbé par les plantes. Tandis que la plus grande proportion du cuivre mobilisable reste celle complexée par la matière organique, mais en général, elles restent inférieures à 25 %. Nos résultats comparés à ceux de (Castaldi *et al.* 2003) nous ont permis de déduire que les proportions du cuivre éventuellement biodisponibles sont faibles, donc le risque de la biodisponibilité du cuivre fixé par le sol est négligeable.

Les pourcentages moyens d'extraction du cuivre par les différents agents utilisés (H_2O , $Ca(NO_3)_2$ et EDTA) au niveau de la parcelle 1 sont supérieurs à ceux calculés au niveau de la parcelle 2 (Tabl. II). Ceci indique qu'au niveau de la parcelle 2 le cuivre est présent surtout sous forme peu labile, soit par liaison à la matière organique et aux sulfures (fraction oxydable) ou bien il est inclus dans des structures minérales (fraction résiduelle).

Par ailleurs, l'impact de l'accroissement de la force ionique sur la mobilisation du cuivre et du plomb apparaît limité, car les quantités d'éléments métalliques extraites par les nitrates de calcium ($Ca(NO_3)_2$) sont très faibles. Ceci indique que ces éléments sont retenus par chimisorption, précipitation, et complexation. Ces processus assurent une fixation des éléments traces métalliques très stable et peu sensible à une augmentation de la force ionique.

La mobilisation importante du cuivre et du plomb par l'EDTA indique que ces éléments sont beaucoup plus sensibles aux modifications des conditions physico-chimiques engendrées par le déversement de produits complexants. Mais les proportions d'extractions inférieures à 25 % indiquent que les complexes cuivre-oxydes métalliques et plomb-oxydes métalliques ou la matière organique sont plus stables que les complexes cuivre-EDTA et plomb-EDTA.

Chrome

En général les pourcentages moyens d'extraction du chrome par les différents agents utilisés (H_2O , $Ca(NO_3)_2$ et EDTA) au niveau des deux parcelles sont inférieurs à 3 % (Tab. III). Ces résultats indiquent que les proportions du chrome mobilisé à court et à plus long terme sont très faibles. Nos résultats comparés à ceux de (Castaldi *et al.* 2003) nous ont permis de déduire que les proportions du chrome éventuellement biodisponibles pour les plantes sont très faibles. Ceci pourrait être expliqué par la fixation du chrome par les fractions du sol les plus résistantes aux variations des conditions physico-chimiques engendrées par le déversement de produits complexants et par la variation de la force ionique.

Les taux d'extraction du plomb, cuivre et du chrome sont variables dans le temps (Figs 6-11). Ceci pourrait être expliqué par la variation saisonnière de la contamination métallique du sol. Cette variation pourrait être due à la variation très importante des conditions hydrochimiques capable de modifier la charge métallique des sédiments en influençant le pH (un pH acide favorise la mobilité des ETM, notamment par mise en solution de sels métalliques ou destruction de la phase de rétention. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou accroissement de la

capacité d'échange canonique) et en influençant le potentiel d'oxydo-réduction (en conditions d'aération satisfaisantes du sol, les composés ferriques et manganiques sont très peu solubles et immobilisent donc les métaux qui leur sont associés. A l'inverse, en conditions d'aération limitantes, les composés du fer et du manganèse sont réduits et solubilisés ; ils libèrent donc les éléments-traces qui leur étaient associés).

CONCLUSION

Les résultats obtenus lors de cette étude, nous ont permis de montrer que la présence importante dans le sol de l'ensemble des éléments traces métalliques (Pb, Cu et Cr) dépassant les teneurs naturelles mais elles restent inférieures aux recommandations canadiennes pour la qualité des sols agricoles (CCME 1999), à l'exception du chrome qui dépasse cette limite. Ainsi, la grande partie des métaux lourds entrant dans les rizières en relation avec l'irrigation et les traitements culturaux se retrouve piégée au niveau du sol. En effet, les conditions physico-chimiques qui caractérisent ces systèmes aquatiques artificiels ne favorisent pas la mobilité de la majorité des éléments traces et par conséquent contribuent à la surcharge du sol (El Blidi 2005).

L'impact de l'accroissement de la force ionique et le déversement de produits complexants sur la mobilité des éléments étudiés est limité. Par conséquent le risque de la biodisponibilité des éléments étudiés à court et à plus long terme est négligeable.

Remerciements

Ce travail; il a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Scientifique et l'Institut d'Hygiène (Rabat). Les auteurs remercient le lecteur anonyme pour les remarques et commentaires qui ont permis d'améliorer le manuscrit.

Références

- Anonyme 1994. Recensement du Ministère de l'Habitat.
- Baize D. 1997. *Teneurs totales en élément traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation.* INRA. Editions, 410 p.
- Bennasser L. 1997. *Diagnose de l'état de l'environnement dans la plaine du Gharb : suivi de la macro-pollution et ses incidences sur la qualité hydrochimique et biologique du bas Sebou.* Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Ibn Tofail, Fac. Sci., Kenitra, 174 p.
- Bouachrine M. 1996. L'étude de la contamination métallique d'un cours d'eau marocain "cas du bas Sebou". Etude du niveau de contamination des différentes composantes de l'écosystème. Thèse de 3ème cycle, Univ. Ibn Tofail, Fac. Sci., Kénitra, 122 p.
- Castaldi P., Santona L., Cozza C., Giuliano V., Abbruzzese C., & Melis P. 2004. Recovery of soils contaminated with heavy metals: Preliminary results. *12th International Symposium on environmental pollution and its impact on life in the mediterranean region (MESAEP & SECOTOX, Antalya, Turkey, 4-8 October 2004, pp. 1232-1236.*
- Castaldi P., Garau G. & Melis P. 2004. Influence of compost from sea weeds on heavy metal dynamics in the soil-plant system. *12th International symposium on environmental pollution and its impact on life in the mediterranean region (MESAEP & SECOTOX, Antalya, Turkey, 4-8 October 2004., pp. 1322-1328.*

- CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement). 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, Winnipeg, le Conseil.
- CCME 2002. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et Santé humaine. CCME, Winnipeg.
- El Bliidi S. 2005. *Rizières du Gharb: Qualité physico-chimique, Composition faunistique et Evaluation de la contamination métallique dans les différentes composantes de l'agrosystème*. Thèse de Doctorat, Univ. Mohammed V-Agdal, Fac. Sci. Rabat, 197 p.
- El Bliidi S., Fekhaoui M., Idrissi L., El Abidi A. & Benazzou T. 2006. Contamination des rizières de la plaine du Gharb (Maroc) par des métaux traces. *Revue Québécoise des sciences et techniques de l'environnement. Vecteur Environnement*, 39, 1, 47-53.
- Eugenia G.G., Vicente A. & Rafael B. 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 9, 1, 19-25.
- Fekhaoui M., Abou Zaid H. & Foutlane A. 1993. Etude de la contamination métallique des sédiments et des algues de l'Oued Sebou soumis aux rejets de la ville de Fès (Maroc). *Bull. Inst Sci.*, Rabat, 17, 13-20.
- Giuffrè de Lopez Camelo L., Ratto de Miguez S. & Marban L. 1997. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Sci Total Environ.*, 1, 204, 3, 245-250.
- Khamar M., Bouya D., Ronneau C. 2000. Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains. *Water Qual. Res. J. Canada*, 35, 1, 147-161.
- Wilson B. & Pyatt F.B. 2006. Heavy metal dispersion, persistence, and bioaccumulation around an ancient copper mine situated in Anglesey, UK. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Wong S.C., Lia X.D., Zhang G., Qi S.H., Min Y.S. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 119, 33-44.

*Manuscrit reçu le 30 avril 2009
Version modifiée acceptée le 18 décembre 2009*