



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Badji Mokhtar -Annaba-
Faculté des Sciences
Département de Biologie

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en science
Option : Biologie végétale

Présentée par :

ZEKRI Jihane

**Etude écologique de quelques espèces
végétales et de leurs stratégies adaptatives dans
la région d'une ancienne mine d'antimoine
(Djebel Hamimet, Oum el Bouaghi)**

Présenté devant le Jury :

Président :

Mr Brinis Louhichi

Professeur, UBM Annaba

Directrice de thèse :

Mme Oualida Rached

Professeure, ENSB Constantine

Co-directeur de thèse :

Mr Tahar Ali

Professeur, UBM Annaba

Examineurs :

Mr Slimani Ali

Professeur, Université El Taref

Mme Boutabia Lamia

Maitre de conférences « A », Université El Taref

Mr Hamel Tarek

Maitre de conférences « A », UBM Annaba

Remerciements

Au terme de ce travail, Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude et mes vifs remerciements tout d'abord à **Mme Oualida RACHED**, Professeure à l'Ecole Supérieure de Biotechnologie (Constantine), pour m'avoir proposé le thème de cette thèse et réalisé plusieurs sorties sur terrain avec moi qui m'ont permis de bien me familiariser avec ma zone d'étude et de mettre en place une stratégie d'échantillonnage adéquate. Qu'elle trouve ici la preuve de toute ma reconnaissance et mes remerciements pour sa grande disponibilité, pour ses encouragements et son aide si précieuse. Je lui suis également très reconnaissante d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail tout en me permettant de travailler au sein du laboratoire de Biologie et Environnement (LBE), de L'Université des frères Mentouri de Constantine 1, dont elle était alors la directrice.

Je présente aussi mes remerciements à mon co-directeur de thèse, **Mr Tahar Ali** professeur à UBM Annaba, pour ses conseils, ses commentaires constructifs et pour m'avoir suivi et dirigé tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à **Mr Brinis Louhichi** Professeur, UBM Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Ma plus profonde gratitude au Professeur **Slimani Ali** de l'Université de El-Taref, pour l'immense privilège qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements à **Mme Boutabia Lamia**, Maitre de conférences « A » de l'Université El Taref, d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Je suis reconnaissante à **Mr Hamel Tarek**, Maitre de conférences « A », UBM Annaba, d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Je tiens à associer à mes remerciements le professeur **Hamdi Temel** de l'université Dicle (Turquie) pour son accueil dans le laboratoire ainsi que **Dr Mustafa Abdulah yilmaz** et **Dr Aida oglou** pour leurs soutiens et leurs aides et pour m'avoir bien accueillie lors de mon long séjour.

Je tiens également à remercier Professeur **Boularbah Ali**, directeur du laboratoire de microbiologie de Marrakech (Maroc) et **Dr Idir Leila** qui m'ont accueillie au sein de leur laboratoire.

Ce travail n'aurait pas eu la même consistance sans le soutien, l'aide et les nombreux conseils de **Dr Sahli Leila**, Maître de Conférences à l'Université Frères Mentouri Constantine, qui a toujours été présente dans les meilleurs moments comme dans les moins bons. Je te remercie, Leila, pour tout ce que tu m'as apporté tant au niveau humain que professionnel. Je remercie également **Dr Belaabed Ouided** Maître de Conférences à l'Université des Frères Mentouri de Constantine 1, qui m'a fait bénéficier de sa compétence et disponibilité et aide pour mettre en forme ma thèse de Doctorat. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et mes vifs remerciements. Je tiens aussi à adresser mes remerciements à **Mme Khalil N**, pour son aide.

Enfin, un grand merci pour tous mes amis et amies qui m'ont soutenue moralement et à tous ceux qui m'auront soutenue tous les jours et sans qui ces années m'auraient parues très longues.

Je remercie affectueusement ma famille, mon Père et ma Mère qui ont pris soin de moi toute ma vie, et je demande à Dieu d'avoir pitié d'eux. Je n'oublie pas, mes frères et mes sœurs qui m'ont soutenu pendant ce travail,

DEDICACES

A MA FAMILLE ET MES AMIS

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que dieu le tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

Liste des abréviations

As : Arsenic

ASC : acide ascorbique.

C° : Degré celsius.

CaCO₃: Calcaire total.

CAT : Catalase.

Cd: Cadmium

CDNB : 1-chloro-2,4dinitrobenzene.

CE : Conductivité électrique

C/p : indice de contamination /pollution

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

EDTA: ethylene diamine tetraacetic acid

EGTA : Ethylène Glycol Tétracétique

ERO : Espèces réactives de l'oxygène.

ETM : Eléments trace métallique.

FeSO₄ : sulfate ferreux

GEPPA : Groupe d'Etude des Problèmes de Pédologie Appliquée

GPx : Glutathion peroxydase.

GR : Glutathion réductase.

GSH: Glutathion réduit.

GSSG : Glutathion disulfure.

GST: Glutathion S-transférase.

HNO₃ : acide nitrique

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène.

HO₂°: Radical hydroperoxyde.

ICP- MS :

INRA : Institut National des ressources agricoles

INSU : Institut National des Sciences de l'Univers

IP : Index de la pollution

Max : Maximum

Med : Médiane

MDA: Malondialdéhyde

MDHA : monodéhydroascorbate

Min : Minimum

M.O : Matière organique

Moy : Moyenne.

NADPH oxidase : Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate-oxidase

NaHCO₃ : bicarbonate de sodium

Ø : Diamètre

O.E.B : Oum El-Bouaghi

O.N.M : Office national météorologique

PAL : phénylalanine-ammonia-lyase

Pb : Plomb

pH : Potentiel Hydrogène

PO : peroxydases

PPO : polyphenoloxydases

ppm : Partie par million (= mg.kg⁻¹)

P₂O₅ : Phosphore assimilable

Q₂ : quotient pluviométrique d'emberger

r : coefficients de corrélations de

RA : un rapport d'accumulation

RT : rapport de translocation

ROS: Reactive oxygen species.

SH: Groupement thiol.

SOD: Superoxyde dismutase.

Sb : Antimoine

S.atropurpurea : *Scabiosa atropurpurea* L.

S.chamaecyparissus : *Santolina chamaecyparissus*

SSDS : Soil Survey Division Staff.

TBA: Acide Thio Barbiturique.

TNB: Acide thionitrobenzoïque.

Zn : Zinc

Liste des Tableaux

N° de page

Tableau 1 : Contenu des roches en éléments traces métalliques (ppm), (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).....	06
Tableau 2 : Nombre d'espèces hyperaccumulatrices connues pour différents métaux et métalloïdes et familles les plus représentées (Baker <i>et al.</i> , 2000 ; Dubourguier <i>et al.</i> , 2001; Krämer, 2010 ; Rascio et Navari-Izzo, 2011).....	23
Tableau 3 : conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 9000 Perkin Elmer pour l'analyse des ETMs dans le sol et les plantes.....	50
Tableau 4 : Paramètres physico-chimique des sols	61
Tableau 5 : les analyses physico-chimique dus sol	62
Tableau 6 : Teneurs moyennes des ETM dans les sols étudiés (mg/kg).....	64
Tableau 7 : Données statistiques des teneurs en ETM dans les différents points d'échantillonnage (mg/kg).....	65
Tableau 8 : Index de la pollution de la zone d'étude	74
Tableau 9 : Données statistiques des teneurs en ETM chez la <i>S.chamaecyparissus</i>	81
Tableau 10: Données statistiques des teneurs en ETM dans chez la <i>S.atropurpurea</i>	89
Tableau 11 : Données statistiques des teneurs en ETM chez les deux plantes dans les différentes parties.....	96
Tableau 12 a : Rapports d'accumulation (RA) des différents ETM dans <i>S.chamaecyparissus</i>	119
Tableau 12 b : Rapports d'accumulation (RA) des différents ETM dans <i>S.atropurpurea</i>	120
Tableau 13 a : Rapports de translocation des différents ETM dans <i>S.chamaecyparissus</i>	122
Tableau 13 b : Rapports de translocation des différents ETM dans <i>S.atropurpurea</i>	123
Tableau 14 : Données Statistiques de l'activité de la catalase chez <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	134
Tableau 15 : Données Statistiques de l'activité de la Glutathion S-Transférase chez <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	144
Tableau 16 : Données Statistiques de la peroxydase chez <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	151
Tableau 17 : Données Statistiques de l'activité de la polyphénol-oxydase chez <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	158
Tableau 18 : Données Statistiques de l'activité de phénylalanine-ammonia-lyase chez <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	164

Liste des figures

N° de page

Figure 1 : Phases porteuses des ETM dans les sols et influence sur leur mobilité (Juste, 1995).	08
Figure 2: Fraction de métaux et métalloïdes adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (<i>d'après Song et al. 2010</i>)	09
Figure 3 : Les différents procédés de phytoremédiation et le rôle des plantes (Morel, 2010)..	17
Figure 4 : Schématisation de la balance entre les ERO et les antioxydants (Bertrand, 2008).	25
Figure 5. Origine des radicaux libres et des ROS (Favier, 2003).....	26
Figure 6 : Biosynthèse et cycle d'oxydoréduction du glutathion (Anjum et al., 2012), modifié par Gill et al.,(2013).	31
Figure 7 a : Localisation de la zone d'étude.....	39
Figure 7 b : Localisation et description de la zone d'étude.....	40
Figure 8 : Diagramme ombrothermique de Bagnouls et Gaussen de la période de 2004 à 2013.....	41
Figure 9 : Climagramme d'Emberger de la zone d'étude.....	42
Figure 10 : Triangle textural américain, système USDA (SSDS, 1993).....	47
Figure 11 : Le four à microondes et les bombes en téflon utilisés dans l'extraction des ETMs.....	48
Figure 12 : Perkin Elmer type ELAN 9000 (ICP-MS). (Centre de recherche DUPTAM, université de Dicle, Turquie).....	50
Figure 13 : Variation des valeurs de pH dans les sols étudiés.....	55
Figure 14 : Variation des taux en matière organique (%) dans les sols étudiés	56
Figure 15: variation des valeurs de la Conductivité électrique (mS/cm) dans les sols étudiés...	57
Figure 16 : Variations des taux en Calcaire total (%) dans les sols étudiés.....	59
Figure 17 : Variations des taux en Calcaire actif (%) dans les sols étudiés.....	60
Figure 18 : variation des valeurs de P ₂ O ₅ dans les sols étudiés.....	61
Figure 19 : Analyse granulométrique des sols.....	64
Figure 20 : Teneurs totales en Chrome des différents sols prélevés.....	66
Figure 21 : Teneurs totales en Arsenic des différents sols prélevés.....	67
Figure 22 : Teneurs totales en Cadmium des différents sols prélevés.....	68
Figure 23 : Teneurs totales en Plomb des différents sols prélevés.....	69
Figure 24 : Teneurs totales en Antimoine des différents sols prélevés.....	70

Figure 25 : Teneurs totales en Zinc des différents sols prélevés.....	71
Figure 26 : Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	83
Figure 27 : teneurs moyennes en As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	84
Figure28 : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	85
Figure 29 : Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	86
Figure 30 : Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	87
Figure 31 : Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.chamaecyparissus</i> en fonction des différentes sous zone.....	88
Figure32: teneurs moyennes en Cr($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone	90
Figure 33 : teneurs moyennes en As($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone.....	91
Figure34 : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S. atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone.....	92
Figure35: teneurs moyennes en SB ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone.....	93
Figure36: teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone.....	94
Figure37: teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez <i>S.atropurpurea</i> en fonction des différentes sous zone.....	95
Figure 38 a : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	97
Figure 38 b : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	98
Figure 39 a: Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	99
Figure 39 b: Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	100
Figure 40 a: Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	101

Figure 40 b: Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	102
Figure 41 a: Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	104
Figure 41 b: Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	104
Figure 42 a: Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	105
Figure 42 b: Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	105
Figure 43 a: Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.chamaecyparissus</i>	107
Figure 43b: Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de <i>S.atropurpurea</i>	108
Figure 44 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	109
Figure 44 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	109
Figure 45 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	110
Figure 45 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	111
Figure 46 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	112
Figure 46 b: Comparaison entre les teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	112

Figure 47 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	113
Figure 47 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	114
Figure 48 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	115
Figure 48 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	115
Figure 49 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties aériennes de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	116
Figure 49 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les parties racinaires de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.artropurpurea</i>	116
Figure 50 : Valeurs moyennes des RA des différentes sous zones chez <i>S.chamaecyparissus</i>	121
Figure 51 : Valeurs moyennes des RA des différentes sous zones chez <i>S.atropurpurea</i>	121
Figure 52 a : Valeurs moyennes des (RT) des différentes sous zones chez <i>S.chamaecyparissus</i>	125
Figure 52 b : Valeurs moyennes des RT des différentes sous zones chez <i>S.atropurpurea</i>	126
Figure 53 : Activité de la catalase de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	135
Figure 54 : Activité de la glutathion S-transférase de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	143
Figure 55 : Activité de la peroxydase de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	152
Figure 56 : Activité de la polyphénoloxydase de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	159
Figure 57 : Activité de la phénylalanine-ammonia-lyase de <i>S.chamaecyparissus</i> et <i>S.atropurpurea</i>	166

SOMMAIRE

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

CHAPITRE 1: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Définition des métaux et origines des métaux lourds.....5

I.1.1. Définition des métaux et métalloïdes et des éléments traces métalliques.....5

I.1.2. Les origines des éléments traces métalliques dans le sol.....5

I. 1.2.1. Origine naturelle.....5

I.1.2.2. L'origine anthropique.....6

I.3. Facteurs affectant et influençant la rétention et la mobilité des éléments en traces minéraux.....7

I.3.1.pH.....8

I.3.2. Potentiel redox.....9

I.3.3. La force ionique de la solution du sol.....10

I.3.4. La matière organique.....11

I.4. Les principaux constituants minéraux et organiques du sol.....11

I.4.1. La fraction minérale.....11

I.4.1.1.L'argile.....11

I.4.1.2. Carbonates.....12

I.4.1.3. Oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse12

I.4.2. Macromolécules organiques et complexe argilo-humique.....13

I.5. métaux lourds dans la plante.....13

I.5.1. Mécanismes de transport des éléments-traces au sein du végétal.....13

I.5.1. 1 Absorption racinaire.....14

I.5.1. 2 Translocation.....15

I.5.1. 3 Accumulation.....15

I.5.2. La phytoremédiation : un procédé biologique de dépollution des sols.....16

I.5.2.1. définition de la phytoremédiation.....16

I.5.2.2. Différentes techniques de phytoremédiation.....17

I.5.3. Les espèces végétales métallobytophytes.....20

I.5.3.1 plantes excluantes.....21

I.5.3.2. Plantes hyperaccumulatrices.....22

I.5.3.3. Plantes indicatrices	24
I.6. Plantes et stress oxydatif	24
I.6.1. Définition du stress oxydatif	25
I.6.2. Conséquences du stress oxydatif	27
I.6.2.1. peroxydation lipidique (lipoperoxydation).....	27
I.6.2. 2. L'oxydation des protéines.....	27
I.6.2.3. Dommages de l'ADN.....	27
I.6.3. Les antioxydants	28
I.6.3.1. Définition des antioxydants	28
I.6.3.1.1. Les principaux antioxydants non enzymatiques	29
<i>a. L'ascorbate ou vitamine C</i>	29
<i>b. Le glutathion</i>	29
<i>c. La vitamine E</i>	31
<i>d. Les caroténoïdes</i>	32
I.6.3.1.2. Les principaux antioxydants enzymatiques	33
a. La catalase	33
b. Les peroxydases (POD).....	33
c. Polyphénoloxydase.....	34
d. La glutathion-transférase	34

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

II.1. Présentation de la zone d'étude	38
II.1.1. Situation géographique.....	38
II.1.2. Situation pédologique.....	38
II.1.3. Géologie	38
II.1.4. Hydrographie	40
II.1.5. Climat.....	40
II.1.6. Végétation.....	42
II.2. plan d'échantillonnage	42
II.2. 1. Echantillonnage et prélèvement du sol.....	43
II.2.2. Echantillonnage et prélèvement de la végétation	43
a. Pour la détermination des teneurs métalliques.....	44
b. Pour la mesure de l'activité des enzymes antioxydantes.....	44
II.3. Méthodes d'analyses physico-chimiques des sols	44

II.3.1. pH du sol.....	44
II.3.2. Conductivité électrique (CE).....	45
II.3.3. Dosage de la matière organique	45
II.3.4. Dosage du calcaire total.....	45
II.3.5. Le calcaire actif (CA).....	46
II.3.6. Dosage du Phosphore assimilable (P ₂ O ₅).....	46
II.3.7. Analyse granulométrique.....	46
II.4. Détermination des teneurs métalliques	48
II.4.1. Détermination des ETM dans les sols et dans les plantes	48
II.4.1.1. Dosage des éléments traces métalliques dans les sols et dans les plantes	48
II.5. Mesure des enzymes du système anti-oxydant	50
II.5.1. Dosage de l'activité catalase (CAT)	51
II.5.2. Dosage des activités des polyphenoloxydases (PPO) et des peroxydases (PO).....	51
II.5.2.1. <i>Co-Extraction des polyphenoloxydases (PPO) et des peroxydases (PO)</i>	51
II.5.2.1.1. <i>Dosage de l'activité peroxydase (PO)</i>	51
II.5.2.1.2. <i>Dosage de l'activité polyphénoloxydase (PPO)</i>	52
II.5.3. Activité phénylalanine-ammonia-lyase (PAL).....	52
II.5.4. Glutathion S-transferase (GST)	53
II.5.5. Dosage des protéines.....	53
II.6. Analyse statistique des résultats	53

CHAPITRE III: Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physico-chimique générale et teneurs en ETM dans le sol et la végétation	54
III.1.1. Caractérisation physico-chimique et teneurs en ETM des sols	54
III.1.1.1. Caractérisation physico-chimique des sols	54
III.1.1.1.1. Le potentiel hydrique (pH)	54
III.1.1.1.2. Matière organique (%).....	55
III.1.1.1.3. La conductivité électrique (CE).....	56
III.1.1.1.4. Calcaire total	58
III.1.1.1.5. Calcaire actif	59
III.1.1.1.6. P ₂ O ₅	60

III.1.1.1.7 .Granulométrie	63
III.1.1.2. Caractérisation des Teneurs en ETM dans le sol	64
III.1.1.2.1. Chrome	66
III.1.1.2.2. Arsenic	67
III.1.1.2.3. Cadmium	68
III.1.1.2.4. Plomb	69
III.1.1.2.5. Antimoine	70
III.1.1.2.6. Zin.....	71
III.1.1.2.1. Indices de contamination.....	72
a. Indice de contamination /pollution.....	72
b. Index de la pollution (IP).....	73
III.1.1.2.2. Discussion des corrélations et des résultats relatifs a la physico-chimie et les ETM dans le sol.....	75
III.1.1.3. Caractérisation des Teneurs en ETM dans le végétal	81
III.1.1.3.1. Teneurs en ETM chez <i>Santolina chamaecyparissus</i>.....	81
III.1.1.3.1.1. Chrome.....	82
III.1.1.3.1.2. Arsenic	83
III.1.1.3.1.3. Cadmium.....	84
III.1.1.3.1.4. Antimoine	85
III.1.1.3.1.5. Plomb.....	86
III.1.1.3.1.6. Zinc.....	87
III.1.1.3.2. Teneurs en ETM chez <i>Scabiosa atropurpurea</i> L.....	88
III.1.1.3.2.1. Chrome.....	90
III.1.1.3.2.2. Arsenic	91
III.1.1.3.2.3. Cadmium.....	92
III.1.1.3.2.4. Antimoine.....	92
III.1.1.3.2.5. Plomb.....	93
III.1.1.3.2.6. Zinc.....	94
III.1.1.3.3. Comparaison des teneurs en ETM des deux plantes.....	95
III.1.1.3.3.1 Effet organe	95
III.1.1.3.3.1.1. Cadmium.....	97
III.1.1.3.3.1.2. Chrome.....	98
III.1.1.3.3.1.3.Arsenic	101
III.1.1.3.3.1.4. Plomb.....	103

III.1.1.3.3.1.5. Zinc.....	104
III.1.1.3.3.1.1. Antimoine	106
III.1.1.3.3.2 Effet espèce.....	108
III.1.1.3.3.2.1. Cadmium.....	108
III.1.1.3.3.2.2. Plomb.....	110
III.1.1.3.3.2.3. Zinc	111
III.1.1.3.3.2.4. Chrome.....	112
III.1.1.3.3.2.5. Arsenic.....	113
III.1.1.3.3.2.6. Antimoine.....	115
III.1.1.3.4. Indices de contamination ou d'accumulation.....	117
a. Rapport d'accumulation (RA).....	117
b. Rapport de translocation (RT).....	122
III.1.1.3.5. Discussion des corrélations et des résultats relatifs aux ETM	
 dans la végétation.....	126
III.2. Effet des métaux lourds sur le système antioxydant des plantes étudiées.....	135
III.2.1. Catalase	135
III.2.1.1. Effet du Cadmium sur la catalase.....	136
III.2.1.2. Effet du Plomb sur la catalase.....	137
III.2.1.3. Effet du Chrome sur la catalase	138
III.2.1.4. Effet de l'Antimoine sur la catalase	139
III.2.1.5. Effet du Zinc sur la catalase.....	140
III.2.1.6. Effet de l'Arsenic sur la catalase	142
III.2.2. Glutathion S-Transférase (GST).....	143
III.2.2.1. Effet du Zinc sur la Glutathion S-Transférase.....	145
III.2.2.2. Effet du Cadmium sur la Glutathion S-Transférase	146
III.2.2.3. Effet de l'Antimoine sur la Glutathion S-Transférase	147
III.2.2.4. Effet de l'Arsenic sur la Glutathion S-Transférase	147
III.2.2.5. Effet du Plomb sur la Glutathion S-Transférase	148
III.2.2.6. Effet du Chrome sur la Glutathion S-Transférase	149
III.2.3. Peroxydase (POD)	150
III.2.3.1. Effet du Cadimium sur la Peroxydase.....	152
III.2.3.2. Effet de l'Antimoine sur la Peroxydase	153

III.2.3.3 Effet de l'Arsenic sur la Péroxydase.	154
III.2.3.4. Effet du Plomb sur la Péroxydase	155
III.2.3.5. Effet du Zinc sur la Péroxydase	156
III.2.3.6. Effet du Chrome sur la Péroxydase	156
III.2.4.La polyphénoloxydase (PPO)	157
III.2.4.1. Effet du Cadmium sur la polyphénoloxydase	159
III.2.4.2. Effet du Chrome sur la polyphénoloxydase	160
III.2.4.3. Effet de l'Arsenic sur la polyphénoloxydase.....	161
III.2.4.4. Effet de l'Antimoine sur la polyphénoloxydase	161
III.2.4.5. Effet du Zinc sur la polyphénoloxydase.....	162
III.2.4.6. Effet du Plomb sur la polyphénoloxydase	163
III.2.5. La phénylalanine-ammonia-lyase	164
III.2.5.1.Effet du Cadmium sur la phénylalanine-ammonia-lyase	166
III.2.5.2. Effet du Chrome sur la phénylalanine-ammonia-lyase.....	167
III.2.5.3. Effet de l'Arsenic sur la phénylalanine-ammonia-lyase	168
III.2.5.4. Effet de l'Antimoine sur la phénylalanine-ammonia-lyase	169
III.2.5.5. Effet du Zinc sur la phénylalanine-ammonia-lyase.....	169
III.2.5.6. Effet du Plomb sur la phénylalanine-ammonia-lyase.....	170
Conclusion	172
Références bibliographiques	177

ملخص

Résumé

abstract

Les activités anthropiques (industrielles, minières et agricoles), qui se sont intensifiées au cours du siècle dernier, ont entraîné une accumulation dans les sols de certains éléments traces métalliques et métalloïdes (ETM). Ceux-ci sont responsables d'une altération de la qualité des sols, du fonctionnement des écosystèmes et de la qualité des eaux souterraines, dans certaines Zones. De plus, contrairement aux composés organiques, les ETM ne sont pas biodégradables, même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique, du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif (SASMAZ et al ,2008).

L'accumulation de métaux lourds dans les sols est une préoccupation en production agricole en raison de leurs effets néfastes sur la croissance des cultures, la qualité des produits alimentaires et la santé de l'environnement (Augusto Costa AC, 2001). L'exploitation minière représente l'une des plus importantes sources de métaux lourds dans notre environnement, générés par les opérations d'extraction et de broyage minier (Lee et al., 2001). De ce fait, des niveaux élevés de concentrations en métaux peuvent être accumulés aux voisinages des mines métallifères en raison de la dispersion superficielle du toxique dans les sols environnants, dans les cultures et les cours d'eau. Ils peuvent ainsi présenter un risque énorme sur la santé des résidents au voisinage de zones minières et aussi un véritable danger pour les autres maillons de la chaîne trophique (Jung, 2001).

L'exploitation minière en Algérie remonte à l'antiquité et son premier développement connu date du 9ème siècle (Wadjiny, 1998). Cette activité à été de longue date, un des plus importants piliers de l'économie du pays. Ces derniers sont souvent à l'origine d'importants dégâts sur la végétation en place entraînant la diminution de la diversité et des changements importants dans les caractéristiques des sols. Les zones minières sont généralement caractérisées par des sols nus et une végétation très éparse, dominée par des espèces végétales très résistantes à la pollution et des sols très pollués par les métaux lourds.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à une ancienne mine d'antimoine dans la région de Djebel Hamimat. D'après Rached-Mosbah et Gardou (1989) et Sondag (1980) la mine a généré d'importantes quantités de déblais, qui par conséquence, ont entraîné la contamination de toute la région environnante. L'existence de cette mine nous a amené à nous poser des questions concernant la présence d'espèces tolérantes et accumulatrices. Un nombre limité et restreint de plantes se révèlent capables de pousser sur des sols à fortes

contaminations par les métaux lourds. Ces espèces qui se développent sur des sols naturellement riches en éléments métalliques ont été utilisées comme indicateurs, lors de prospections minières. Certaines de ces espèces végétales, qualifiées d'hyperaccumulatrices, sont capables de stocker de très grandes quantités de métaux dans leurs parties aériennes (Bani et al., 2007 ; Montarges-Pelletier al., 2008 et Kraemer, 2010). Ces plantes résistantes, par leurs capacités d'immobilisation ou d'absorption des métaux lourds, pourraient constituer un outil intéressant, pour estimer les risques de transfert potentiel des métaux lourds au sein de l'écosystème et aussi comme outil de réhabilitation des sols et des déblais de mine (Martin et al., 1996 ; Sbartai et al., 2012). Ces plantes utilisent alors des mécanismes spécifiques de défense pour rendre les métaux moins ou non disponibles afin de réduire leurs toxicités. Deux stratégies sont observées : l'exclusion qui consiste à éviter toute absorption des métaux, présents à des concentrations très élevées au niveau du sol et, l'accumulation voire l'hyperaccumulation, qui se traduit par une importante absorption des métaux lourds, pouvant se réaliser avec de faibles concentrations de ces derniers dans le sol. En outre, certaines plantes tolèrent les métaux avec une faible vitesse de translocation vers les parties aériennes, en effectuant une protection de leur photosynthèse (Aoun, 2009). Plusieurs études ont été effectuées dans différents pays, dont l'Algérie, sur la contamination ou la pollution par les ETM des sols, des plantes et des eaux résultant de l'activité minière. Déterminer la teneur totale en ETM, pour évaluer le degré de contamination métallique des sols, est une approche valide pour mieux étudier le degré et l'ampleur de la contamination dans le système sol-plante. (Van Oort et al., 2002; Li et Thornton., 2001. Les métaux lourds sont des éléments non biodégradables et doivent par conséquent être extraits des sites pollués si l'on souhaite les réhabiliter. Ainsi, la phytoremédiation, technique récente peu onéreuse de dépollution, utilise les plantes pour éliminer, contenir ou rendre moins toxiques les contaminants environnementaux (Salt, 1998 ; Pilon-Smits, 2005 et Vangrosveld et al., 2009). Parmi les travaux qui ont été effectués sur la région minière, le travail de Bentellis et al. (2014) qui a évalué l'étendue de la pollution par les éléments traces métalliques au niveau de l'oued Dahimine qui se situe au bas de la zone d'exploitation minière du Djebel hamimat. Notre étude porte, par contre, sur la zone située en amont de celle explorée par Bentellis et où sont localisés l'ensemble des déblais de mine. Notre travail porte sur l'évaluation du degré de contamination métallique (Sb, As, Pb, Cd, Cr et Zn) des déblais de mines et des sols les entourant. Il porte également sur la détermination du mode de tolérance et de résistance, vis-à-vis des ETMs, de deux plantes, *Scabiosa atropurpurea* L. et *Santolina chamaycyparissus*, n'ayant encore jamais l'objet d'aucune étude de ce point de vue.

Pour leur survie, les plantes doivent s'adapter à de tels milieux par l'acquisition de mécanismes de tolérance et de stratégies de défense. L'une de ces stratégies consiste dans la production d'antioxydants réagissant avec les radicaux libres produits à la suite des réactions entre les métaux lourds et les fonctions métaboliques. Le système anti-oxydant jouerait un rôle central dans la détoxification des métaux lourds ayant pénétré dans la cellule. Il est donc important de bien comprendre, d'une part, les événements conduisant à un stress oxydant et, d'autre part, les mécanismes biochimiques impliqués dans la réponse à ce stress. Les plantes produisent des enzymes antioxydantes ainsi que des composés non enzymatiques pour se protéger contre ce stress, ce qui permet le maintien d'une capacité antioxydante élevée dans les cellules et l'augmentation de la tolérance au stress, donc, il est intéressant de connaître quelles sont les stratégies adoptées par les deux espèces, et d'envisager leurs utilisations pour la remédiation des sols pollués par les métaux lourds en question.

Les objectifs de ce travail de thèse visent à :

- Evaluer le taux des ETMs suivants : Sb, As, Cd, Cr, Pb et Zn dans le sol des différentes sous zone de la région d'étude.
- Déterminer leur transfert dans le système sol-plante, en évaluant la contamination et l'accumulation de ces ETMs au niveau des deux parties aériennes et racinaires, chez les deux espèces qui poussent dans les différentes sous zone de la région d'étude, et savoir si ces espèces sont spécifiques à un élément ou bien à plusieurs éléments métalliques.
- Déterminer la principale voie de contamination de ces espèces par le calcul de certains indices, pour évaluer le degré d'accumulation ou de contamination au niveau du sol et aussi l'accumulation et la translocation de ces ETM vers les différents organes.
- Connaitre la capacité de ces deux espèces à résister contre les concentrations très élevées en ETMs, et s'il est possible de les utiliser pour la phytoremediation des sols miniers ?
- Déterminer les activités enzymatiques et non enzymatiques antioxydantes chez *Scabiosa atropurpurea L.* et *Santolina chamaycyparissus* afin de contribuer à la progression de la compréhension des stratégies adaptatives et des mécanismes de tolérance des espèces végétales.

Trois approches sont envisagées : la première concerne l'étude en milieu naturel des sols de la région minière, répartis sur 24 points de 6 sous-zones, afin de les caractériser sur le plan physico-chimique et déterminer leurs teneurs en ETMs. La deuxième approche s'articule sur le mode de tolérance de deux espèces métallophytes, *Scabiosa atropurpurea L.*

et *Santolina chamaycyparissus* par la quantification de leurs teneurs métalliques et par la détermination des différents indices de contamination et de translocation. La dernière approche a permis la détermination de l'activité antioxydante chez les deux espèces, en évaluant leur système de défense cellulaire développé pour leur survie au stress métallique.

I.1. Définition des métaux et origines des métaux lourds

I.1.1. Définition des métaux et métalloïdes et des éléments traces métalliques

Les métaux lourds sont des métaux formant des précipités insolubles avec les sulfures, dont la masse volumique est supérieure à 6 g.mL^{-1} (parfois la définition donne une limite de 4,5 ou $5,0 \text{ g.mL}^{-1}$) et dont le numéro atomique est supérieur à 20. Ils sont caractérisés par l'existence d'un réseau métallique à l'état solide (des ions positifs dans une mer d'électrons) et par une tendance à céder des électrons (s'oxyder). Les métaux lourds sont réputés toxiques, alors que certains sont des oligo-éléments (Cu, Zn, Fe). C'est pourquoi le terme de métal lourd est souvent appliqué à tort à des éléments en raison de leur toxicité.

Le Si, Ge, As, Se, Sb et Te sont des **métalloïdes** (qui ont un caractère métallique partiel ou peuvent exister sous des formes métalliques ou non métalliques). **Les métaux lourds** ainsi que **les métalloïdes** sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Les plus toxiques d'entre eux sont le cadmium, l'arsenic, le plomb et le mercure. Ces éléments sont présents naturellement dans la croûte terrestre et dans tout organisme vivant, à des concentrations variables suivant les milieux et les organismes. La pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde (chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium et mercure) (Koller, 2004).

Les éléments sont dits *traces* par rapport à leur concentration massique dans un certain milieu. Lorsque leur teneur est inférieure à un pour mille en moyenne dans la croûte terrestre, ce sont des éléments traces de la croûte. Lorsque leur concentration est inférieure à 0,1 pour mille dans les êtres vivants (certains auteurs donnant une limite de 1 % dans les plantes), ils sont qualifiés d'éléments-traces des êtres vivants. Certains métaux sont des éléments majeurs (Ca, Mg, K), d'autres des éléments-traces (Zn, Cd, Cu, Co, Cr, Tl, Hg, Ni, Mo, Pb). Certains métalloïdes ou non-métaux sont des éléments majeurs (C, O), d'autres des éléments-traces (Se, As). Les éléments en traces pour désigner les polluants inorganiques faisant l'objet de notre étude, c'est-à-dire **Sb, As, Zn, Cd, Cr, Pb**.

I.1.2. Les origines des éléments traces métalliques dans le sol

I. 1.2.1. Origine naturelle

Les ETM sont naturellement présents dans la croûte terrestre et les roches en faibles quantités (Tableau 1). Ils sont en partie libérés lors de l'altération de la roche mère (roches magmatiques, métamorphiques ou sédimentaires) par l'altération des minéraux

primaires et secondaires comme les argiles, oxydes et carbonates. Et qui suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leurs concentrations à la surface du globe (Garret, 2000). Ils constituent le pool endogène appelé fond pédogéochimique : concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique (Alloway, 1995; Baize and Tercé 2002).

Tableau 1 : Contenu des roches en éléments traces métalliques (ppm), (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Eléments	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basiques	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches argileuses sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,02-0,9	0,22-0,3	0,05	0,035
Co	35-50	1,0-10	1-7	11-20	0,3-10	0,1-3,0
Cr	170-200	15-50	4-25	60-100	20-40	5-16
Cu	60-120	15-80	10-30	40	5-30	2-10
Hg	-	-	0,08	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
Mn	1200-2000	500-1200	350-600	500-850	100-500	200-1000
Mo	1,0-1,5	0,6-1,0	1-2	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
Ni	130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
V	200-250	30-100	40-90	100-130	10-60	10-45
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10-25

I.1.2.2. L'origine anthropique

La pollution par les ETM proviennent d'émissions minières et industrielles. Les activités industrielles sont des sources importantes d'ETM, pour l'environnement en général et pour les écosystèmes terrestres en particulier. Les sources de contaminations industrielles sont la production de batteries ou d'accumulateurs, de matières plastiques, de vernis, de pigments, de produits phytosanitaires et d'engrais (Rieuwertz et al. 1999; Stepniewska et Bucior 2001).

Les rejets industriels, notamment composés de métaux lourds, sont les plus toxiques pour le sol même en faibles quantités et causent des problèmes de phytotoxicité et polluent les eaux souterraines. Avec la révolution industrielle, en particulier depuis le début du 20ème siècle, l'exploitation des mines métallifères en vue de la production de produits manufacturés a augmenté de façon considérable les sources de pollutions (Nriagu, 1989; Douay et al. 2008).

La métallurgie (mines, fonderies) participe de façon importante à la contamination des sols *via* les rejets atmosphériques et le stockage des déchets (van Alphen 1999; Goodarzi et al. 2002). Comme conséquence directe de l'exploitation minière à ciel ouvert, le sol est détruit et la contamination peut atteindre une superficie considérable. Ce qu'il en reste est généralement dégradé et peut continuer à endommager l'environnement longtemps après la période d'exploitation minière. L'arrêt des exploitations minières produit souvent plus de problèmes à l'environnement que les opérations minières elles-mêmes. Les polluants peuvent être transférés à partir des résidus et déchets balancés des décharges à proximité des sols, par le drainage minier ou de dépôts atmosphériques de poussières soufflées par le vent. Les conditions climatiques et hydrologiques, (Batista *et al.*, 2007; López *et al.*, 2008), déterminent l'emplacement des zones potentiellement contaminées.

I.3. Facteurs affectant et influençant la rétention et la mobilité des éléments en traces minéraux

La biodisponibilité et la mobilité des ETM varient à la fois selon leurs concentrations et leur spéciation dans les sols. Elles sont contrôlées par les paramètres physico-chimiques des sols (pH, potentiel redox, texture, teneur en matières organiques,... etc.) ou biologiques (Plantes et microorganismes) (Hough et al. 2003; Tazisong et al. 2004) (Figure 1). Les facteurs les plus influents sur la biodisponibilité et la mobilité des ETM dans les sols sont détaillés ci-dessous.

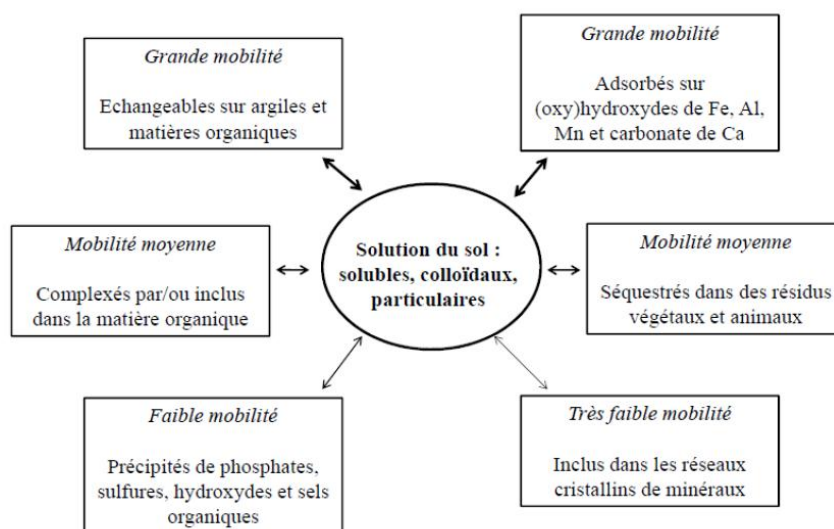


Figure I : Phases porteuses des ETM dans les sols et influence sur leur mobilité (Juste, 1995).

I.3.1.pH

Le pH du sol est un paramètre très influant, il joue un rôle important dans la mobilité des ETMs, notamment dans leur mise en solution et aussi dans de nombreuses réactions physico-chimiques telles que les réactions de précipitation/solubilisation ou l'adsorption/désorption sur les phases solides du sol et la spéciation des métaux en solution aqueuse (Weng et al. 2005). La diminution du pH de la solution du sol augmente le nombre de protons dans la solution du sol, ceux-ci entrent en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur la CEC et provoquent ainsi leur mise en solution (McLaughlin, *et al.*, 2000). Inversement, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles. L'augmentation du pH provoque souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la disponibilité de toutes les espèces ioniques (Deneux-Mustin *et al.*, 2003). Cependant, elle induit également la dissolution de matières organiques et la formation de complexes organo-métalliques plus solubles (Chaignon, 2001). Gandois et son équipe (2010) ont montré que dans les conditions alcalines ($\text{pH} > 7$), la solubilité de certains ETM n'est pas correctement prédite par le pH. Dans ce cas, le pH est souvent couplé à d'autres caractéristiques physico-chimiques comme le carbone organique total ou dissous et les teneurs en Fe, ceux-ci ont, dans ce cas, une influence non négligeable sur la spéciation du métal (Figure 2) (Gandois *et al.*, 2010). Les variations de pH ont donc des conséquences complexes

et parfois contraires sur la mobilité des ETM, en particulier en présence de ligands organiques et inorganiques.

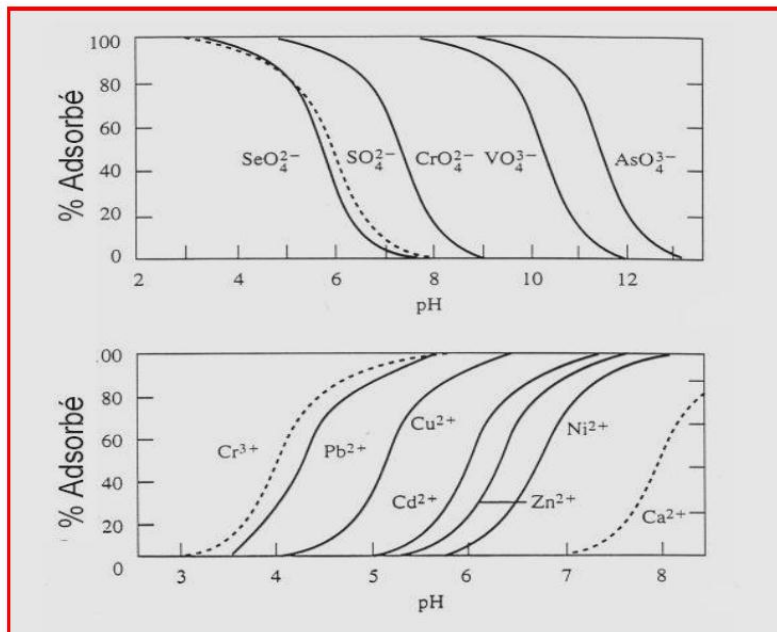


Figure 2: Fraction de métaux et métalloïdes adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (*d'après Song et al. 2010*)

I.3.2. Potentiel redox

Les conditions d'oxydo-réduction déterminent le comportement des éléments chimiques à plusieurs valences. Elles mesurent l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. Ainsi, les formes oxydées prédominent pour un potentiel redox élevé, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites. Le potentiel redox des sols varie souvent avec les conditions d'hydromorphie, les valeurs les plus courantes sont comprises entre - 200 mV et 400 mV (Remon, 2006). Ce domaine de variation recouvre différents degrés d'oxydation de nombreuses espèces en solution, influant ainsi directement ou indirectement sur la mobilité des métaux qui constituent ces espèces minérales. Elle influence la capacité d'un ETM à se fixer sur une phase réceptrice en modifiant le degré d'oxydation de l'élément, ou celui de la phase. Une modification du produit de solubilité de cette association potentielle peut de ce fait intervenir, en la privilégiant ou en la défavorisant.

Outre l'influence directe du potentiel rédox du milieu sur l'état d'oxydation des ETM et donc sur leur mobilité, ce facteur intervient également sur les composants du sol qui fixent les métaux (Moszkowicz, 2002). Les conditions réductrices sont rencontrées lorsqu'il y a une faible teneur ou une absence d'oxygène (anaérobies), comme dans un sol saturé d'eau (Alloway, 2013). À l'inverse, les conditions oxydantes (aérobies) se distinguent normalement dans des milieux bien drainés et/ou perméables où l'oxygène n'est pas consommé ou utilisé. Ce potentiel influence la capacité d'un ETM à se fixer sur une phase réceptrice en modifiant le degré d'oxydation de l'élément, ou celui de la phase. Globalement, les conditions oxydantes favorisent la rétention des ETMs dans les sols par des mécanismes de précipitation, tandis qu'un état réducteur accélère leur migration, à la suite de la dissolution de complexes (USEPA., 1992).

I.3.3. La force ionique de la solution du sol

La solution du sol se compose d'eau, de substances minérales dissoutes constituées essentiellement de divers anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), et de matières organiques dissoutes dont la composition est similaire à celle des acides humiques et fulviques (Koskinen & Harper, 1990). La présence de matières organiques dissoutes endogènes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration (totale) en un cation augmente avec la formation de complexe organo-métallique (Salomons *et al.*, 1995).

La force ionique est déterminée par la teneur en sels solubles de la solution du sol. Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible. La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'absorption de l'élément par le sol, en favorisant la formation de complexes d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément (Espiau, 1994 ; Pantzar-Kallio & Manninen, 1997).

I.3.4. La matière organique

La MO affecte la mobilité et la disponibilité des ETMs dans le sol, en exerçant une réaction de complexation par le biais des mécanismes d'adsorption. Ainsi, d'une manière générale, un sol riche en MO favorise la complexation de ces éléments, tandis qu'un sol pauvre en MO favorise la disponibilité des ETMs (Livens, 1991).

I.4. Les principaux constituants minéraux et organiques du sol

Un sol est un système complexe, composé schématiquement d'une phase solide (constituée de plusieurs éléments), d'une phase aqueuse (la solution du sol) et de gaz (Pansu et Gautheyrou, 2003). Les métaux présents dans la phase solide, se répartissent entre la fraction organique et la fraction minérale. Les oxydes métalliques, la matière organique, les argiles, les carbonates et la silice sont impliqués dans la rétention des métaux.

La disponibilité des ETM est essentiellement commandée par des processus d'adsorption à la surface des particules ou d'incorporation à l'intérieur des phases solides. La répartition des ETM dans les différentes phases du sol n'est pas figée au cours du temps et va donc dépendre des caractéristiques de l'élément (spéciation chimique, valence, réactivité) et des conditions du milieu (Citeau *et al.*, 2008).

I.4.1. La fraction minérale

Duchauour (1991) différencie dans la fraction minérale, selon la période de formation et l'abondance dans les différentes fractions granulométriques du sol, des minéraux :

-appelés « primaires » (quartz, feldspaths, micas,...) hérités de la roche mère, nouveaux dits « secondaires » argiles, oxydes libres, ...) qui constituent l'essentiel de la fraction fine et résultent de l'altération biogéochimique de certains minéraux primaires. Au sein de la fraction minérale, les principaux constituants susceptibles de retenir les éléments en traces minéraux sont les argiles, les carbonates et Oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse.

I.4.1.1.L'argile

Ce sont des aluminosilicates formés par la superposition de feuillets octaédriques et tétraédriques. Ces feuillets sont plus ou moins espacés et entre eux s'intercalent des cations

tels que K^+ , Ca^{2+} et Na^+ . Les particules d'argile sont de taille inférieure à $2\mu m$. Cela leur confère une importante surface de contact et par conséquent une forte réactivité. Elles peuvent ainsi développer d'importantes surfaces spécifiques et possèdent alors des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes. Les trois mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont l'adsorption physique et chimique de surface.

I.4.1.2. Carbonates

Les carbonates sont représentés de façon très variable dans les sols. Leur présence est gouvernée par la nature du matériau parental, les plus riches en calcaire étant d'origine principalement sédimentaire. Leur dissolution est rapide, et la présence de carbonates actifs (ou réactifs) maintient le pH du sol à une valeur élevée, provoquant un accroissement de la complexation de la majorité des ETM sur les phases particulières (Calvet, 2003). En sol calcaire, les carbonates de calcium sont les constituants majeurs qui interviennent dans la fixation des éléments traces, soit par adsorption, soit par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de $CaCO_3$ (Juste, 1995). Il est fréquent que des carbonates précipitent dans les sols sous forme d'horizon d'accumulation ou de concrétions (Legros, 2007), entraînant la co-précipitation d'ETM associés.

I.4.1.3. Oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse

Les oxydes et les hydroxydes sont des minéraux cristallisés qui sont principalement présents dans les argiles. Les composés du Fe, Al et Mn sont les plus fréquents. La nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces de ces minéraux dépendent d'une part des caractéristiques propres aux minéraux, et d'autre part des conditions physico-chimiques à l'interface solide/liquide (Calvet, 2003).

Dans la majorité des sols, les oxydes de fer et de manganèse représentent la phase de rétention privilégiée de beaucoup de métaux. En effet, les ETM, chargés positivement sous formes ioniques ou complexés, vont pouvoir être fixés sur les oxydes et hydroxydes par ionisation des groupes OH de surfaces. Le nombre de fonctions ionisées varie principalement avec la force ionique et le pH de la solution avoisinante.

I.4.2. Macromolécules organiques et complexe argilo-humique

Le Complexe Argilo-Humique (CAH), aussi appelé complexe adsorbant, est une association de minéraux argileux et de macromolécules organiques ayant des propriétés fortes de stabilisation des particules du sol (Calvet, 2003). Ce complexe possède des propriétés physico-chimiques de surface particulières qui lui confèrent un pouvoir adsorbant important, permettant de retenir des cations sous forme échangeable (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , ...). Ces cations peuvent donc s'échanger avec la solution du sol et les plantes et constituent le réservoir de fertilité chimique du sol, c'est la Capacité d'Echange Cationique (CEC) (Calvet, 2003). Celle-ci varie avec le type d'argile et de matière organique constituant le complexe argilo-humique. L'adsorption des ions métalliques à la surface des complexes argilo-humiques est réalisée par le biais d'interactions électrostatiques. La stabilité de ces liaisons dépend notamment de la charge électrique et de la taille de l'ion mis en jeu (McBride *et al.*, 1997). Même en dehors du complexe argilo-humique, les macromolécules organiques présentent généralement une affinité forte pour les ETM, du fait de leurs charges négatives en surface. Les complexes organométalliques modifient les propriétés des ETM notamment en ce qui concerne le transport et la biodisponibilité. Ainsi, la mobilité d'un ETM peut varier considérablement dans le cas où il est associé à une molécule organique, ce qui peut parfois conduire à un lessivage accru au sein du profil (Aubert *et al.*, 2001), ou à une modification de sa toxicité.

I.5. métaux lourds dans la plante

I.5.1. Mécanismes de transport des éléments-traces au sein du végétal

Le prélèvement, puis le transport des éléments-traces peuvent varier considérablement et dépendent non seulement des éléments-traces mais aussi des espèces végétales. Les différents métaux ne présentent pas la même mobilité et, à l'intérieur d'une plante, le Cd et le Zn sont par exemple plus mobiles que le Cu et le Pb. Il peut également y avoir de grandes variations entre espèces et même entre génotypes d'une même espèce végétale (Prasad & Hagemeyer, 1999).

Parmi l'ensemble des métaux lourds, une vingtaine d'entre eux sont indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments (*e.g.* azote, soufre... ; Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Nombre de ces métaux, Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Se et Ba sont aussi impliqués au niveau de processus moléculaires tels que le contrôle de l'expression des gènes ; la biosynthèse des protéines, des acides nucléiques, des substances de croissance, de la chlorophylle et des métabolites secondaires ; le métabolisme lipidique ou la tolérance au stress (Rengel, 1999). En outre, certains éléments trace peuvent se présenter sous différents états d'oxydation (*e.g.* $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$). Ils jouent ainsi un rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, très important dans les multiples systèmes enzymatiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction (Chaignon, 2001). Pour autant, les métaux lourds n'ont pas tous une fonction connue à ce jour dans le métabolisme de la plante, et malgré la grande diversité des besoins et des niveaux de tolérance aux métaux lourds chez les plantes, certains restent considérés comme des poisons cellulaires pour lesquels les doses admissibles sont très faibles. On retrouve parmi les plus toxiques, Hg, Cr, Ni, Pb et Cd (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

I.5.1. 1 Absorption racinaire

La voie principale d'absorption des métaux se fait par simple diffusion au travers de l'apoplaste du cortex racinaire et de l'endoderme (voie apoplastique). Le transport des éléments métalliques à travers la paroi cellulaire se fait passivement (non métabolique et donc dans le sens du gradient de concentration) par les pores du réseau de la cellulose, de l'hémicellulose et des glycoprotéines. Cependant, une partie des ions peut être adsorbés par les charges négatives de surface de l'acide polygalacturonique des pectines, qui agissent comme des échangeurs d'ions (Briat et Lebrun, 1999). Puis au niveau de l'endoderme, le transport peut devenir actif au niveau de la membrane plasmique des cellules de la bande de Caspary (voie symplastique), autorisant cette fois un transfert contre le gradient de concentration. Cependant, les mécanismes exacts de l'absorption sont encore mal connus, en particulier pour certains éléments comme le Cu (Greger, 1999 ; Chaignon, 2001), et différent selon l'espèce métallique. On considère de nos jours que le plomb et le nickel sont absorbés passivement via certaines protéines de type porine, alors que le zinc et le cuivre sont absorbés activement par une protéine de transport sélective, nécessitant de l'énergie (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Par ailleurs, bien que le transport actif soit en principe spécifique, certains cations toxiques

(Cs (césium), Cd, Pb ou Cr) sont des compétiteurs potentiels vis-à-vis des cations essentiels. Par exemple, le cadmium semble être un compétiteur connu du calcium en empruntant les canaux calciques membranaires (Sanita di Toppi and Gabbrielli, 1999 ; Greger, 1999). 70% du Cd entrerait dans la racine par ce biais là (Greger, 1999). Une partie des métaux apoplastiques peut donc rejoindre la voie symplastique puis le xylème par les plasmodesmes.

I.5.1. 2 Translocation

Après leur absorption, le transport des éléments dans le xylème de la plante vers les parties aériennes, appelé « translocation », peut nécessiter ou non la prise en charge des éléments par des agents complexants, tels que les acides organiques, les acides aminés et divers peptides : le fer est pris en charge par le citrate ; le zinc peut être transporté par un complexe anionique (Alloway, 1995) ; la majorité du cuivre et une partie du nickel sont chélatées par un acide polyaminopolycarboxylique encore non identifié chez la tomate (Foy *et al.*, 1978) ; le cadmium est transporté sous forme libre (Greger, 1999).

Chez certaines espèces la translocation d'éléments toxiques est plus importante que chez d'autres, pouvant conduire à une accumulation des métaux dans les feuilles et les autres parties aériennes, sans que l'on sache avec rigueur si elle est due à un transport plus actif ou une absence d'immobilisation dans les racines (Foy *et al.*, 1978).

Le transport des éléments toxiques par le phloème est moins évident du fait que les cellules qui le constituent sont vivantes et forment un piège supplémentaire (Greger, 1999). Toutefois, chez certaines plantes, la nicotianamine, dérivée de la méthionine, pourrait être responsable du transport des métaux, Fe, Cu, Zn et Mn, dans la sève du phloème (Briat et Lebrun, 1999).

I.5.1. 3 Accumulation

Certaines plantes accumulent des quantités inhabituelles d'éléments métalliques ; 100 mg/kg de matière sèche pour le Cd, 1000 mg/kg pour le Ni, le Cu, le Co ainsi que 10 000 mg/kg pour le Zn et le Mn. Ces espèces sont alors qualifiées de plante « hyperaccumulatrice » (*e.g. Alyssum bertolonii, Sebertia acuminata, Silene cobalticola, Thlaspi caerulescens, Brassica napus, Pteris vittata*) (Brooks, 1998). Ainsi, plus de 400 espèces hyperaccumulatrices sont recensées, dont plus de 300 pour le nickel et seulement une pour le cadmium. A part une possible résistance à la sécheresse et aux herbivores (Boyd, 1998), il est encore impossible d'attribuer ce phénomène à un avantage sélectif quelconque. Dans la

cellule, les métaux ayant pénétré dans le cytoplasme sont pris en charge par diverses molécules afin de les stocker ou d'éviter tout dommage cellulaire.

I.5.2. La phytoremédiation : un procédé biologique de dépollution des sols

Le traitement des sols regroupe un ensemble de techniques, dont la fiabilité dépend de la nature et de l'importance de la pollution mais aussi de la performance du procédé utilisé et de son coût. L'importance des enjeux environnementaux (pollution des nappes et risques sanitaires) et économiques a permis le développement de différentes technologies pour la réhabilitation de sites pollués. Dans ce contexte, l'usage futur du site conditionne fortement le choix de traitement.

Afin de pallier aux principales limitations des méthodes actuellement disponibles dans les stratégies de dépollution (traitement *ex-situ* par dégradation biologique des polluants organiques, désorption thermique, incinération ou lavage du sol après extraction), les recherches s'orientent depuis quelques années vers l'utilisation de plantes supérieures. En effet, il a été mis en évidence que la présence d'un couvert végétal induit ou stimule la biodégradation de contaminants organiques (Reilley *et al.*, 1996). De même, certaines plantes, dites métallobytes, sont capables de se développer et de se maintenir spontanément sur des sites fortement contaminés par divers ETM et certains de ces végétaux, qualifiés d'hyperaccumulateurs, ont la capacité de stocker massivement les ETM dans leurs parties aériennes (Brooks, 1998). Les études concernant l'écophysiologie et le métabolisme des plantes supérieures en milieu contaminé, ont progressivement permis d'insérer le concept de phytoremédiation à côté de celui de bioremédiation des sites pollués. Aujourd'hui, le terme de phytoremédiation est largement accepté et regroupe un ensemble de méthodes basées sur l'utilisation de végétaux supérieurs dans un objectif de réhabilitation de sites pollués.

I.5.2.1. définition de la phytoremédiation

Selon la définition énoncée par l'ADEME en 2006, la phytoremédiation est « *un procédé basé sur l'utilisation de la capacité de certains végétaux (herbacées, plantes, arbustes, arbres) à se développer en milieux contaminés. En effet, ces végétaux peuvent bloquer, extraire, accumuler, transformer ou détruire un polluant. Ce procédé peut s'appliquer au traitement des sols, des boues, des sédiments, des effluents liquides voire*

gazeux. Les polluants traités sont les métaux, les solvants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les explosifs, les produits phytosanitaires, ... ».

Cette technique utilise les plantes pour réhabiliter un écosystème pollué et/ou réduire les risques dans les relations sources - exposition - récepteurs. Elle regroupe un ensemble de techniques de biotechnologies ayant obtenu des résultats encourageants pour des problématiques diverses et permettant de traiter de grandes surfaces de sols ou des volumes d'effluents liquides et d'air à de faibles coûts.

I.5.2.2. Différentes techniques de phytoremédiation

Les études réalisées à ce jour permettent d'envisager cinq types de stratégies de phytoremédiation (Figure 3) particulièrement prometteuses.

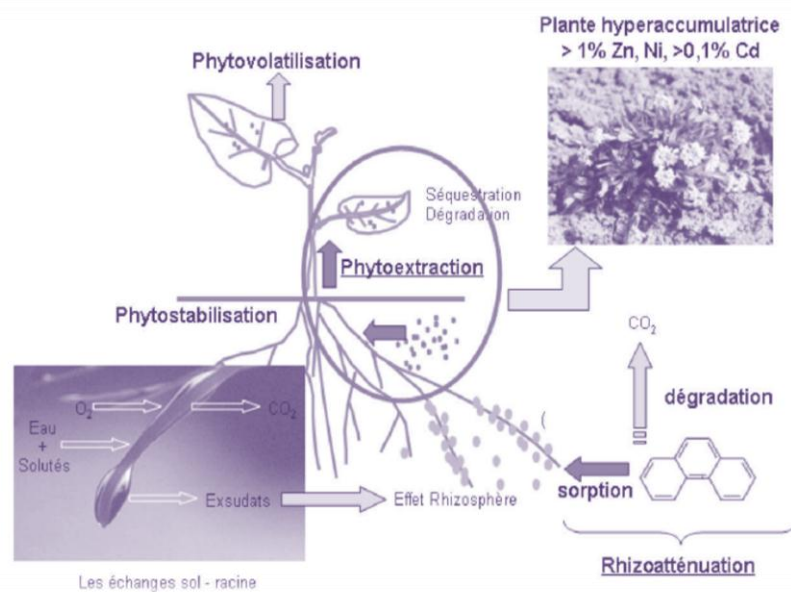


Figure 3 : Les différents procédés de phytoremédiation et le rôle des plantes (Morel, 2010).

- **Phytostimulation ou rhizoatténuation** : au niveau de la rhizosphère l'association entre les plantes et les microorganismes du sol permettent la dégradation des contaminants organiques. Cette méthode est notamment utilisée depuis plusieurs années par l'armée américaine dans le cadre de la dépollution de sites contaminés par des explosifs (TNT). Des travaux de recherches ont montré son intérêt dans la dégradation de l'atrazine (Cuadrado *et al.*, 2010).

- **Phytovolatilisation** : se réfère à l'absorption et la transpiration des contaminants, composés essentiellement organiques, par les plantes. Les composés sont volatilisés sous une forme non toxique. Une étude a mis en évidence la capacité des peupliers à volatiliser 90 % du TriChloroEthylène (TCE) contenu dans le sol (EPA, 1998). Des travaux plus récents menés par Mohapatra *et al.* (2008) ont mis en évidence une élimination de l'As contenu dans des boues par volatilisation en utilisant des microorganismes anaérobies.

- **Rhizofiltration** : cette méthode s'applique à la restauration des eaux de surface et souterraines polluées. Le principe est d'utiliser les capacités élevées du système racinaire de certaines espèces végétales pour extraire par absorption ou adsorption les polluants d'un milieu liquide. Cette méthode a notamment été testée en Ukraine dans le cadre de la dépollution du site de Tchernobyl (Schnoor, 1997) et par Vaillant *et al.* (2004) pour l'épuration des eaux usées urbaines.

- **Phytoextraction** : elle est basée sur l'utilisation de végétaux hyperaccumulateurs, qui absorbent les ETM du sol de façon sélective et les accumulent dans les organes aériens faciles à récolter (McGrath, 1998). Ces espèces végétales doivent posséder une biomasse aérienne importante, être compétitives et tolérantes à la contamination et à des conditions agronomiques défavorables (Pilon-Smits, 2005). Cette technologie efficace pour une grande variété d'ETM (Pb, Cd, Ni, Zn, ...), est aujourd'hui proposée par de nombreuses sociétés américaines avec un marché potentiel pour l'Europe et les Etats Unis de 1,2 à 1,4 Milliards \$ pour le traitement des sites pollués par des ETM (Lewandowski *et al.*, 2006).

Cette technique est complétée par le concept de phytoextraction induite. Elle se base sur l'utilisation de plantes à fortes biomasse et à croissance rapide. L'accumulation des éléments traces est stimulée par l'ajout d'un agent chélateur organique naturel (acides aminés, acides organiques, ...) ou de synthèse (Acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA), Ethylène Glycol Tétracétique (EGTA), ...) afin d'augmenter la biodisponibilité de l'élément ciblé (Evangelou *et al.*, 2007 ; Komárek *et al.*, 2010). De nouvelles approches s'orientent vers l'utilisation de plantes génétiquement modifiées, telles que *Nicotiana tabaccum*, *Brassica oleracea*, *Populus tremula* × *P. alba*, ..., avec une stimulation de plusieurs fonctions tels que l'activité des transporteurs membranaires, la production des enzymes du métabolisme du soufre et la synthèse de chélatants intracellulaires tels que les métallothionéines ou les phytochélatines (Sappin-Didier *et al.*, 2005 ; Kotrba *et al.*, 2009).

L'un des inconvénients de cette technique est la création d'une nouvelle source d'exposition avec un risque d'entrée des contaminants dans la chaîne trophique et leur potentiel retour au sol avec la chute des feuilles et la formation de la litière (Stoltz & Greger 2002). Ainsi, Blaylock *et al.* (1997) ont montré que l'utilisation de *Brassica juncea* dans un procédé de phytoextraction assistée entraîne la production de 6 t.ha⁻¹ de déchet biologique qui peut contenir de 1 à 1,5 g de Pb par kg de matière sèche. Une des premières étapes de traitement de ces déchets est la réduction de volume par compostage ou par compaction avec obligatoirement la prévision d'un système de récupération des lixiviats (Raskin *et al.* 1997). La biomasse est ensuite principalement traitée par voie thermochimique (Ghosh et Singh 2005). Le produit final peut être stocké dans un centre d'enfouissement ou subir une extraction liquide des ETM dans les cendres (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004).

- **Phytostabilisation** : elle permet de réduire de manière chimique ou biologique la fraction disponible des polluants dans le sol rhizosphérique, en les stockant dans le système racinaire ou en favorisant son insolubilisation dans la rhizosphère. L'implantation de plantes vivaces sur le sol permet de limiter la dispersion et le transfert des polluants vers d'autres milieux (Alvarenga *et al.*, 2008 ; Kumpiene *et al.*, 2009). En effet, l'apport d'un couvert végétal sur un sol pollué limite les risques d'érosions et de lessivage du sol. Dans ce cas, il n'est pas recherché une extraction des polluants mais leur maintien dans l'environnement des racines. Des végétaux avec un système racinaire important sont privilégiés pour augmenter les surfaces de contact sol-plante. Cette approche vise ainsi à limiter les risques de transfert de la pollution en dehors du sol contaminé et permet en même temps une meilleure intégration paysagère pour des sites présentant d'importants volumes impossibles à stocker en décharge de classe I. Les plantes candidates pour un procédé de phytostabilisation doivent avoir plusieurs propriétés, notamment une capacité de colonisation du site facile, une croissance rapide, être tolérantes aux contaminants, une faible translocation du métal vers les parties supérieures, un cycle de vie long, un fort taux de reproduction et des avantages commerciaux/économiques pour rentabiliser le site contaminé (Mench *et al.*, 2005).

Cette technique peut être améliorée par un apport d'amendements aux sols capables de réduire la mobilité et la disponibilité des ETM ou de fertiliser le sol. Le but de l'ajout des amendements est d'augmenter la sorption des contaminants sur les phases porteuses solides du sol ou de favoriser des réactions physico-chimiques (e.g. augmentation du pH) ou biologiques qui font diminuer le pool labile en contaminants notamment dans la solution du sol (Gupta et

Sinha, 2006). Plusieurs mécanismes réactionnels sont possibles, la sorption - adsorption, les réactions acide - base, la précipitation, l'échange d'ions, la complexation ou l'oxydoréduction (Williford *et al.* 2001, Mench *et al.* 2003).

De nombreux matériaux sont connus pour ces propriétés, tels que la béringite (Mench *et al.*, 2003 ; 2006), les cendres volantes (Gupta et Sinha, 2006 ; Pourrut *et al.*, 2011), la montmorillonite (Huang *et al.*, 2010), la zéolite (Shi *et al.*, 2009), la grenaille de fer (Mench *et al.*, 2003 ; 2006 ; Kumpiene *et al.*, 2011), la matière organique (Mench *et al.*, 2003 ; Shi *et al.*, 2009, Park *et al.*, 2011), les produits phosphatés ou carbonatés (McGowen *et al.*, 2001 ; Hettiarachchi et Pierzynski, 2002), les oxydes et hydroxydes d'aluminium, de fer et de manganèse (Hettiarachchi et Pierzynski, 2002). Le recours aux végétaux supérieurs dans les stratégies de dépollution est donc considéré aujourd'hui avec un intérêt croissant. Sur le continent Nord-Américain, les techniques de phytoremédiation sont particulièrement utilisées, une vingtaine de brevets a été déposée au cours de ces 7 dernières années. Certains d'entre eux protègent une méthodologie spécifique et bénéficient d'une couverture internationale (Raskin *et al.*, 1994 ; Chaney *et al.*, 1998), alors que les autres ont trait à des mises au point techniques ou à l'utilisation d'espèces végétales.

I.5.3. Les espèces végétales métalphytes

La végétation présente sur les divers types d'habitats métallifères présentent une spécialisation écologique, une fréquence de rareté et un risque d'extinction élevés (Whiting *et al.*, 2004). Les conditions écologiques extrêmes rencontrées sur les sites métallifères entraînent la formation de phytocénoses originales (Ernst, 1974). Celles-ci sont composées, d'une part, d'un nombre important d'espèces endémiques apparues probablement par le jeu de l'isolement écologique et géographique (Rajakaruna, 2004). Pour les sites métallifères anthropogènes, la végétation métallicole est, d'autre part, caractérisée par des espèces locales provenant des habitats non métallifères voisins qui ont colonisé rapidement ces milieux contaminés en acquérant des capacités de résistance aux ETM présents (Schat & Ten Bookum 1992).

Les végétations dites métallicoles présentent des caractéristiques communes (Faucon, 2009) :

- Une rareté et un faible recouvrement des phanérophytes ;
- Une surreprésentation des espèces à stratégie stress-tolérante ;

- Une sous-représentation des arbres ;
- Un recouvrement total souvent < 100 % ;
- Une faible productivité.

Les plantes métalloytes sont des plantes qui se développent préférentiellement ou exclusivement sur un sol riche en un métal donné (Remon, 2006). Selon la classification de Lambinon & Auquier (1963), ont été distingués :

- Les métalloytes absolues pour les taxons endémiques des sols métallifères ;
- Les pseudométalloytes pour les espèces présentes sur sols métallifères et non métallifères.

Dans ce présent travail nous utiliserons le terme « métalloyte » pour désigner toutes les plantes qui se développent spontanément sur un sol métallifère.

Pour s'implanter, se développer et se reproduire sur des sols riches en polluants métalliques et métalloïdes, les espèces métalloytes ont développé des stratégies distinctes pour tolérer, accumuler et transporter les éléments traces en excès dans le sol (Remon, 2006).

Selon les paramètres physico-chimiques des sols, la nature des éléments métalliques, leurs teneurs et leurs spéciations, les espèces végétales, les variétés et les processus impliqués dans la rhizosphère, les mécanismes mis en jeu par les plantes sont différents.

En fonction du facteur de transfert sol-plante des ETM, les plantes peuvent être classées en quatre groupes (Remon, 2006).

I.5.3.1 plantes excluantes

Mettent en place des mécanismes d'exclusion des ETM mettant en jeu deux stratégies distinctes. D'une part, l'exclusion est caractérisée par le phénomène d'évitement défini comme la capacité de certains organismes à empêcher l'absorption des métaux (Baker & Walker, 1990). Il est observé notamment chez les bactéries, les champignons et les algues, il semble plus rare chez les végétaux supérieurs (Baker & Walker, 1990). D'autre part, les végétaux tolérants aux ETM dits « excluants » absorbent les métaux et métalloïdes mais ils sont capables de réduire leur translocation vers la partie aérienne en les séquestrant dans les tissus racinaires (Pauwels, 2006). Certaines métalloytes présentent un mécanisme de détoxification en larguant l'excès de métaux dans leurs feuilles mortes (Dahmani-Muller *et al.*, 2001). A partir d'une concentration critique dans le sol, les ETM sont massivement transportés vers les feuilles et provoquent des dégâts liés à leurs toxicités. Chez des écotypes

de *Holcus lanatus*, Meharg et Macnair (1990 et 1992) ont expliqué la capacité excluante vis-à-vis de l'As par une faible affinité des transporteurs membranaires des phosphates pour l'As.

- *Les plantes accumulatrices* sont caractérisées par une forte biomasse et un enracinement important permettant d'augmenter leur surface de contact avec le sol et leur capacité de stockage des éléments traces. Les métaux et métalloïdes absorbés sont concentrés préférentiellement dans les parties aériennes de la plante (Faucon, 2009). L'accumulation s'accompagne alors d'une détoxification des ETM par de nombreux processus moléculaires qui s'orientent souvent vers la complexation des polluants avec des molécules organiques pour faciliter leur transfert ou leur stockage. Différents mécanismes sont impliqués dans l'accumulation des métaux et métalloïdes chez les plantes, tels que la capacité à mobiliser les ETM du sol pour les absorber dans le système racinaire, la séquestration d'une partie dans les vacuoles des cellules racinaires, leur transfert vers les parties aériennes *via* le xylème pour permettre leur stockage dans les vacuoles des cellules foliaires (Clemens *et al.*, 2002 ; Verbruggen *et al.*, 2009). L'utilisation de ce type de plantes en phytoextraction présente l'avantage de produire une plus grande quantité de biomasse permettant une meilleure absorption des éléments traces et en cas de valorisation, une plus forte production. Une étude a été menée sur différents cultivars de *Salix* pour la phytoextraction du Cd, Cu, Hg, Pb et Zn sur un site contaminé et a montré une capacité d'absorption spécifique au métal et à la variété de *Salix* utilisée, mais aussi une production relativement importante de biomasse aérienne (Mleczek *et al.*, 2010).

I.5.3.2. Plantes hyperaccumulatrices

Possèdent deux caractéristiques essentielles. D'une part, un facteur de translocation (FT), rapport de la concentration en ETM dans les feuilles à la concentration en ETM dans les racines, qui est supérieur à 1 et d'autre part, elles concentrent les polluants métalliques à des concentrations au moins 10 fois plus importantes que les plantes accumulatrices et souvent supérieures à 0,1 % de matière sèche exceptées pour le Cd et Hg (Zhao, 2009). La plupart des plantes hyperaccumulatrices n'accumulent pas les ETM de manière similaire (Tableau 2). Ainsi, *A. halleri* est une espèce hyperaccumulatrice de Cd et de Zn dans les feuilles mais accumulent principalement le Cu et le Pb dans les racines (Dahmani-Muller *et al.*, 2001). Le terme d'espèce hyperaccumulatrice a été également défini comme étant une plante capable d'accumuler dans ses feuilles des teneurs en ETM supérieures à (Baker *et al.* 2000) :

- 10 µg de Hg /g de MS (matière sèche),

- 100 μ g de Cd /g de MS,
- 1000 μ g de As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se /g de MS,
- 10 000 μ g de Mn, Zn /g de MS.

À ce jour, environ 400 espèces végétales ont été identifiées comme hyperaccumulatrices d'un métal ou métalloïde donné, représentant à peine 0,2 % de toutes les angiospermes (Brooks, 1998 ; Baker *et al.*, 2000). De fait, peu d'espèces végétales sont reconnues aujourd'hui comme des hyperaccumulatrices d'As (Gonzaga *et al.*, 2006). Selon le tableau 2 la majorité des espèces connues sont des fougères de la famille des Pteridaceae et en premier lieu *Pteris Vittata* L. (Ma *et al.*, 2001 ; Wang *et al.*, 2006), suivi de *Pityrogramma calomelanos* L. (Francesconi *et al.*, 2002) et de nombreuses autres espèces du genre *Pteris*, tel que *P. cretica* L. (Zhao *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2006), *P. longifolia* L., *P. umbrosa* L., *P. argyrea* L. (Zhao *et al.*, 2002), *P. quadriaurita* L., *P. ryiunkensis* L. et, *P. biaurit* (Srivastava *et al.*, 2005).

La plupart des plantes hyperaccumulatrices sont caractérisées par un faible enracinement et une croissance lente, ce qui les rend moins efficaces pour une utilisation à grande échelle par rapport aux espèces accumulatrices à forte biomasse (Prasad et Hagemeyer, 1999).

Tableau 2 : Nombre d'espèces hyperaccumulatrices connues pour différents métaux et métalloïdes et familles les plus représentées (Baker *et al.*, 2000 ; Dubourguier *et al.*, 2001 ; Krämer, 2010 ; Rascio et Navari-Izzo, 2011).

Eléments	Nombres d'espèces	Nombre de familles	Famille les plus représentées
As	2	1	<i>Pteridaceae</i>
Cd	2	1	<i>Brassicaceae</i>
Co	28	11	<i>Lamiaceae, Scophulariaceae</i>
Cu	37	15	<i>Cyperaceae, Poaceae, Lamiaceae, Scophulariaceae</i>
Mn	9	5	<i>Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteceae</i>
Ni	317	37	<i>Brassicaceae, Cunoniaceae, Euphorbiaceae, Flacourtiaceae, Violaceae</i>
Pb	14	7	<i>Asteraceae, Brassicaceae</i>
Se	20	7	<i>Fabaceae</i>
Tl	1	1	<i>Brassicaceae</i>
Zn	13	5	<i>Brassicaceae, Violaceae</i>

I.5.3.3. Plantes indicatrices

Présentent une capacité de prélèvement des ETM proportionnelle à la fraction totale en ETM dans les sols jusqu'à des teneurs toxiques. Dans ce cas, l'absorption est régulée ou se fait de manière passive. Les plantes sont dites indicatrices car les concentrations mesurées dans la plante reflètent celles observées dans le sol. A l'heure actuelle, le principal obstacle au développement des procédés de phytoremédiation réside dans le nombre réduit d'espèces potentiellement utilisables à l'échelle industrielle. En effet, la sélection d'espèces métalphytes est dépendante du type de polluant mais aussi des conditions de culture (climatiques et édaphiques) et des caractéristiques de l'espèce sélectionnée (vivaces ou pérenne, non invasive...). Tout ces paramètres sont difficiles à contrôler et représentent une limitation supplémentaire du procédé. Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre les recherches afin de sélectionner de nouvelles plantes tolérantes et/ou accumulatrices et de mieux comprendre leur comportement sur site pollué.

I.6. Plantes et stress oxydatif

Les plantes dans leur habitat naturel subissent de multiples et inévitables stress abiotiques et biotiques et pour y faire face, elles ont développé des mécanismes complexes qui leur permettent de répondre à des conditions défavorables. Les stress abiotiques comme la salinité, la sécheresse, le stress thermique, l'ozone, les rayonnements UV-B et la toxicité des métaux lourds forment la cause primaire de la perte des cultures dans le monde (Pandy *et al.*, 2011 ; Qin *et al.*, 2011). Ces stress perturbent l'homeostasie redox cellulaire, altèrent les interactions métaboliques et les processus physiologiques clés (Krasensky and Jonak, 2012). L'un des phénomènes les plus connus et les bien documentés attribués à la réponse des plantes aux stress est la grande accumulation, dans différents organites cellulaires, des espèces réactives à l'oxygène (ERO ou ROS) comme l'oxygène singlet ($^1\text{O}_2$), l'anion superoxyde (O_2^-), l'hydrogène peroxyde (H_2O_2) et le radical hydroxyle (OH) (Gill and Tuteja, 2010; Ahmad *et al.*, 2010)). Ce qui cause un endommagement oxydatif de plusieurs structures cellulaires menant à la mort cellulaire à moins que ces ROS soient éliminées (Hossain and Fujita, 2012). Les niveaux cellulaires des ROS dans la plante sont rigoureusement contrôlés par des systèmes de défense antioxydante fonctionnant comme une cascade de signaux des différents stress abiotiques par la régulation de l'expression génique qui est étroitement liée à la

tolérance des plantes vis-à-vis de ces stress sous de multiples processus physiologiques (Petrov and Van Breusegem, 2012).

I.6.1. Définition du stress oxydatif

Le stress oxydatif (ou oxydant) a été défini par Sies (1997) comme une perturbation de la balance entre les prooxydants et les antioxydants, en faveur des premiers, conduisant à des dommages potentiels (Figure 4). Le stress oxydatif est la conséquence de :

- la diminution du niveau des antioxydants et/ou
- l'augmentation de la production des ROS (Ece *et al.*, 2007)

Dans les cellules végétales, les chloroplastes, les mitochondries et les peroxysomes sont les principales sources génératrices des ROS (Lamb et Dixon, 1997). Les protéines ainsi que les lipides sont les cibles principales des ROS (Serdar et al., 2006). Ces derniers causent la peroxydation lipidique, l'oxydation des protéines et les altérations de l'ADN (Deaton et Marlin, 2003).

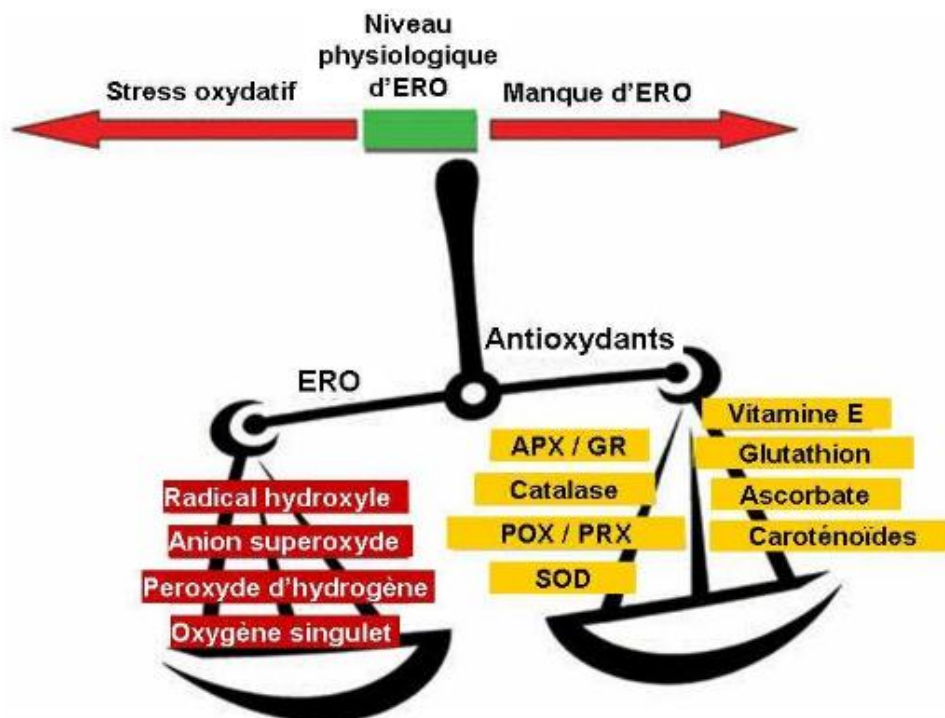
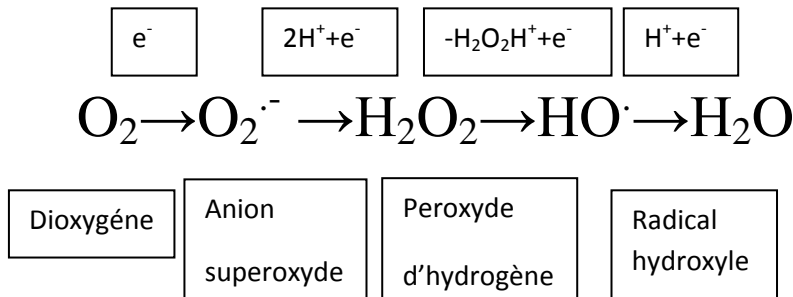


Figure 4 : Schématisation de la balance entre les ERO et les antioxydants (Bertrand, 2008).

En général, la réduction partielle de l'oxygène par les électrons circulant à travers la chaîne des transporteurs d'électrons donne naissance à l'anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) (Halliwell et Gutteridge, 1986). L'anion superoxyde ainsi formé se trouve rapidement transformé en H_2O_2 par des enzymes antioxydantes :



Les ROS ont tendance, par leurs propriétés oxydantes à arracher des électrons à d'autres molécules comme les lipides membranaires, les protéines ou l'ADN des chromosomes aboutissant à la destruction des constituants cellulaires essentiels. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que ces ROS jouent un rôle important dans le système de défense contre les pathogènes (Doke, 1997; Bolwell et al., 2002) et permettent la lignification et le déclenchement d'autres processus comme la mort cellulaire programmée (Teichmann, 2001). Elles jouent le rôle d'une molécule signal et alertent la cellule de la présence du stress environnant (Rentel et Knight, 2004; Maksymiec, 2007).

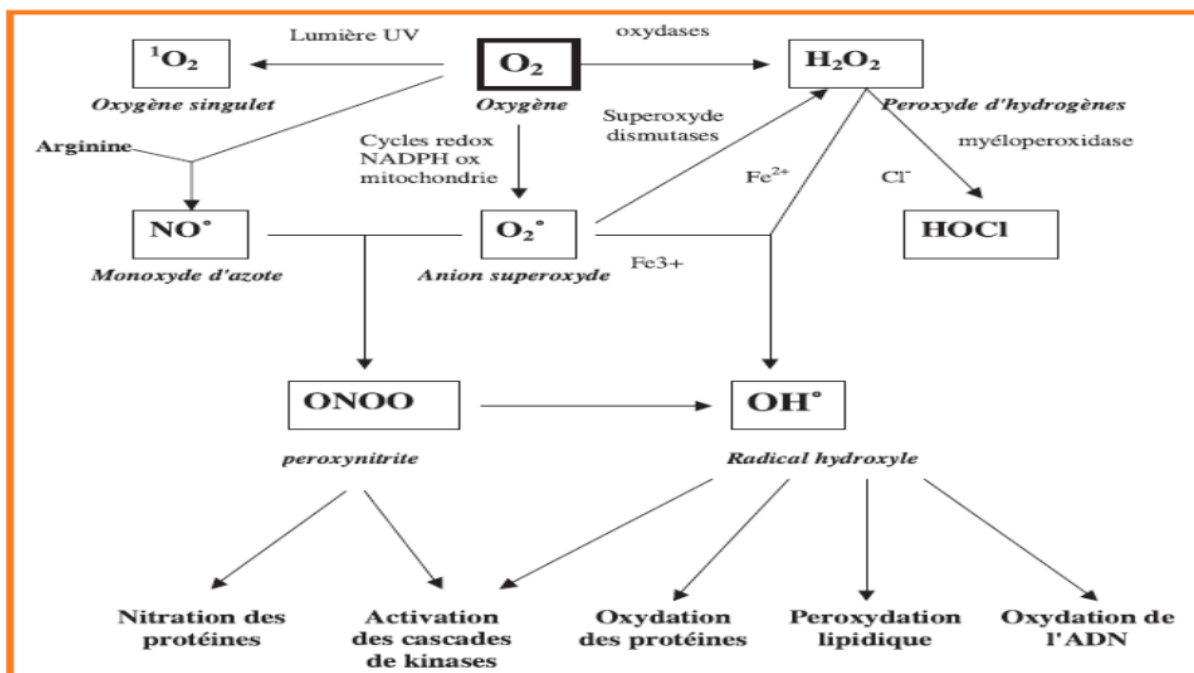


Figure 5. Origine des radicaux libres et des ROS (Favier, 2003)

Le terme de radical libre renvoie à n'importe quelle espèce capable d'une existence indépendante (d'où le terme de libre) contenant un ou plusieurs électrons non appariés (Halliwell, 2006). Un électron non apparié est un électron qui occupe seul, une orbitale atomique ou moléculaire. L'exemple le plus simple de radical libre est l'hydrogène qui possède un seul électron non apparié sur sa couche orbitale externe. Ainsi, si les radicaux libres ne sont pas forcément associés à des espèces dérivant de l'oxygène, la notion de réactivité n'est pas forcément relative aux radicaux. Les ROS désignent à la fois des espèces radicalaires de l'oxygène (O_2 , $O_2^{\cdot-}$) et des espèces non radicalaires (O_2^{2-} , 1O_2). Ainsi, tous les radicaux oxygénés sont des ROS, mais tous les ROS ne sont pas des radicaux (figure 5).

I.6.2. Conséquences du stress oxydatif

Les conséquences majeures de l'attaque des ROS sont la perturbation de l'intégrité membranaire (par la peroxydation lipidique), l'altération des protéines (par oxydation de leurs groupements thiols) et l'altération des gènes (par oxydation de l'ADN).

I.6.2.1. peroxydation lipidique (lipoperoxydation)

Les lipides et principalement les acides gras polyinsaturés (PUFA) de la membrane cellulaire représentent la première cible des espèces réactives de l'oxygène (ERO). Le résultat est l'induction des processus de peroxydation lipidique et la formation des hydroxydes (Moller *et al.*, 2007 ; Michel *et al.*, 2008).

I.6.2. 2. L'oxydation des protéines

De nombreuses enzymes et protéines de transport sont sensibles à l'action des ROS (Favier 2003). Les plus touchées sont celles comportant un groupement sulphydryle, SH, oxydable par le radical hydroxyle et le peroxyde d'hydrogène. Ces radicaux participent à la formation de groupements carbonyles sur la chaîne latérale de certains acides aminés et sont à l'origine de la dégradation irréversible des protéines (Stadtman et Levine 2000).

I.6.2.3. Dommages de l'ADN

Les acides nucléiques sont très sensibles aux radicaux libres. Les altérations oxydatives causées par les ROS sont considérées comme la source majeure de dommages

spontanés sur l'ADN. Le spectre des dégâts causés par les ROS est large avec des lésions différentes (Beckman et Ames 1997).

Les dommages de l'ADN affectent le développement et la croissance de tout l'organisme. Ils provoquent une réduction de la synthèse protéique ainsi qu'une destruction et une inactivation des protéines photosynthétiques. Ils peuvent aussi provoquer un arrêt ou une induction de la transcription, une induction des voies de transduction du signal et des erreurs de réplication, une destruction de la membrane cellulaire et une instabilité génomique (Cooke *et al.*, 2003). Cinq classes principales de dommages oxydatifs provoqués par l' $\text{OH}\cdot$ peuvent être générées. Parmi elles, les bases oxydées, les sites abasiques, les adduits intra-caténaux, les cassures de brins et les pontages ADN-protéines. Des dommages indirects sur l'ADN résultent également du stress oxydatif. C'est le cas de certains aldéhydes comme le MDA ou le 4HNE qui forment des adduits prémutagéniques (Niedernhofer *et al.*, 2003).

I.6.3. Les antioxydants

I.6.3.1. Définition des antioxydants

Une nouvelle vieille définition tente de définir un antioxydant comme « toute substance qui, une fois présentée à une concentration faible en comparaison avec celle d'un substrat oxydé, considérablement retarde ou empêche l'oxydation du substrat ». Au fil des ans, cette définition est venue être reconnue comme "clairement imparfaite" (Medina Navarro *et al.*, 2010), alors, un nouveau concept beaucoup plus général a défini un antioxydant comme "une substance qui retarde, empêche ou élimine les dommages oxydatifs à une molécule cible" (Gutteridge et Mitchell, 1999). Les antioxydants peuvent empêcher ou retarder les processus d'oxydation causés par les radicaux libres et les espèces réactives de l'oxygène (ROS) (Heo *et al.*, 2007). Ils ont la capacité de contrecarrer les effets néfastes des radicaux libres dans les tissus, ils sont donc censés pour protéger contre le cancer, l'artériosclérose, les maladies cardiaques et plusieurs autres maladies (Bandyopadhyay *et al.*, 2007). Un antioxydant idéal devrait être aisément absorbé, susceptible d'éliminer les radicaux libres, et chélater les métaux redox à des niveaux physiologiquement appropriés (Rahman, 2007). Les antioxydants cellulaires peuvent être enzymatiques ou non-enzymatiques (Cho et Seo, 2005)

I.6.3.1.1. Les principaux antioxydants non enzymatiques

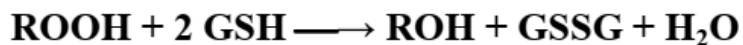
a. L'ascorbate ou vitamine C

L'acide ascorbique (ASC) est un des principaux acides faibles de la cellule végétale. Aux pH physiologiques, il se dissocie en anion ascorbate. L'ascorbate est essentiellement utilisé au niveau cellulaire comme un donneur d'électrons. Le premier produit de la réaction d'oxydation de l'ascorbate est le radical monodéhydroascorbate (MDHA). Du fait de son électron libre très excentré, le MDHA n'est pas très réactif avec les autres molécules biologiques (Navas *et al.*, 1994). De plus, étant relativement instable, il se transforme spontanément en ASC et déhydroascorbate (DHA) à une vitesse comprise entre 10^5 et $2,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 7 (Heber *et al.*, 1996). Le DHA est également une molécule instable et subit rapidement une hydrolyse conduisant à la formation d'acide 2,3-dikétogulonique (Deutsch, 1997). L'ascorbate est présent dans tous les compartiments cellulaires, ainsi que dans la matrice extracellulaire. Dans des conditions physiologiques normales, l'ASC existe principalement sous sa forme réduite dans les chloroplastes. Sa capacité de transférer des électrons dans un large éventail de réactions enzymatiques et non enzymatiques fait de lui le principal composé ROS-détoxifiant (Horemans *et al.*, 2000). Contrairement aux cellules animales, la concentration en ASC est très élevée dans les cellules végétales (plusieurs millimolaires) ce qui en fait un composant incontournable chez les plantes. Il interviendrait notamment dans la régulation du cycle cellulaire et dans l'extension de la paroi (Horemans *et al.*, 2000). L'ascorbate est toutefois beaucoup plus connu pour ses propriétés antioxydantes (Turcsanyi *et al.*, 2000; Potters *et al.*, 2002; Pignocchi and Foyer, 2003; Chen and Gallie, 2004). En effet, il réagit rapidement avec l'anion superoxyde et l'oxygène singulet, ou encore avec le peroxyde d'hydrogène, mais cette dernière réaction est catalysée par l'ascorbate peroxydase (APX). L'ascorbate est indispensable par sa capacité à réduire d'autres antioxydants oxydés comme la vitamine E ou les caroténoïdes (Asada, 1994).

b. Le glutathion

Le glutathion est un thiol très abondant se retrouvant de façon ubiquitaire chez les plantes, les animaux et les végétaux. Il possède deux formes redox distinctes. La forme réduite (GSH) est un tripeptide (γ -Glu-Cys-Gly), stable, à fort pouvoir réducteur et très soluble dans l'eau. Toutes ces caractéristiques en font un donneur d'électrons adéquat dans les réactions physiologiques. L'oxydation du glutathion entraîne la formation d'un pont

disulfure entre les cystéines de deux GSH. Cette forme oxydée du glutathion est appelée GSSG. En conditions non stressantes, les cellules maintiennent un ratio GSH/GSSG très important, supérieur à 100 dans le cytosol et la mitochondrie (May *et al.*, 1998; Noctor *et al.*, 1998). Du fait de sa forte concentration dans les tissus végétaux et de son fort pouvoir réducteur, le GSH participe au statut redox des cellules (Foyer *et al.*, 2001; Noctor, 2006). La synthèse de GSH est stimulée lors des différentes situations de stress et son accumulation est souvent concomitante avec celle des ERO (May *et al.*, 1998 ; Potters *et al.*, 2002). Le GSH peut directement réduire l'H₂O₂ mais également d'autres ERO, des peroxydes lipidiques :



Enfin, le GSH constitue la matrice unitaire de la synthèse des phytochélatines. Ces molécules, après condensation de plusieurs molécules de glutathion, permettent la détoxification des éléments traces métalliques par séquestration vacuolaire et/ou excréation (Rodriguez *et al.*, 2007). En conclusion, le glutathion est fortement impliqué dans le métabolisme cellulaire bien que tous les processus auxquels il contribue ne soient pas encore totalement élucidés à l'heure actuelle. De nombreuses études ont montré que des changements de concentration en glutathion ou des variations des rapports GSH/GSSG se produisent lors de stress très variés, notamment lors d'accumulation d'EROs (Noctor, Arisi *et al.* 1998) (Potters, De Gara *et al.* 2002). Le glutathion revêt donc une importance primordiale pour la cellule. Néanmoins, d'autres molécules ayant des fonctions antioxydantes sont retrouvées dans la cellule, notamment chez les plantes (Figure 6).

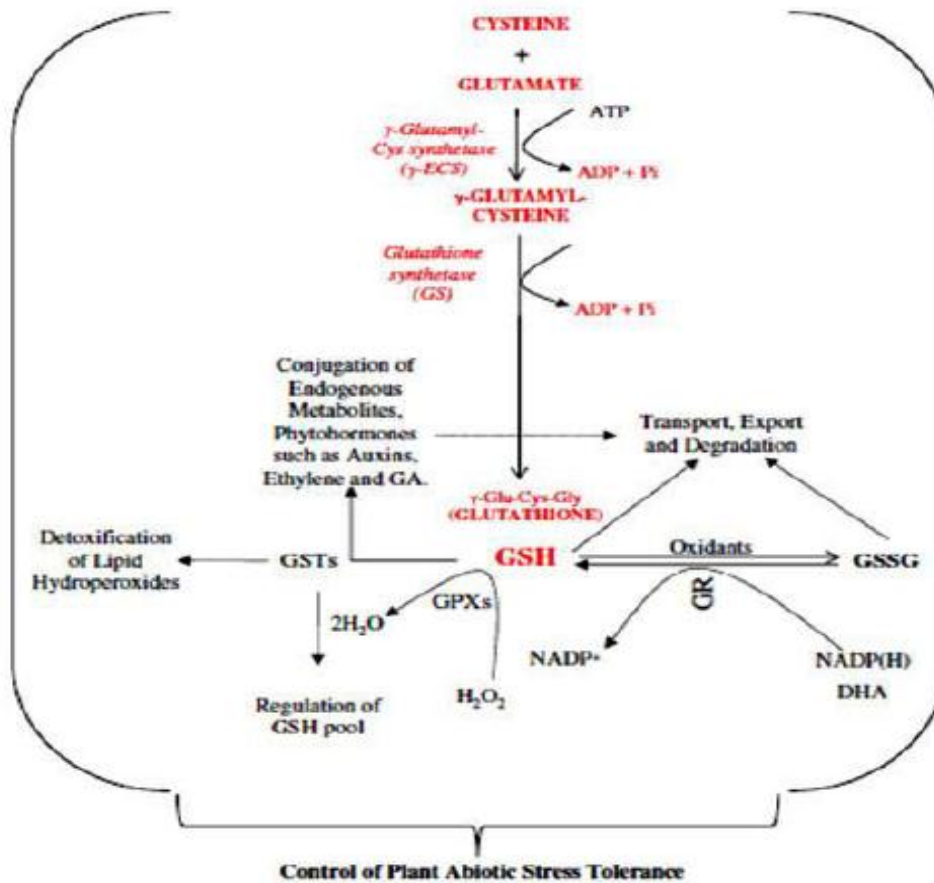


Figure 6 : Biosynthèse et cycle d'oxydoréduction du glutathion (Anjum et al., 2012), modifié par Gill et al.,(2013).

c. La vitamine E

Le terme de vitamine E désigne un groupe de composés lipophiles possédant l'activité biologique de l' α -tocophérol. Ce groupe comprend les α -, β -, γ -, et δ -tocophérols et les α -, β -, γ -, et δ -tocotrienols. Dont les huit molécules composant le groupe de la vitamine E, seule l' α - tocophérol possède la plus grande activité biologique (Weiser et Vecchi, 1982). Au niveau cellulaire, ces molécules sont associées aux différentes membranes biologiques. La vitamine E, comme la vitamine C, est un antioxydant très efficace, qui agit principalement par le transfert direct d'atome d'hydrogène (Njus et Kelley, 1991). Cet antioxydant est considéré comme étant le plus important chez les animaux, les humains et les plantes (Bramley *et al.*, 2000). Toutefois, l' α -tocophérol (Toc) est un piègeur d'oxygène singulet et de radical hydroxyle (Krieger-Liszkay et Trebst, 2006). Par ailleurs, il peut réduire les peroxydes lipidiques et bloquer la réaction en chaîne de peroxydation lipidique s'initiant

après la peroxydation d'acides gras polyinsaturés (Collin *et al.*, 2008). La vitamine E est donc un antioxydant clé dans la protection de l'intégrité des membranes, en particulier celles des chloroplastes. Il protège également les pigments photosynthétiques, participant ainsi à la protection de l'appareil photosynthétique (Fryer, 1992). En raison de son activité antioxydante, le Toc joue un rôle vital en conférant une tolérance à plusieurs stress abiotiques (par exemple, salinité, sécheresse, toxicité des métaux, ozone, rayonnement UV). Plusieurs rapports indiquent que les plantes tolérantes au stress présentent un niveau accru de Toc, tandis que les plantes sensibles montrent une diminution du niveau de Toc dans des conditions stressantes conduisant à des dommages oxydatifs. Le rôle le plus important de Toc dans l'atténuation des dommages induits par le stress abiotique est sa capacité à piéger ou à éteindre les peroxydes lipidiques, les radicaux oxygène ou l'oxygène singulet, entraînant une détoxification des espèces réactives de l'oxygène. Le tocophérol fonctionne également en coordination avec d'autres antioxydants (par exemple, l'ascorbate) et interagit avec les phytohormones telles que l'éthylène, l'acide abscissique, l'acide salicylique et l'acide jasmonique (Krieger-Liszkay et Trebst, 2006). L'utilisation de plantes mutantes ne possédant pas de vitamine E, a conduit à des résultats surprenants. En effet, ces plantes ne montraient pas un phénotype significativement différent de celui des plantes témoins, et surtout n'étaient pas plus sensibles que ces dernières à un stress lumineux (Havaux *et al.*, 2005). En effet, l'absence de vitamine E peut être compensée, au niveau des chloroplastes, pour éviter la production d'ERO au niveau de la CTE. A contrario, cela ne semble pas être le cas lorsque la génération d'ERO se situe vraisemblablement à un autre endroit de la cellule.

d. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments végétaux lipophiles formant une famille de plus de 600 molécules. Ils jouent le rôle de pigments accessoires de l'antenne collectrice des photosystèmes. En dehors de cette implication dans le processus photosynthétique, les caroténoïdes associés au PSII ou à l'antenne collectrice, participent à la protection de l'appareil photosynthétique contre les ERO (Asada, 1994; Miller *et al.*, 1996). En effet, ces pigments possèdent la capacité de capter l'énergie de la chlorophylle triplet ou de l'oxygène singulet (Telfer *et al.*, 1994; Mozzo *et al.*, 2008), ce qui les convertit en état triplet. La capacité de transfert d'énergie des caroténoïdes vers le dioxygène étant faible, ces pigments retrouvent leurs états initiaux en perdant leurs énergies sous forme de chaleur. Le mécanisme captage d'énergie/perte d'énergie par chaleur peut également directement s'effectuer à partir de la chlorophylle singulet. Les caroténoïdes sont des composés isoprénoïdes hydrophobes

synthétisés dans les membranes cellulaires. La majorité s'accumule au sein de complexes protéiques dans la membrane photosynthétique. Les caroténoïdes les plus répandus dans le règne végétal sont le β -carotène et la zéaxanthine, Chez les organismes photosynthétiques, ils jouent un rôle majeur dans la capture de l'énergie solaire. Parmi les nombreux caroténoïdes, pas moins de cinquante jouent un rôle au sein de la récolte de la lumière (Demmig-Adams and Adams, 1996).

I.6.3.1.2. Les principaux antioxydants enzymatiques

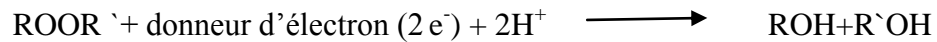
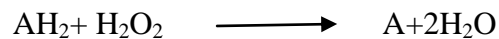
a. La catalase

La CAT (EC. 1.11.1.6) est une enzyme antioxydante possédant un nombre de rotation très élevé parmi toutes les enzymes dont une molécule de CAT peut convertir environ 6 millions de molécules de H_2O_2 en O_2 et H_2O par minute (Hasanuzzaman *et al.*, 2012). La catalase est localisée principalement dans les peroxysomes ; mais elle se trouve aussi dans le cytoplasme. L'enzyme est un tétramère contenant quatre groupes de porphyrine hème (fer) qui lui permettent de réagir avec le peroxyde d'hydrogène.

Son pH optimal varie entre 6.8 et 7.5 et sa température de 45 ° C. Le rôle cellulaire de la catalase est de convertir rapidement le peroxyde d'hydrogène, un sous-produit nocif de nombreux processus métaboliques, en d'autres substances moins dangereuses afin d'éviter d'endommager les cellules et les tissus (Gaetani *et al.*, 1996). Les catalases sont donc des enzymes essentielles à la régulation des concentrations intracellulaires d' H_2O_2 . En revanche, leur haute spécialisation dans cette réaction limite fortement leur capacité à réduire d'autres EORs, notamment les lipides peroxydés (Mhamdi, Noctor *et al.* 2012). Ces enzymes font également partie des enzymes les plus régulées lors de stress. Cependant, la régulation de leur activité dépend du type, de l'intensité et de la durée du stress. Leur activité peut ainsi être significativement augmentée pour participer plus efficacement à la détoxification cellulaire (Simova-Stoilova, Vaseva *et al.* 2010).

b. Les peroxydases (POD)

Les peroxydases sont des protéines à hème situées dans le cytosol, les parois cellulaires, les vacuoles et les espaces extracellulaires. Elles sont considérées comme enzymes marqueurs de stress ayant une large spécificité pour les substrats phénoliques et les précurseurs de lignine qui sont leurs substrats de la catalyse de la réduction de l' H_2O_2 (Halušková *et al.*, 2010) selon l'équation suivante :



Ainsi elles ont une affinité plus élevée pour H_2O_2 que la CAT. La POD consomme du H_2O_2 pour générer des composés phénoxy qui sont polymérisés pour produire des composants de la paroi cellulaire tels que les lignanes (Reddy *et al.*, 2005). La POD est une enzyme principale de détoxification en piégeant le H_2O_2 dans les chloroplastes et le cytosol des cellules végétales (Zhang *et al.*, 2011).

Dans la cellule végétale, la POD est impliquée dans plusieurs processus physiologiques : la lignification et la synthèse de la paroi cellulaire, le catabolisme des auxines et la défense contre le stress environnemental (Morreel *et al.*, 2010a). En cas de stress, il est fréquent de constater une augmentation de l'activité totale des POX de la plante. C'est un phénomène très général, mis en évidence dans un grand nombre d'espèces en réponse à différents types de stress comme la sécheresse (Noctor, 2006). Les peroxydases de classe III peuvent participer à la détoxification des ROS accumulées en conditions de stress hydrique. En effet, le point commun entre toutes les peroxydases est l'utilisation de l' H_2O_2 .

c. Polyphénoloxydase

Dans les plantes, les PPO sont presque omniprésents et situés dans les chloroplastes. Les polyphénol oxydases (PPO) sont un groupe d'enzymes oxydo-réductases contenant du Cu qui catalysent l'oxydation de différents phénols en o-quinones (Oliveira *et al.*, 2011 ; Gelder *et al.*, 1997).

d. La glutathion-transférase

Les glutathion S-transférases (GST, EC 2.5.1.18) constituent une superfamille ubiquitaire d'enzymes multifonctionnelles impliquées dans les processus de détoxification cellulaire en métabolisant des substrats exogènes appelés xénobiotiques et dans le métabolisme secondaire via la modification, le stockage et/ou le transport de métabolites secondaires et autres composés antioxydants (Blake-Kalff *et al.* 1997).

Pour cela, ces enzymes peuvent catalyser la conjugaison d'une molécule de glutathion (GSH) sur les composés ciblés ou simplement les lier au travers d'une fonction ligandine.

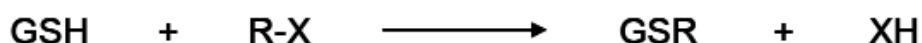
Alors que la fonction de conjugaison est catalysée par les GSTs possédant une sérine ou une tyrosine comme résidu catalytique, certaines d'entre elles possèdent à la place une cystéine. Cette substitution change radicalement leurs propriétés puisque les GSTs à cystéine (Cys-GSTs) catalysent plutôt des réactions de déglutathionylation (Meux *et al.* 2013).

Les Cys-GSTs sont retrouvées chez la plupart des organismes et sont réparties en plusieurs classes. Chez les plantes, on trouve principalement 4 classes : déshydroascorbate réductases (DHARs), GSTs Lambda (GSTLs), glutathionyl hydroquinone réductases (GHRs) et mPGES2 (microsomal prostaglandine Synthase type 2). Alors que le rôle des DHARs semble clairement associé à la réduction du déshydroascorbate en ascorbate, la fonction physiologique des autres Cys-GSTs reste majoritairement inconnue (Marrs, 1996 ; Lakritz *et al.* 2000). Les études biochimiques et structurales effectuées à l'aide des protéines recombinantes et de substrats modèles ont montré que la plupart des Cys-GSTs possèdent des activités et des structures assez semblables (Ranson *et al.* 2005). Cependant, bien que les GSTLs et les DHARs adoptent un repliement GST canonique classique proche de celui des GSTs Oméga fongiques et humaines, elles sont monomériques alors que les GSTs Oméga sont dimériques. Les GHRs sont particulières tant au niveau de leur interface de dimérisation unique qu'au niveau de leurs propriétés spécifiques de réduction de quinones glutathionylées (Weedon *et al.* 2012).

*Plusieurs superfamilles de GST sont traditionnellement reconnues:

- Les GST cytosoliques (ou solubles), majoritairement identifiées dans le cytoplasme mais également dans le noyau, les mitochondries et les péroxysomes.
- Les GST microsomales appartenant à la superfamille des MAPEG (Membrane Associated Proteins in Eicosanoids and Gluthatione metabolism).
- Les GST Kappa identifiées dans les mitochondries et les péroxysomes.

La réaction de conjugaison, catalysée par les GST, est réalisée entre le glutathion et un second substrat.



R-X représente un substrat électrophile, c'est à dire un composé chimique déficient en électrons et donc susceptible d'attirer ceux-ci. Le contraire d'électrophile est nucléophile. Chimiquement, cette réaction correspond à une attaque nucléophile sur un composé

électrophile. Elle consiste en l'attaque d'un anion ou d'une molécule présentant un doublet libre sur un atome de carbone appauvri en électron. Le doublet libre du réactif nucléophile cherche à engager une liaison dative avec l'atome de carbone attaqué (Ranson et al. 2005).

***Role des GSTs dans le stress oxydant**

Une des fonctions des GSTs, n'impliquant pas forcément la conjugaison de glutathion, concerne leur intervention dans la réponse aux stress biotiques et abiotiques. En effet, différentes études ont mis en évidence que l'expression et/ou la surexpression de nombreuses GSTs est induite par un grand nombre de stimuli. Concernant les plantes, les études transcriptomiques réalisées chez le peuplier, le riz et *Arabidopsis* ont révélé que parmi les 10 à 20 gènes les plus exprimés en condition de stress se trouvaient des gènes codant des GSTs. Ces gènes et ces protéines sont accumulées en réponse à des stress s'accompagnant le plus souvent d'un stress oxydant, notamment lors de stress métalliques chez *A. thaliana*, de surexposition à l'arsenate chez *O. sativa* et d'interactions hôte-pathogène chez *P. trichocarpa* (Kochian, Hoekenga et al. 2004; Rinaldi, Kohler et al. 2007; Norton, Lou-Hing et al. 2008).

Certaines GSTs interviennent également directement ou indirectement dans la protection, la limitation et/ou la réparation des dommages causés par des stress tels que l'infection par des microorganismes, les écarts thermiques ou encore la pollution aux métaux lourds (Marrs 1996). Les stress s'accompagnant d'une augmentation du niveau d'EORs dans les cellules entraînent l'induction de gènes codant des GSTs. Néanmoins, si leurs rôles ne sont pas encore totalement élucidés, plusieurs fonctions catalytiques rapportées pour les GSTs pourraient traduire leur implication *in vivo*. Une des premières fonctions concerne notamment l'activité peroxydase décrite pour certaines isoformes. En effet, les GSTs appartenant aux classes Alpha, Mu, Thêta, Zêta, Phi et Delta, pour ne citer que certaines classes, sont capables de réduire des peroxydes de natures variées. Toutefois, ces enzymes ne présentent pas toutes les mêmes spécificités de substrats et leur implication n'est principalement caractérisée qu'*in vitro* (Hurst, Bao et al. 1998; Frova 2006). Cette activité de type peroxydase concerne la réduction enzymatique d'hydroperoxydes tels que H₂O₂, et d'hydroperoxydes d'acides gras et d'acides nucléiques. Ces deux derniers types de molécules sont notamment générés lors d'un stress oxydant *in vivo* par, respectivement, l'oxydation non contrôlée des membranes cellulaires et de l'ADN/ARN. Chez le tabac, la surexpression d'un gène hétérologue codant une GSTs Tau présentant une forte activité peroxydase rend les plants de tabac plus résistants aux stress salin et thermique (Roxas, Smith et al. 1997). La protection vis-à-vis du stress

oxydant peut également être indirecte. En effet, bien que certaines GSTs ne présentent pas d'activité peroxydase, elles interviennent tout de même dans la régulation de ce type de stress. Par exemple, des GSTs de la classe Alpha sont capables de glutathionyler des composés hautement toxiques et réactifs qui provoquent la fragmentation de l'ADN génomique, notamment le 4-hydroxynonanal impliqué dans la maladie d'Alzheimer, le diabète, le cancer ou la mort cellulaire par nécrose. Ce composé résultant d'une peroxydation lipidique en chaîne non contrôlée, est neutralisé par glutathionylation puis dégradé hors de la cellule en acide mercapturique (Coronella et al. 2001; Balogh and Atkins 2011).

II.1. Présentation de la zone d'étude

II.1.1. Situation géographique

La zone d'étude est une ancienne mine qui a fait l'objet d'une exploitation du minerai d'antimoine à ciel ouvert, jusqu'en 1952 (figure 7) ; elle est située à proximité du djebel Hamimat, qui se trouve à 3Km au nord de la ville de Ain Babouche, appartenant à la wilaya de Oum El Bouaghi (Nord-est Algérien), qui possèdent les coordonnées géographiques suivantes : 35°58' 37,64'' Nord à 36°01'09,78'' Nord et de 7°11'22,80'' Est à 7°14'38,38'' Est. Cette dernière a une superficie d'environ 500ha et se localise dans la région la plus contaminé et qui se trouve en bas du versant Est du Djebel Hamimat.

II.1.2. Situation pédologique

Selon Rached-Mosbah (1983), les sols de cette région sont des xérochrepts. Cependant, du fait de l'érosion très prononcée dans la région, des sols peu évolués d'érosion (entisols) recouvrent les pentes moyennes et des lithosols apparaissent sur les pentes fortes et les crêtes. Les alluvions récentes des oueds sont formées de xérofluents et leur lit est constitué de graviers et de cailloux marno-calcaires.

D'une manière générale, Les sols de cette région semi-aride, se caractérise généralement par :

- La présence d'accumulation calcaire réduisant la profondeur de sol utile.
- La faible teneur en matière organique et en éléments biogènes.
- Une forte sensibilité à l'érosion.

Les sols les plus fréquents sont : le sol squelettique, le sol argileux calcaire et le sol brun.

II.1.3. Géologie

La région d'étude est dominée par Djebel Hamimat. Cette montagne se présente en une demi-boutonnière anticlinale avec un axe Sud-Ouest-Nord-Est formant, un axe à convexité Sud-Est. Le côté Nord est tranché et écaillé. L'anticlinale comprend sur les côtés, des grès et des marnes gréseuses passant, vers le centre, à des marno-calcaires et des calcaires fins. La série est datée du crétacé inférieur. Les concentrations métallifères de l'antimoine apparaissent sur les flancs, dans différents niveaux calcaires fissurés et bréchifiés, et sont liées à la tectonique (Boisson et Neybergh, 1977).

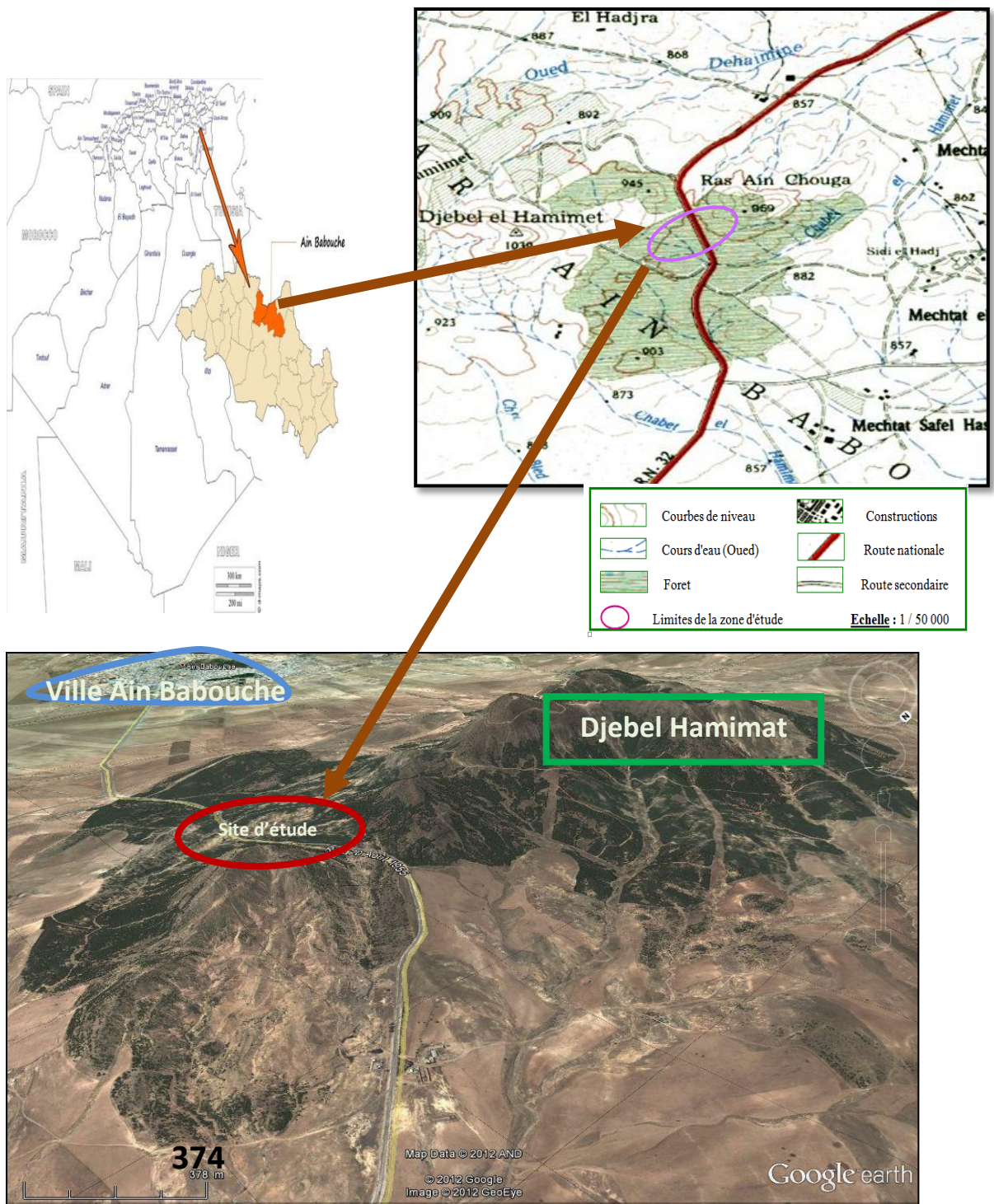


Figure 7 a : Localisation de la zone d'étude.

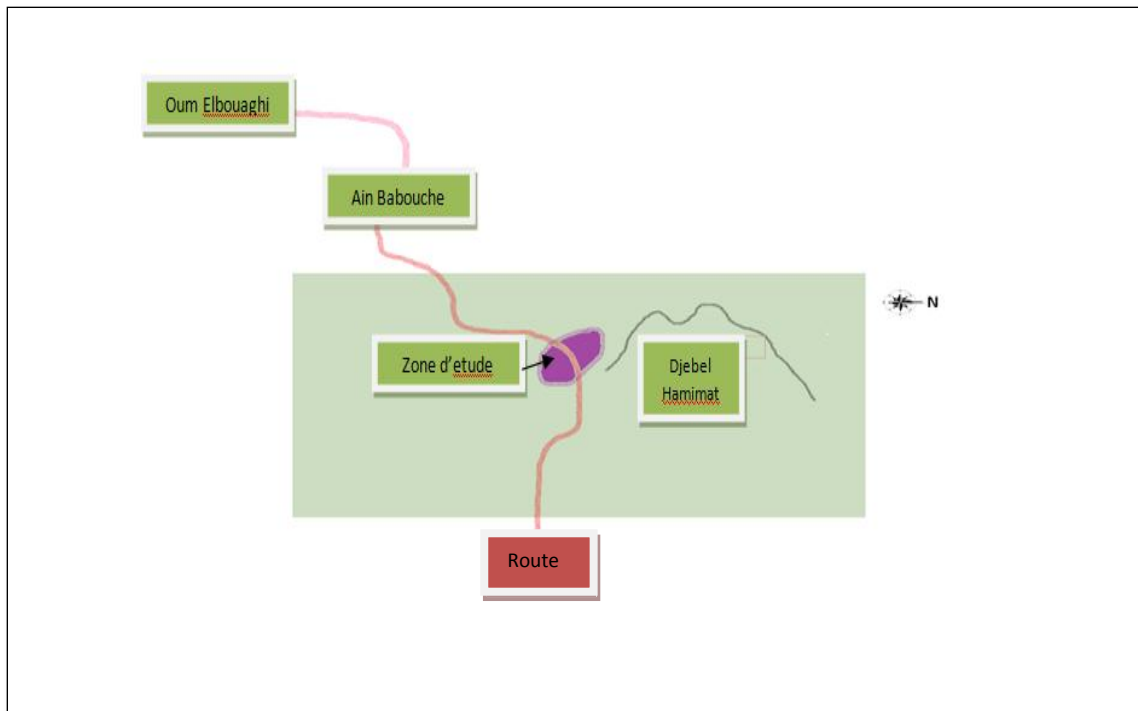


Figure 7 b : Localisation et description de la zone d'étude.

II.1.4. Hydrographie

Les réseaux hydrographique de la daïra de Ain Babouche se caractérise par la présence de:

- Oued Al Maleh (SUD –EST, NORD- OUEST).
- Oued Ain Babouche « Dahmane ».
- Oued Dahimine (NORD-OUEST).

Les sens d'écoulement des eaux de ruissellement est du Sud vers le Nord ; Le sol est imperméable ce qui laisse toutes les eaux de surface passée par le réseau d'assainissement ou retenues en partie par le bâti ou les grains du sol (Madfouni, 2008).

II.1.5. Climat

Le climat de d'Ain Babouche est de type continental semi aride caractérisé par l'irrégularité de la précipitation. Les vents dominants sont des vents Ouest Nord-Ouest en hiver et Sud Sud-Est avec forte présence de sirocco (Medfouni, 2008). D'après les données climatiques de la station d'Oum El-Bouaghi, sur une période de 10 ans allant de 2004 à 2013, le mois d'Aout est le mois le plus chaud avec une température maximale de 38.49°C et que le mois de Février est le mois le plus froid avec une température minimale de 1.05°C. Pour ce

qui est des précipitations annuelles est équivalente à 354.24 mm. Ainsi les mois d Avril et Septembre sont les plus pluvieux avec une pluviométrie moyenne entre 42.72mm et 37,42mm, et le mois de Juillet est le plus sec avec une précipitation moyenne.

Le diagramme de Gaussen permet de mettre en évidence une saison humide débutant au mois de novembre qui se termine au mois de mai, et une saison sèche qui s'étale du mois de juin jusqu'au mois d'octobre (Figure 8).

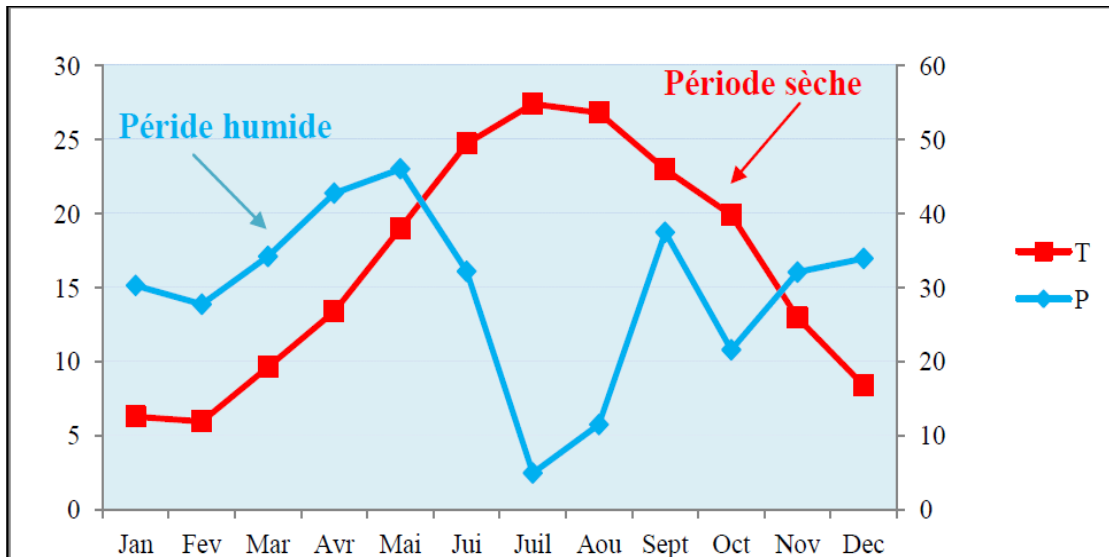


Figure 8 : Diagramme ombrothermique de Bagnouls et Gaussen de la période de 2004 à 2013.

Selon (Emberger, 1963), la région méditerranéenne est subdivisée en cinq étages bioclimatiques. Pour déterminer l'étage bioclimatique de la zone d'étude, nous avons procédé au calcul du quotient pluviométrique d'emberger (Q_2) de Stewart (1969).

La formule du quotient d'emberger s'exprime comme suit :

$$Q_2 = 3,43 \times P / (M - m)$$

P (mm) : précipitation moyenne maximal

M (°C) : température moyenne maximal du mois le plus chaud

m (°C) : température moyenne minimal du mois le plus froid.

Donc : $M = 38,49 + 273,2 = 311,69$, $m = 1,05 + 273,2 = 274,25$.

Donc avec un $Q_2 = 32,29$ et $m = 1,05$ °C

L'étage où se situe le périmètre de notre étude se trouve dans l'étage bioclimatique méditerranéen semi-aride à hiver frais (Figure 9).

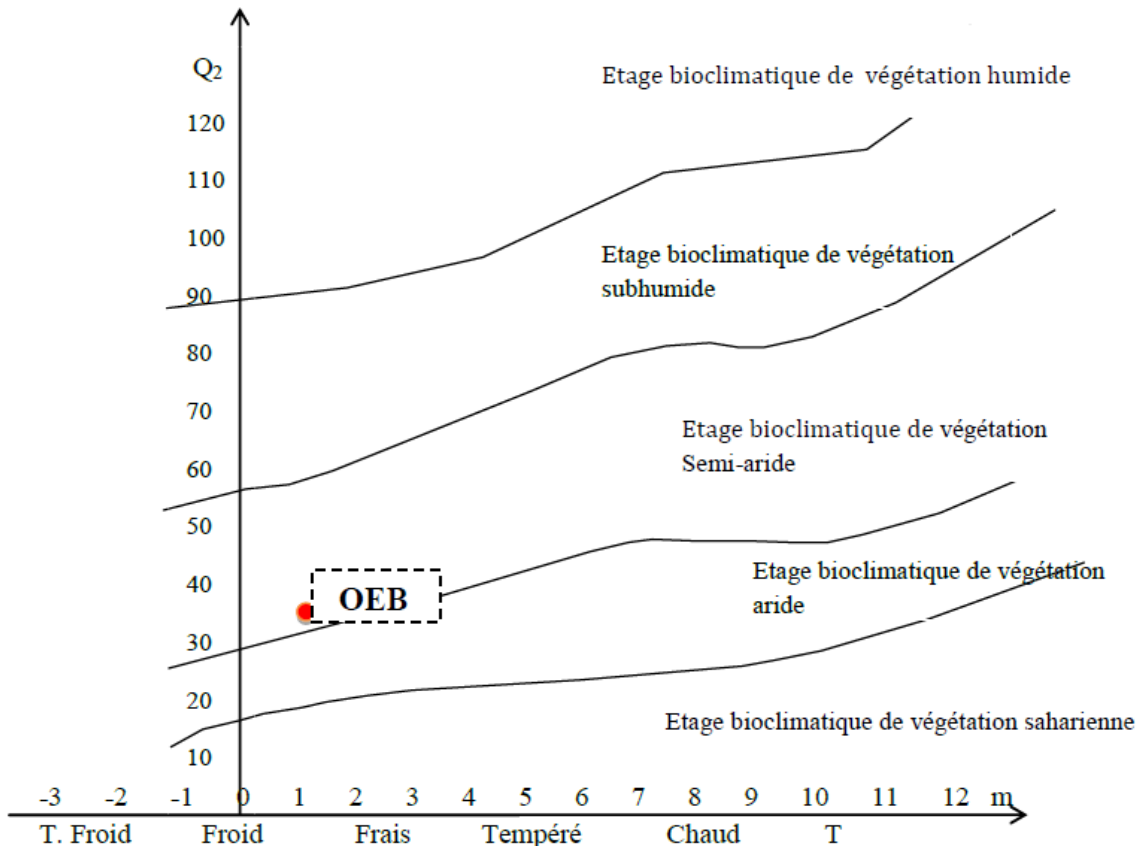


Figure 9 : Climagramme d'Emberger de la zone d'étude.

II.1.6. Végétation

Une étude syntaxonomique réalisée par Rached-Mosbah et Gardou (1988) dans la région étudiée a permis d'identifier trois groupes de relevés pouvant être rattachés respectivement à la classe des *Cisto-Rosmarinetea*, à celle des *Stellarietea-Mediae* et à celle des *TheroBrachypodietea*.

II.2. plan d'échantillonnage

La méthode d'échantillonnage choisie est une combinaison entre un échantillonnage stratifié et un échantillonnage aléatoire, après on a découpé la zone en six sous zone, en fonction de paramètres écologiques. Dans les six sous zone, 24 emplacements ont été choisis au hasard, de telle sorte que les deux espèces végétales soient présentes en même temps (figure 7 a et b).

La stratification de l'échantillonnage est basée sur la teneur très élevée en antimoine de sorte qu'elle se trouve au voisinage des déblais miniers (Rached-Mosbah, 1983).

Six sous zone ont été sélectionnées:

1. point de référence1 : avec 4 emplacements.
2. point de référence2. : avec 4 emplacements.
3. Sommets des déblais: avec 4 emplacements.
- 4 . Pentas des déblais: avec 4 emplacements.
5. Talwegs entre les déblais: avec 4 emplacements.
6. Dépressions dans les déblais: avec 4 emplacements.

II.2. 1. Echantillonnage et prélèvement du sol

Au sein des 24 emplacements, quatre échantillons de sol ont été prélevés, pour constituer un échantillon moyen. Le prélèvement de chaque échantillon de sol a été effectué sur les 15-20 premiers centimètres à l'aide d'une tarière. Une fois prélevés, ils sont déposés dans des sachets en plastique et bien identifiés par le numéro du point d'échantillonnage. Ensuite les échantillons du sol sont séchés à l'air, puis tamisés à 2mm. C'est sur cette fraction que se sont réalisées toutes les analyses physico-chimiques. Il est à noter que tout le matériel utilisé pour les échantillons de sol et de plantes, destinés au dosage des ETMs, est préalablement traité pendant 24 heures dans un bain d'acide nitrique (HNO₃, 1/5N). Il est ensuite rincé à l'eau distillée, et ce-ci dans le but d'éviter toute contamination des échantillons (Rodier, 1984).

II.2.2. Echantillonnage et prélèvement de la végétation

Pour ce qui est de la végétation, *Scabiosa atropurpurea* L. et *Santolina chamaycyparissus*, ces deux espèces choisies révèlent un aspect indifférent ou résistant à l'effet de la pollution générée par la mine d'antimoine. Sur terrain, ces deux plantes arrivent parfaitement à croître sur les déblais de la mine d'antimoine. Ce sont des espèces pseudométallophytes car présentes aussi sur sols non métallifères. Dans chaque point

d'échantillonnage (24 emplacements comme indiqué précédemment) les prélèvements des spécimens des deux espèces choisies ont été effectués systématiquement à chaque fois que *S. atropurpurea* L. se retrouve côte à côte avec *S. chamaycyparissus*.

a. Pour la détermination des teneurs métalliques

Les échantillons de plantes ont été prélevés à la main en s'aidant d'une pioche. Un individu pour chaque espèce est cueilli, ensuite lavé à l'eau de robinet, puis à l'eau bi-distillée et ensuite séché à l'étuve à 105°C durant 48 heures, puis, séparé la partie aérienne de la partie souterraine, et après broyé et conservé dans des sachets étiquetés et numérotés.

b. Pour la mesure de l'activité des enzymes antioxydantes

Les échantillons de plantes entière ont été prélevés à la main. Deux individus pour chaque espèce ont été cueillis ensuite lavés à l'eau de robinet, puis à l'eau bi-distillée et après conservés dans des sachets étiquetés et numérotés, puis conservés à -80°C jusqu'à la mesure des enzymes.

II.3. Méthodes d'analyses physico-chimiques des sols

II.3.1. pH du sol

La mesure des valeurs du pH des sols consiste en la mise en suspension de l'échantillon de sol dans l'eau distillée, dans un rapport pondéro-volumique de 1/2,5. Les suspensions se sont mises à s'agiter pendant 1 heure, puis laissées au repos deux heures. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (pré-étalonné avec des étalons pH 4 et 10). L'appréciation des valeurs mesurées du pH est réalisée selon la grille suivante (SSDS. : Soil Survey Division Staff, 1993).

pH inférieur à 5,0 Fortement acide

pH entre 5,0 et 6,0 Acide

pH entre 6,0 et 6,6 Légèrement acide

pH entre 6,6 et 7,4 Neutre

pH entre 7,4 et 7,8 Légèrement alcalin

pH supérieur à 7,8 Alcalin

II.3.2. Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique mesure la teneur en sels solubles d'une solution. Cette mesure à été faite à l'aide d'un conductimètre en plongeant l'électrode dans le surnageant, Pour cela, on prépare une suspension selon le rapport pondéro-volumique de 1/5. Les suspensions sont mises à agiter pendant 1 heure, puis centrifugées à 1000 tr.min⁻¹ durant 2 min. Les résultats sont exprimés en dS.m⁻¹ et appréciés en cinq classes de salinité (SSDS., 1993) :

CE entre 0 et 2	Non-salin
CE entre 2 – 4	Salinité très faible
CE entre 4 – 8	Salinité faible
CE entre 8 – 16	Salinité modérée
CE supérieur à 16	Salinité élevée

II.3.3. Dosage de la matière organique

Selon la méthode Walkley-Black, le dosage de la matière organique est réalisé à partir du dosage de l'un de ses constituants, le carbone, présent sous un taux pratiquement constant de 58%. La méthode de détermination du carbone est basée sur l'oxydation de ce dernier par le bichromate de potassium en milieu fortement acide. La terre étant mise dans un excès de bichromate, le surplus de ce réactif est titré avec une solution de sulfate ferreux (FeSO₄, 7H₂O) en présence de diphénylamine.

II.3.4. Dosage du calcaire total

L'échantillon de sol à analyser est acidifié en milieu fermé par l'acide chlorhydrique. En présence de carbonates, il y a dégagement de CO₂ correspondant au taux de carbonates. Cette quantification est réalisée par la méthode du calcimètre de Bernard. Le taux de CaCO₃ présent dans les sols est déduit de la courbe d'étalonnage effectuée avec une série de quantités connues de carbonates. La teneur en calcaire total est exprimée en % et appréciée selon la grille suivante proposées par le GEPPA (in Baize, 2000):

CT inférieur à 1%	non calcaire
CT entre 1% et 5%	peu calcaire
CT entre 5% et 25%	modérément calcaire
CT entre 25% et 50%	fortement calcaire

CT entre 50% et 80% très fortement calcaire

CT supérieur à 80% excessivement calcaire

II.3.5. Le calcaire actif (CA)

La détermination de cette fraction est faite après agitation du sol avec une solution d'oxalate d'ammonium qui permet de former des oxalates de calcium insolubles. Selon la méthode Drouineau, le rapport d'extraction est 1/25 (m/v).

Le dosage de la quantité d'oxalate résiduelle est effectué par titrimétrie en présence d'une solution de permanganate de potassium (0,02 moles.l-1) et d'acide sulfurique. Les résultats sont exprimés en % de CaCO₃ et appréciés selon la grille suivante (Baize, 2000) :

CA inférieur à 5% Taux faible

CA entre 5 et 10 % Taux assez élevé

CA entre 10 et 20 % Taux élevé

CA supérieur à 20 % Taux très élevé

II.3.6. Dosage du Phosphore assimilable (P₂O₅)

L'estimation du phosphore assimilable a été effectuée selon la méthode d'Olsen et *al.*, (1965). Le principe général de cette méthode est l'extraction des ions phosphoriques en utilisant une solution alcaline de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) 0.5 M à pH 8.5.

Du charbon actif est utilisé pour adsorber la matière organique soluble qui a tendance à être dissoute dans la solution d'extraction et à empêcher la lecture au colorimètre. De plus la solution doit être acidifiée par l'acide sulfurique ($N \geq 1$) avant de procéder à la formation du bleu de molybdène d'ammonium et de chlorure stanneux (Sn Cl₂). La lecture de l'absorption ou de la transmission du phosphore est faite au colorimètre à 660 nm de longueur d'onde.

II.3.7. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à séparer la partie minérale du sol en fractions selon les dimensions des particules et à déterminer, en poids, les proportions relatives de ces fractions. La détermination des différentes fractions granulométriques est faite, selon la méthode AFNOR (1994). Après destruction de la matière organique, par attaque à l'eau oxygénée, on procède à la

dispersion des particules minérales par ajout d'un agent défloculant tel que l'hexamétaphosphate. Néanmoins, elle diffère des autres méthodes internationales, dites à la pipette Robinson, par le fait que 30g de sol sont d'abord attaqués à l'eau oxygénée puis 20 g en sont prélevés (après séchage du sol) et traités à l'hexamétaphosphate, pour subir les prélèvements des argiles et des limons.

La fraction totale des sables est séparée par tamisage du contenu du flacon suivi par un séchage puis un tamisage pour ainsi obtenir les différentes fractions du sable total (gros et fins), tandis que les limons et les argiles sont séparés par sédimentation. Le prélèvement des particules fines inférieures à 50 μm (limons et argile), basé sur la loi de stocks, se fait à la pipette Robinson (dans des conditions bien déterminées de température et de temps).

Les résultats granulométriques obtenus permettent de déterminer la texture globale des sols en se référant à un diagramme textural (triangle textural américain, USDA) (figure 10).

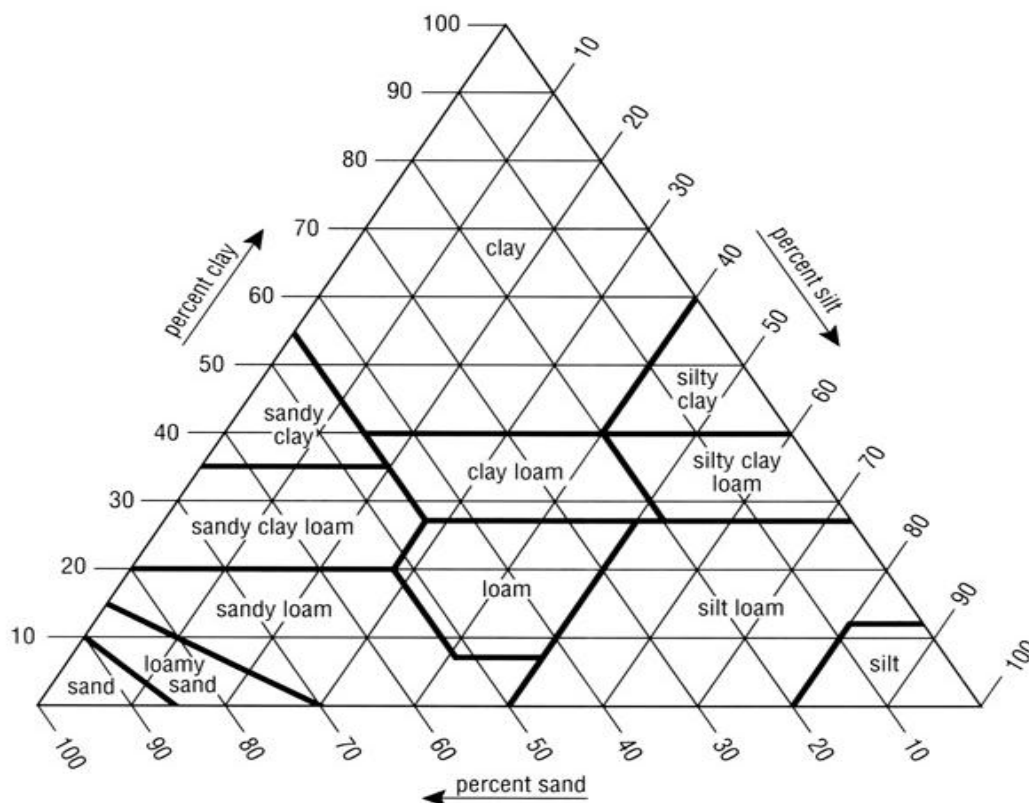


Figure 10 : Triangle textural américain, système USDA (SSDS, 1993).

II.4. Détermination des teneurs métalliques

II.4.1. Détermination des ETM dans les sols et dans les plantes

Pour déterminer les teneurs métalliques au niveau du sol une extraction des ETM a été effectuée par digestion humide à l'eau régale dans un four micro-ondes (modèle Speedwave MWS-2. BERGHOF B) (figure 11). La minéralisation est réalisée sur environ 0,5 g du sol avec 6 ml d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide nitrique (eau régale). Cette étape se fait à 95°C pendant 75 minutes sur un four micro-ondes (modèle Speedwave MWS-2. BERGHOF B). Le minéralisât est ajusté par la suite.



Figure 11 : Le four à microondes et les bombes en téflon utilisés dans l'extraction des ETMs.

II.4.1.1. Dosage des éléments traces métalliques dans les sols et dans les plantes

Le dosage de tous les métaux lourds dans les extraits des sols et des plantes ont été faits à l'université de Dicle au niveau du centre de recherche DUPTAM en Turquie par spectromètre de masse de plasma à couplage inductif (ICP- MS Perkin Elmer). Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer ces ions en masse. Le principe d'introduction de l'échantillon liquide est identique à celui de l'ICP-OES, cependant L'ICP-MS est plus sensible. L'avantage de cet appareillage est sa capacité d'analyse multi-élémentaire. Son

grand pouvoir de détection et sa faible consommation d'échantillons permettent une grande capacité à distinguer les analytes des interférences potentielles (Barbante et al., 1999). L'appareil utilisé est un Perkin Elmer type Elan 9000 (figure 12).

Selon le manuel de l'appareil, l'échantillon est ramené jusqu'à la torche à plasma par une pompe péristaltique. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures atteignent 6000 à 10000 °C.

L'échantillon est alors atomisé puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes de nickel et d'une série de lentilles permet de stopper les photons et de focaliser les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation en masse. Cette séparation est effectuée pour chaque ion en fonction du rapport masse atomique/charge. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons. Dans le détecteur, les ions heurtent la surface semi-conductrice de la première dynode. Cette collision provoque l'émission d'électrons qui, à leur tour, heurtent la seconde dynode provoquant l'émission d'autres électrons. La réaction en chaîne qui en résulte amène environ 10⁸ électrons par ion à un collecteur. Le signal se traduit alors en nombre de coups (nombre d'impulsions) que seule une interface informatique peut traiter (logiciel adapté). L'ICP-MS, analysant sur la base de la masse, détecte séparément les différents isotopes. Il est calibré à partir d'une solution dont la composition est connue. Pour calibrer, la teneur en un isotope est menée en considérant que celle-ci est représentative de la teneur totale de la solution en l'élément. Les teneurs en cet élément dans les échantillons sont extrapolés en se basant sur la constance des proportions naturelles en cet isotope (tableau 3).

Les teneurs ont été mesurées en basse résolution. Les solutions de calibrations multi élémentaires de tous les éléments analysés ont été préparées par dilutions successives dans de l'eau ultra pure acidifiées avec 2 % d'HNO₃ à partir des solutions de 1000 mg.l⁻¹ ICP-MS (Accu Trace Référence Standard ICP-MS : cal1-1, cal2-1, cal3-1). La courbe de calibration externe est également obtenue à partir de 3 blancs d'analyses et 5 standards qui couvrent toute la gamme des concentrations des échantillons en début et fin d'analyse. Les échantillons sont analysés en une seule fois pour l'ensemble des ETMs étudiés.

Tableau 3 : conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 9000 Perkin Elmer pour l'analyse des ETM dans le sol et les plantes

Paramètre	Valeur
Débit échantillons	1.10 ⁻³ l.min ⁻¹
Gaz plasmagène (Ar)	15 l.min ⁻¹
Débit nébulisation	0.88 l.min ⁻¹
Cônes en Nickel	
Puissance	1250 W
Résolution	0.5 -0.6 uma
Dwell time	25 ms
Sweep	50
Replicate	10
Isotopes	^{111,114} Cd, ⁵² Cr, ^{63,65} Cu, ⁶⁰ Ni, ^{207,208} Pb, ^{66,68} Zn



Figure 12 : Perkin Elmer type ELAN 9000 (ICP-MS).
(Centre de recherche DUPTAM, université de Dicle, Turquie)

II.5. Mesure des enzymes du système anti-oxydant

Pour la mesure de l'activité des enzymes, les tissus végétaux frais sont broyés avec un mortier et écrasés sous l'azote liquide.

II.5.1. Mesure de l'activité catalase (CAT)

La catalase (CAT, EC 1.11.1.6) est une enzyme qui catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène en dioxygène et eau selon l'équation suivante:



La catalase utilise le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) généré par les oxydases tissulaires aussi bien comme substrat qu'un accepteur d'hydrogène.

L'activité de CAT a été déterminée selon la méthode décrite par (Gong et al. 2003). 1g de tissus surgelé est homogénéisé dans 3 ml du tampon Tris-HCl (pH 8,5) contenant 2 mM EDTA, 5 % (m/v) polyvinylpyrrolidone insoluble (PVPP). L'homogénat est centrifugé à 16.000 g pendant 14 min à 4 ° C. Le surnageant est utilisé pour la mesure de l'activité.

L'activité de la CAT est mesurée par le suivi de la disparition de H₂O₂ selon une réaction colorimétrique dont H₂O₂ forme un complexe jaune-orangé avec le tétrachlorure de titanium.

L'extrait enzymatique est ajouté à 2 ml de mélange réactionnel (50 mM Tris-HCl pH 6,8, contenant 5 mM H₂O₂). Après 10 min d'incubation à 20 ° C, la réaction est arrêtée par addition de 0,25 ml de tétrachlorure de titanium à 20%. L'absorbance est lue à 415 nm. La concentration en H₂O₂ réduit est déterminée à partir d'une courbe étalon établie par un dosage de quantités connues (de 0,25 mM à 2,5 mM) en H₂O₂. L'activité de la CAT est exprimée en µmole H₂O₂ réduit / min / mg de protéine.

II.5.2. Mesure des activités des polyphénoloxydases (PPO) et des peroxydases (PO)

II.5.2.1. Co-Extraction des polyphénoloxydases (PPO) et des peroxydases (PO)

Un gramme de tissus frais est broyé dans 3 ml d'une solution tampon phosphate de sodium (0,1M; PH 6,4) contenant 5% (m/v) PVPP et à une température de 4°C. Après centrifugation à 15000g pendant 20 min, le surnageant récupéré servira pour le dosage des activités peroxydases (PO) et polyphénoloxydase (PPO).

II.5.2.1.1. Mesure de l'activité peroxydase (PO)

Les peroxydases (E.C. 1.11.1.7) sont des hémoprotéines qui catalysent l'oxydation de plusieurs substrats (RH₂) dont les phénols tels que le gaïacol, comme donneurs d'hydrogène, et en présence du peroxyde d'hydrogène comme accepteur spécifique d'hydrogène



Le mélange réactionnel incolore au départ, il prend rapidement une teinte orange qui absorbe à 470 nm. L'activité POX s'effectue par spectrophotométrie, selon la méthode décrite par (H. Liu et al. 2005), en mélangeant 1 ml du tampon phosphate de sodium (100 mM pH6,4) avec 200 µl de guaïacol (25mM), 200 µl d'H₂O₂ (19mM) et 100 µl de l'extrait enzymatique. La réaction est initiée par l'ajout de H₂O₂. L'oxydation du guaïacol est déterminée par la mesure de l'augmentation de l'absorbance à 470 nm pendant 4 min. Les résultats sont exprimés en unités enzymatiques en UE/mg de protéine/min.

II.5.2.1.2. Mesure de l'activité polyphénoloxydase (PPO)

Les polyphénoloxydases (PPO; EC 1.14.18.1) sont des enzymes largement répandues dans le règne végétal. Elles catalysent l'oxydation des phénols en o-quinones. Les o-quinones, par polymérisation donnent des pigments bruns en une réaction non enzymatique.

La réaction est menée à température ambiante dans un tampon phosphate (100 mM à pH 7), en présence de 65 mM du catéchol. Le déclenchement de la réaction se fait par l'addition de 200 µl d'extrait d'enzymatique. L'activité PPO est dosée après 3 min de réaction en mesurant l'absorbance à 420 nm. Les résultats sont exprimés en unités enzymatiques en UE/mg de protéine/min.

II.5. 3. Activité phénylalanine-ammonia-lyase (PAL)

La phénylalanine-ammonia-lyase (PAL, EC 4.3.1.5) est une enzyme clef de la voie de biosynthèse des phénylpropanoïdes, catalysant la réaction de conversion de la L-phénylalanine en acide trans-cinnamique (Dogbo et al. 2007) comme décrit dans la réaction suivante :



Le dosage de l'activité enzymatique s'est effectué selon la méthode décrite par (Liu et al., 2006) avec quelques modifications. Un gramme de tissus surgelé est broyé dans 3 ml d'une solution tampon borate 0,2 M (pH 8,8), contenant : 1 mM de EDTA et 5% de PVPP (m/v).

Après centrifugation à 17 000 g pendant 15 min, le surnageant récupéré constitue l'extrait enzymatique PAL. L'activité enzymatique est mesurée par spectrophotométrie à 290 nm en suivant l'augmentation de l'absorbance est qu'est due à l'apparition de l'acide cinnamique par conversion de la L-phénylalanine en présence de la PAL.

Le milieu réactionnel contient 1 ml de tampon d'extraction, 250 µl de L-phénylalanine à

20 mM et 600 μ l d'extrait enzymatique, après agitation au vortex le mélange est incubé pendant 1 heure à 30°C. La réaction est arrêtée par l'ajout de 100 μ l de HCl (6N). L'absorbance de chaque tube teste est lue à 290 nm avec un spectrophotomètre UV contre un témoin ne contenant pas de substrat. L'activité spécifique a été exprimée en UE/mg protéine/min.

II.5.4. Glutathion S-transferase (GST)

La mesure de la Glutathion S-transferase est effectuée selon la méthode de Habig and Jakoby (1981) détaillée dans le Kit de SIGMA. Le principe est basé sur la mesure de l'absorbance à 340nm du complexe Glutathione-2,4- Dinitrobenzene formé entre le GSH et le CDNB par l'action de la GST ($=9,6\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Le mélange réactionnel contient 2,7ml de tampon phosphaté 0,1M, pH 6,5 (2,8ml pour le blanc), 0,1ml de glutathion 50mM (préparé dans le tampon phosphaté pH 6,5) et 0,1ml de CNB 40mM (préparé dans l'éthanol à 95%). 0,1 ml de l'extrait enzymatique est ajouté au mélange placé dans la cuve et le tout est mixé par l'inversion. L'absorbance est mesurée chaque minute pendant 5minutes. Une unité correspond à la conjugaison de 1 μ mole de 1-chloro-2,4-dinitrobenzene avec le glutathion réduit par minute.

II.5. 5. Dosage des protéines

Les concentrations de protéines sont quantifiées selon la méthode de Lowry et al., (1951) en utilisant la BSA comme protéine étalon.

II.6. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique des résultats a été réalisée en utilisant le logiciel Statistica software, version 6.0 (StatSoft Inc. 2002).

Les données ont été traitées par une analyse de la variance suivie du test de Newman-Keuls pour chacun des paramètres étudiés afin de faire apparaître d'éventuels effets station, effet espèce et effet organe. Et afin de faire ressortir les différentes relations qui pourraient exister entre les paramètres physico-chimiques du milieu et les teneurs en ETM du sol, nous avons effectués des corrélations, d'une part entre les paramètres physico-chimiques et les ETM au niveau du sol et au niveau de la végétation et d'autre part entre les teneurs en antioxydants et les différents ETM mesurés dans la végétation.

III.1. Caractérisation physico-chimique générale et teneurs en ETM dans le sol et la végétation

III.1.1. Caractérisation physico-chimique et teneurs en ETM des sols

III.1.1.1. Caractérisation physico-chimique des sols

III.1.1.1.1. Le potentiel hydrique (pH)

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols, car la spéciation, la mobilité et la disponibilité des éléments traces métalliques sont liées à la valeur du pH (Hlavackova, 2005). La variation du pH dépend du pouvoir tampon du sol (le nombre d'ions en réserve dans le complexe argilo-humique) , de l'état hydrique du sol , de sa température et de la présence ou non d'une culture en période de croissance active (Baize, 2000).

Selon les résultats obtenus, le pH des sols prélevés varie entre un minimum de 7.28 (dans la sous zone 4 (pente) et un maximum de 8.15 (dans la sous zone 4(pente)) .La moyenne des valeurs du pH est de l'ordre de 7.63 avec une médiane de 7.59, suivie par un écart type de 0.2. En se référant aux normes données par le référentiel pédologique de l'AFES (2008), seulement 8.33% des sols analysés sont des sols neutres. Cependant, la majeure partie (70.83 %) des sols étudiés appartient au domaine des pH légèrement alcalins, la partie restante des sols (20.84%) sont des sols alcalins (Figure 13 et tableau 4 et 5).

Ainsi de telles valeurs de pH mesurées caractérisent les sols provenant des roches calcaires. Leurs horizons superficiels présentent souvent des pH neutres à basiques. En effet, Baize et Jabiol (1995) confirment ce point de vue et proposent un intervalle de pH variant entre 7.3 et 8.5 pour ce type de sol. Par ailleurs, le test ANOVA montre une certaine homogénéité entre les sous zone. Ceci est confirmé par ce dernier qui montre un effet sous zone non significatif ($F = 0.70$; $p = 0.632$)

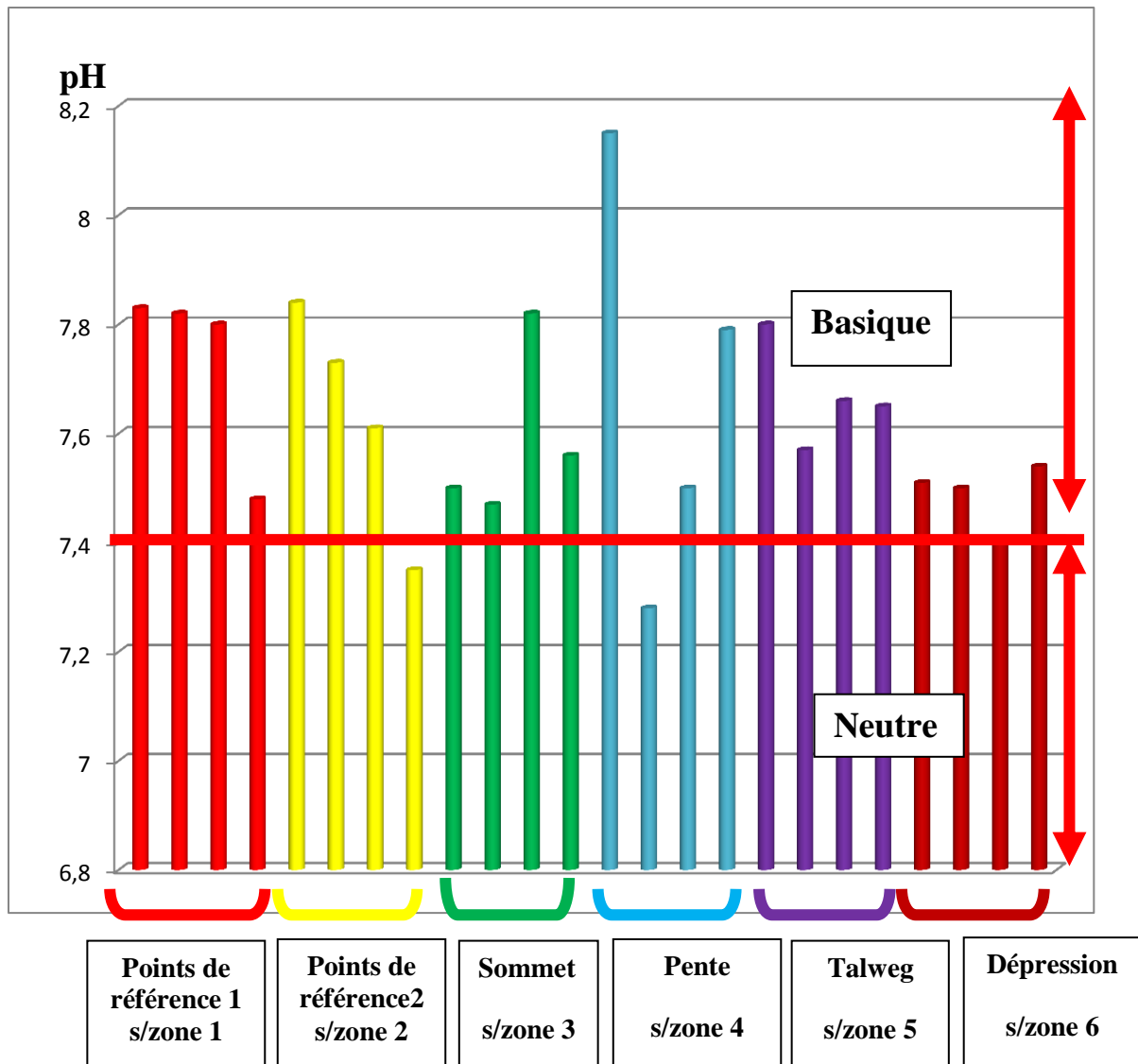


Figure 13 : Variation des valeurs de pH dans les sols étudiés

III.1.1.1. 2. Matière organique (%)

La MO du sol joue un rôle très important dans la stabilité du sol, l'augmentation de la capacité de rétention en eau du sol et la fixation des éléments minéraux. Le contenu en MO des sols est influencé globalement par les facteurs climatiques, la végétation, ainsi que la texture du sol, les conditions topographiques, influençant le microclimat, le drainage et les pratiques culturales (Drouet, 2010). Elle représente ainsi un indicateur important de la dégradation de la qualité des sols, et assure aussi un rôle biologique dans la stimulation de l'activité biologique (vers de terre, la biomasse microbienne) selon Hubert et Schaub (2011).

Selon les normes données par Hazelton et Murphy (2007), les résultats concernant la matière organique varient d'un taux minimal de 0.69% au niveau de la sous zone 3 (sommet)

au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) ($0.08 \pm 0.057 \mu\text{s/cm}$) alors que la plus élevée a été enregistrée au niveau de la sous zone 3 (dépression) ($3.92 \pm 1.919 \mu\text{s/cm}$).

Selon Durand , (1974) , les sols de la région d'étude sont non salins à très salins, 66.67% sont des sols non salins , par ailleurs 4.17% sont des sols salins et 29.66% sont des sols très salins. Cette homogénéité des valeurs de CE entre 24 emplacements (6 sous zones) est non significative ($F = 2.26 ; p < 0.091$).

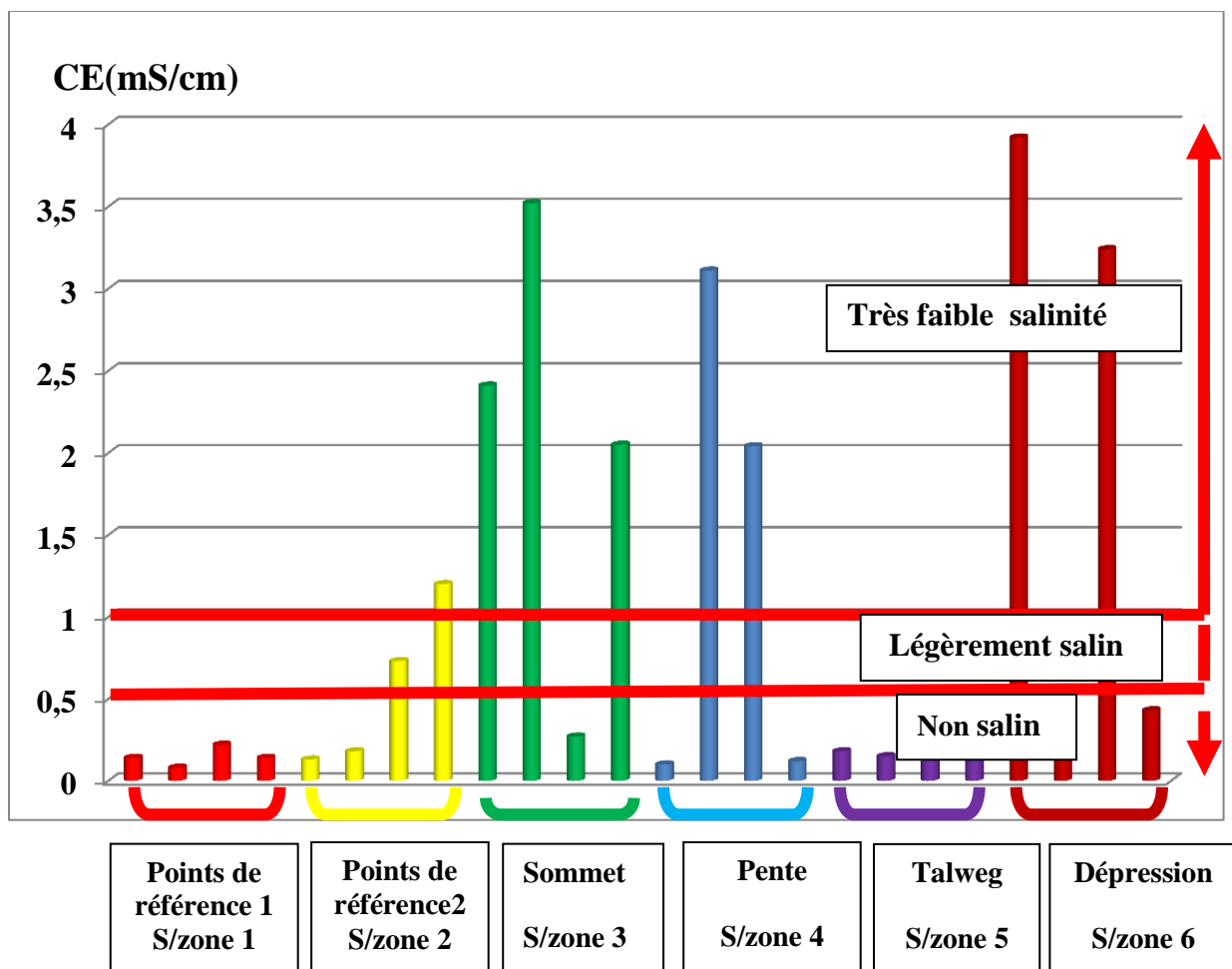


Figure 15: variation des valeurs de la Conductivité électrique (mS/cm) dans les sols étudiés

III.1.1.1. 4. Calcaire total

Le CT représente une réserve lentement mobilisable de calcium. Ce dernier possède un pouvoir flocculant par rapport aux argiles et aux composés humiques, d'où la formation du complexe argilo-humique (Baize, 2000). Il contribue ainsi à l'organisation de la structure et à la stabilité de cette dernière. En plus, il conditionne la réaction du sol. Ainsi, les faibles teneurs en calcaire sont liées au caractère acide tandis que les fortes teneurs dénotent un milieu basique.

Les résultats du calcaire total des 24 emplacements sont représentés dans la figure 16 et le tableau 4 et 5. Les résultats obtenus présentent une moyenne de 26.52 %, une médiane de 28.08 % et un écart type de 15.24 %., dont la plus élevée (57.69%) est enregistrée au niveau de la sous zone 4 (pente) alors que la plus faible (0.54 %) est enregistrée au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1).

Selon les normes du GEPPA (Groupe d'Etude des Problèmes de Pédologie Appliquée *in Baize, 1988*), 8.33 % des sols analysés correspondent à des sols non calcaires, 8.33% des sols sont peu calcaire, 20.84 % des sols étudiés sont modérément calcaires, 58.33% des sols sont riches en CT (fortement calcaire) et 4.17% des sols sont très fortement calcaires.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent une certaine homogénéité entre les différentes sous zones, et ceci est confirmé par l'ANOVA qui montre un effet sous zone non significatif ($F=1.775$, $P= 0.168$).

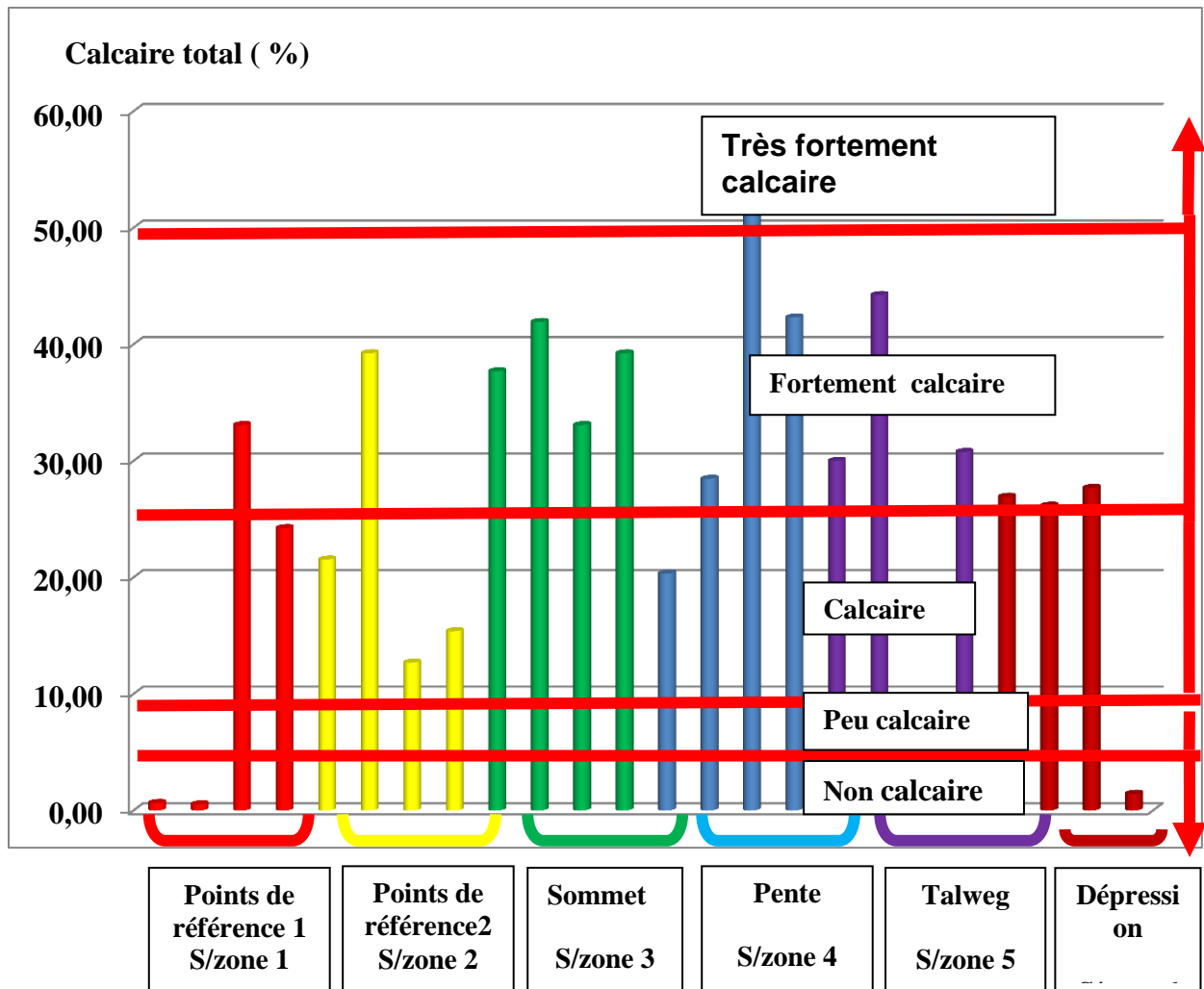


Figure 16 : Variations des taux en Calcaire total (%) dans les sols étudiés

III.1.1.1. 5. Calcaire actif

Le CA représente la fraction de CaCO_3 qui s'altère rapidement et qui va fournir promptement des ions calcium (Ca^{2+}) dans la solution du sol (Duchaufour, 1991). Il augmente dans le même sens que le CT (Kishchuk, 2000). Les valeurs du CA s'échelonnent en général entre 2 et 35 %. Cependant, il est considéré comme élevé à partir de 7 % (Coppenet et Juste, 1979).

Les taux de calcaire actif des sols de notre région d'étude présentent un minimum de 1.5 % enregistrés au niveau de la sous zone 3 (sommet) et un maximum de 23.5 % enregistrés dans la sous zone 1 (point de référence 1), avec une valeur moyenne de 10.42 % et un écart type de 5,6% et une médiane de 28.07% (figure 17 et tableau 4 et 5).

En effet, d'après Baize (2000), 16.67 % des sols étudiés enregistrent des taux inférieurs au seuil de 7%, 37.5% des sols présentent des taux assez élevés, alors que 41.67% des sols analysés sont des sols riches en CA (taux élevé). Et enfin, 4.16 % des sols étudiés dépassent la limite (>20%) (Taux très élevé).

En effet, l'ANOVA réalisée fait apparaître un effet sous zone significatif ($p = 0,009$, $F=4.304$). Ceci est probablement dû à l'influence de l'effet de la sous zone puisque de fortes variations des taux de CA sont observées dans les sols de la zone, et aussi confirmées par le faible écart entre la valeur de la moyenne et celle de l'écart type.

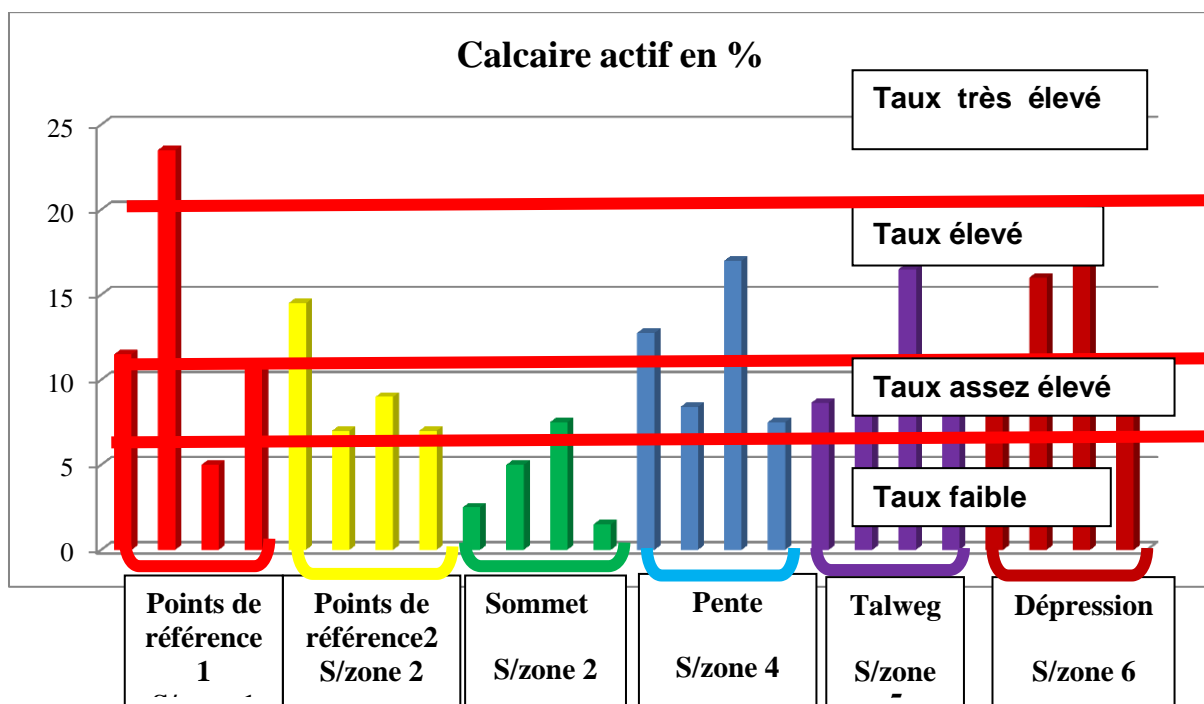


Figure 17 : Variations des taux en Calcaire actif (%) dans les sols étudiés

III.1.1.1.6. P_2O_5

En ce qui concerne le phosphore assimilable, les sols de notre région d'étude présentent un minimum de 0.028 ‰ et un maximum 0.76‰, une médiane de 0.15‰ et un écart type 0.14 ‰ (tableau 4 et 5, figure 18).

Selon les normes données par Madagascar (Cité par Mémento de l'agronome, 1974), 4.17 % des sols analysés correspondent à des sols pauvres en phosphore assimilable (teneurs inférieures à 0.12‰ de P_2O_5), alors que le reste des sols (58.33%) est moyennement riche. Des teneurs aussi basses peuvent s'expliquer par le fait de la rétrogradation du phosphore en présence des taux élevés de calcaire (Duchaufour, 1965).

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent une certaine homogénéité entre les teneurs moyenne des sols étudiés, ce qui est confirmé par l'ANOVA qui montre un effet sous zone non significatif ($F=0.762, P= 0.988$).

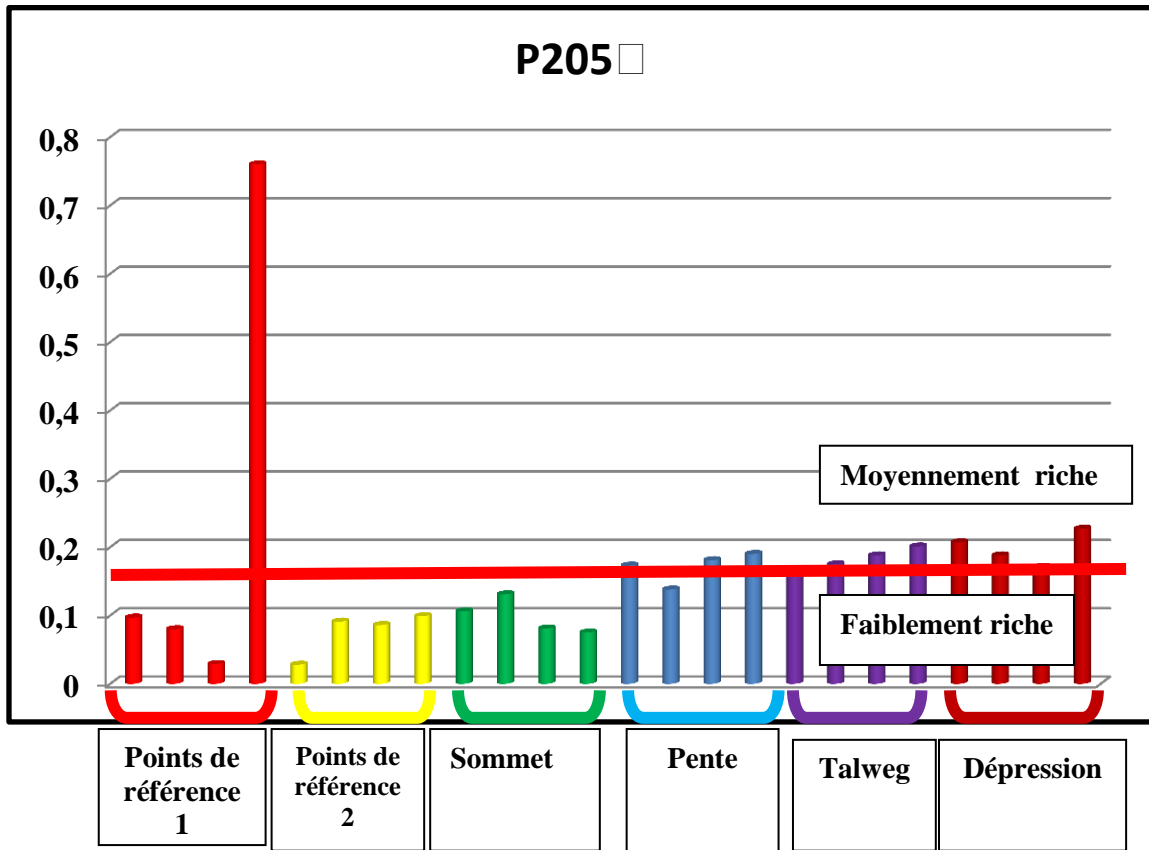


Figure 18 : variation des valeurs de P_2O_5 dans les sols étudiés

Tableau4 : Moyenne des Paramètres physico-chimique des sols des différentes sous zones

	pH	M,O %	CE	Calcaire total	Calcaire actif	Argile %	Limon %	Sable %	P_2O_5
moy	7,63	2,31	1,03	26,52	10,42	32,22	39,47	24,99	0,16
min	7,28	0,69	0,08	0,54	1,50	18,777	19,1	0,49	0,03
max	8,15	4,03	3,92	57,69	23,50	45,4	65,68	55,84	0,76
médiane	7,59	2,20	0,2	28,08	28,07	32,29	38,89	27	0,15
ecartype	0,2	0,76	1,3	15,24	5,6	5,79	16,68	19,53	0,14

Tableau 5 : statistiques des paramètres physico-chimique dans les sols étudiés

Sous zone	Physico-chimique	moyenne	ecartype	min	max
Points de reference 1	pH	7,73	0,161	7,84	7,83
Points de reference 2		7,63	0,21	7,35	7,84
Sommet		7,58	0,159	7,47	7,82
Pente		7,68	0,376	7,28	8,15
Talweg		7,67	0,095	7,57	7,8
Dépression		7,48	0,06	7,4	7,54
Points de reference 1	Matière organique	3,034	0,929	1,72	3,9
Points de reference 2		1,814	0,626	1,49	2,14
Sommet		1,814	0,846	0,69	2,75
Pente		2,325	0,441	1,75	2,7
Talweg		2,102	0,348	1,64	2,46
Dépression		2,745	0,861	2,2	4,03
Points de reference 1	CE	0,14	0,057	0,08	0,22
Points de reference 2		0,56	0,505	0,13	1,2
Sommet		2,06	1,348	0,27	3,52
Pente		1,34	1,488	0,1	3,11
Talweg		0,14	0,023	0,13	0,18
Dépression		1,93	1,919	0,16	3,92
Points de reference 1	Calcaire total	14,62	16,596	0,54	33,08
Points de reference 2		22,21	11,934	12,69	39,23
Sommet		37,98	3,707	33,08	39,23
Pente		37,19	16,4	20,33	57,69
Talweg		26,53	18,139	1,16	44,23
Dépression		20,55	12,758	1,44	27,69
Points de reference 1	Calcaire actif	12,75	7,751	5	23,5
Points de reference 2		9,337	3,544	7	14,5
Sommet		4,125	2,688	1,5	7,5
Pente		11,415	4,371	7,5	17
Talweg		11,412	3,528	8,65	16,5
Dépression		13,437	4,114	9	17,75
Points de reference 1	PO5	0,241	0,346	0,029	0,76
Points de reference 2		0,076	0,032	0,028	0,099
Sommet		0,098	0,025	0,075	0,131
Pente		0,17	0,022	0,138	0,19
Talweg		0,183	0,014	0,168	0,201
Dépression		0,198	0,024	0,171	0,227

III.1.1.1.7 .Granulométrie

Concernant la fraction argileuse (A), elle correspond aux particules dont les dimensions sont inférieures à 2 μm . Selon les tableaux 8 et 9, le taux d'argile est en moyenne de 32.22 %. Il varie entre 18.77 % et 45.40 %. Par ailleurs, la sous zone 5 enregistre le taux moyen le plus faible alors que le plus élevé (45.40 %) est obtenu dans la sous zone 6 (tableau 4 et 5). Cependant, cette variation s'est révélée significative ($F = 2.899$; $p = 0,043$).

La fraction limoneuse (L), correspondant aux particules dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 μm , varie de 19.10 % à 65.68 %, alors que le taux moyen de limon est de l'ordre de 39.47 % (tableau 8 et 9). L'Anova montre un effet sous zone hautement significatif, ($F = 6.745$; $p < 0,001$). La sous zone 2 présente le taux le plus élevé (65.68 %) par contre la sous zone 4 présente le taux le plus faible (19.10%).

La fraction sableuse (S) correspond aux particules dont les dimensions sont comprises entre 50 μm et 2 mm. Elle varie de 0.49 % enregistrée dans la sous zone 4 à 55.84 % enregistrée au niveau de la sous zone 2, avec une moyenne de l'ordre de 24.99%. Cette fraction est donc la fraction la plus importante dans les sols étudiés, comparativement aux deux précédentes. Cependant, le tableau 8 présente des variations hautement significatives entre les sous zone ($F = 6.25$; $p < 0,001$).

L'analyse granulométrique effectuée sur les sols des 24 emplacements (figure 19) montre une fluctuation dans la répartition des classes texturales. Certaines sous zone semblent être riches en particules fines (argile, limon fin et limon grossier) alors que d'autres présentent plutôt une texture moyenne limono-sableuse. D'après la figure 19 (triangle texturale), les sols présentent une texture équilibrée avec trois classes texturales : *argileuse, limono-sableuse et sableuse*.

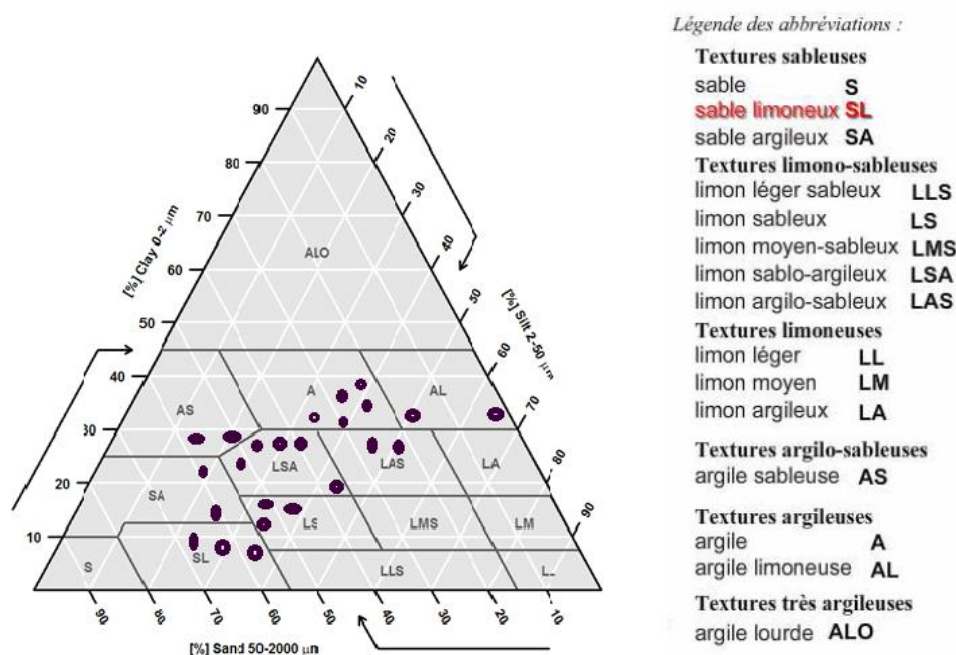


Figure 19 : Analyse granulométrique des sols.

L'analyse granulométrique effectuée sur les sols des 24 emplacements montre une fluctuation dans la répartition des classes texturales. Certaines stations semblent être riches en particules fines (argile, limon fin et limon grossier) alors que d'autres présentent plutôt une texture moyenne limono-sableuse (figure 19).

III.1.1.2. Caractérisation des Teneurs en ETM dans le sol

Les résultats des concentrations en ETM sont représentés dans les tableaux 6 et 7, par leurs valeurs statistiques (minima, maxima, moyennes, médianes et écarts types) et présentent une grande variation dans les concentrations des métalloïdes d'une sous-zone à une autre et d'un métal à un autre.

Tableau 6 : Teneurs moyennes des ETM dans les sols étudiés (mg/kg).

	Chrome	Cadmium	Plomb	Arsenic	Antimoine	Zinc
Moy	111,55	0,89	346,22	1363,3	15888,97	199,13
Min	74,49	0,11	37,87	40,39	229,82	78,63
Max	170,45	6	1503,43	6168,91	8230032	455,36
Médiane	104,42	0,318	134,67	642,68	2345,05	180,595
Ecart type	26,37	1,36	409,11	1541,86	24221,18	98,94

Tableau 7 : Données statistiques des teneurs en ETM dans les sols étudiés (mg/kg).

Zone	Métaux lourds	Moyenne	Ecartype	Min	Max
Points de référence 1	Chrome	98,26	11,51	85,27	110,74
Points de référence 2		105,6	23,19	14,49	125,97
Sommet		98,15	2,45	78,85	137,35
Pente		118,22	23,74	93,68	111
Talweg		129,17	32,81	105,3	170,45
Dépression		119,86	34,35	82,02	153,69
Points de référence 1		Cadmium	0,426	0,45	0,11
Points de référence 2	1,69		2,87	0,17	6
Sommet	0,42		0,24	0,19	0,75
Pente	1,26		1,45	0,28	3,3
Talweg	0,362		0,09	0,24	0,45
Dépression	1,16		1,16	0,24	2,71
Points de référence 1	Plomb		80,28	30,19	38,19
Points de référence 2		170,8	162,15	39	406,23
Sommet		275,14	224,66	37,87	522
Pente		704,14	646,58	116,97	1503,43
Talweg		119,27	15,96	96,56	131,34
Dépression		727,65	460,02	109,98	1174
Points de référence 1		Arsenic	717,05	945,12	182,3
Points de référence 2	1431,38		1606,85	40,39	3589,04
Sommet	500,73		262,54	248,97	852,84
Pente	1649,44		1370,16	317,38	3425,64
Talweg	612,42		230,65	346,15	850,96
Dépression	3268,74		2344,08	485,87	6168,91
Points de référence 1	Antimoine		555,43	258,63	229,82
Points de référence 2		5667,21	6683,96	1346,81	15632,56
Sommet		18712,07	19902,45	1632,61	41223,73
Pente		18483,5	34635,88	486,45	70421,19
Talweg		3206,6	3959,72	867,81	9103,87
Dépression		48,7	26805,45	16921,92	82300,32
Points de référence 1		Zinc	118,1	23,87	95,19
Points de référence 2	201,72		123,52	87,54	373,85
Sommet	250,85		143,09	78,63	386
Pente	272,96		129,22	179,19	455,36
Talweg	169,88		21,32	139,95	185,34
Dépression	185,24		20,54	161,9	209,49

III.1.1.2.1. Chrome (Cr)

Des fluctuations des concentrations en ETM sont également peu considérables. Nous avons enregistré une concentration moyenne de l'ordre de 111.55 ± 26.37 mg/kg tandis que la moyenne la plus faible (74.49mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone 3 (sommet) alors que la plus élevée (170.45mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone 6 (Dépression) (tableau 6 et 7).

Cette homogénéité des teneurs en Chrome est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0.489$, $F = 0.921$).

Selon les normes proposées par Alloway (2013) la concentration normale dans le sol est de 42 mg/kg ce qui qualifie les sols étudiés comme terrains très pollués. Les normes proposées par Kabata Pendias et Pendias (2001) indiquent que la concentration maximale de tolérance est de 83 mg/kg, ainsi que les normes proposées par MATF(1998) montre que la concentration normale est de 150 mg/kg, Nos teneurs sont largement supérieures à celles rapportées par les deux auteurs cités précédemment, et donc on peut qualifier les propriétés naturelles du sol comme très contaminées par ce métal.

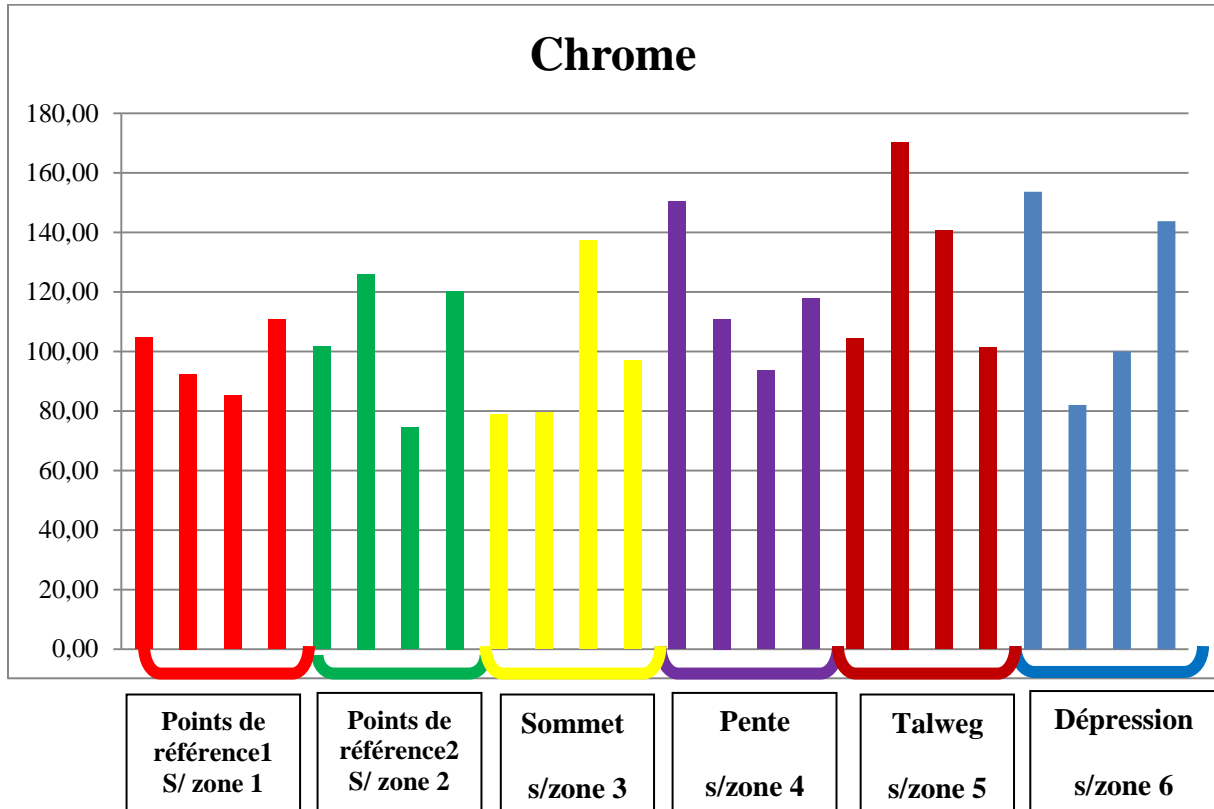


Figure 20 : Teneurs totales en Chrome des différents sols étudiés.

III.1.1.2.2. Arsenic

La figure 21 représente les variations des teneurs en arsenic. On remarque qu'il n'y a pas de fluctuations considérables d'une sous zone à une autre. Les résultats montrent que les teneurs en arsenic des sols varient entre 40.39 et 6168.90 mg/kg, avec une moyenne de 1363.30 ± 1541.86 mg/kg et une médiane de l'ordre 642.68 mg/kg (tableau 6 et 7). La moyenne la plus faible (40.39 mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone (3) (sommets) alors que la plus élevée (6168.90 mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone (6) (dépression). Cette homogénéité des teneurs en As est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0.079$, $F = 0.2381$).

Cependant, MATF (1998) rapportent des concentrations de 30 mg/kg et qui sont largement inférieures aux concentrations d'arsenic de nos sols analysés, et aussi elles dépassent celles décrites par Kabata et Pendias (2001) qui sont de l'ordre de 4.7 mg/kg.

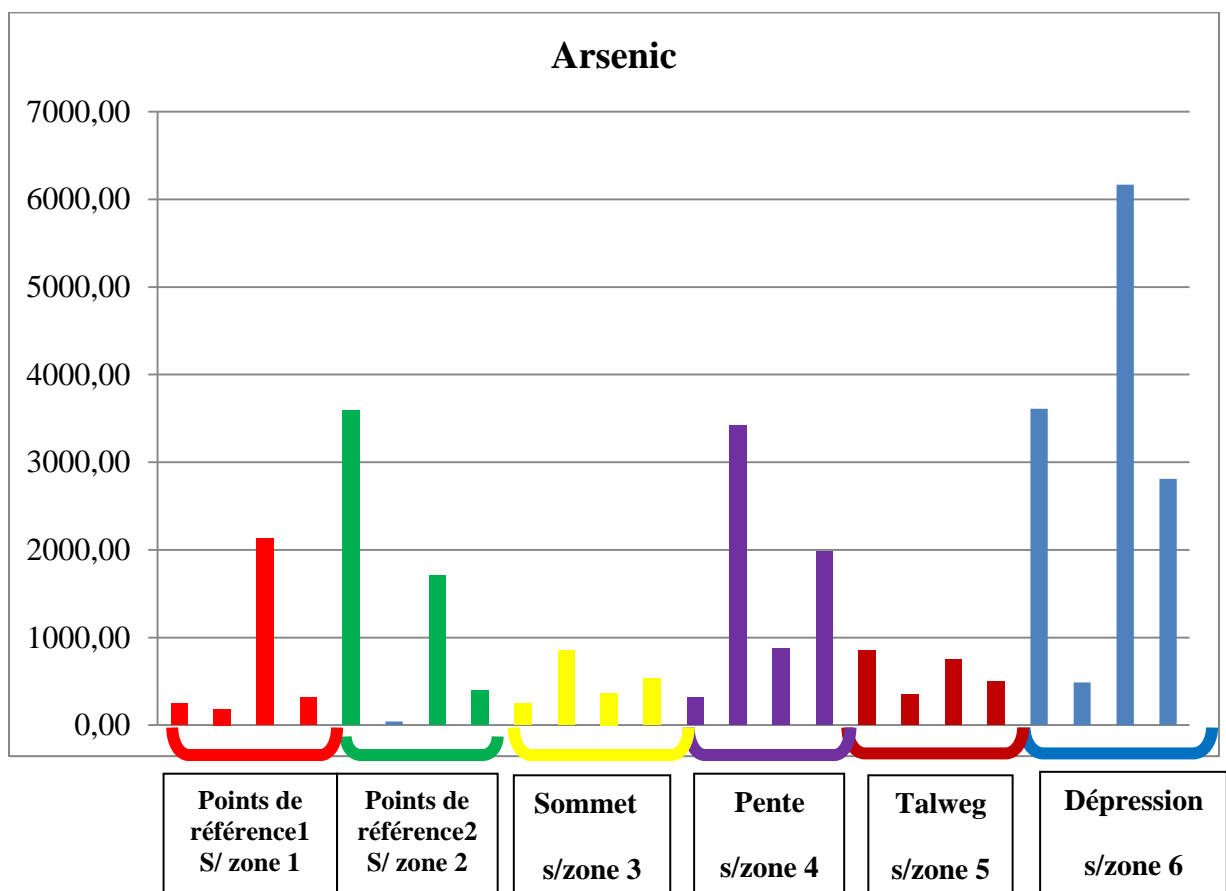


Figure 21 : Teneurs totales en Arsenic des différents sols étudiés.

III.1.1.2.3. Cadmium

Le Cd varie d'un minimum de 0,11 mg/kg à un maximum de 6 mg/kg a été enregistré respectivement dans la sous zone 3 (sommet) et la sous zone 2 (point de référence 2), avec une moyenne de 0.89 ± 1.36 mg /kg avec une médiane d l'ordre de 0.318mg/kg (figure 22) (tableaux 6 et 7).

En effet, l'ANOVA révèle un effet sous zone non significatif ($F = 0.630$; $p = 0.678$). D'après le tableau 4, toutes les valeurs observées sont largement supérieures à la concentration maximale de tolérance (0.78 mg/kg) établi par Kabata-Pendias et Pendias (1992). Nous comparons également nos résultats à ceux rapportés par Alloway (2013) indiquant une concentration de 0.6mg/kg et et par MATF (1998) (3 mg/kg). On constate qu'elles présentent des taux très élevés de pollution en Cd dans les différentes sous zones.

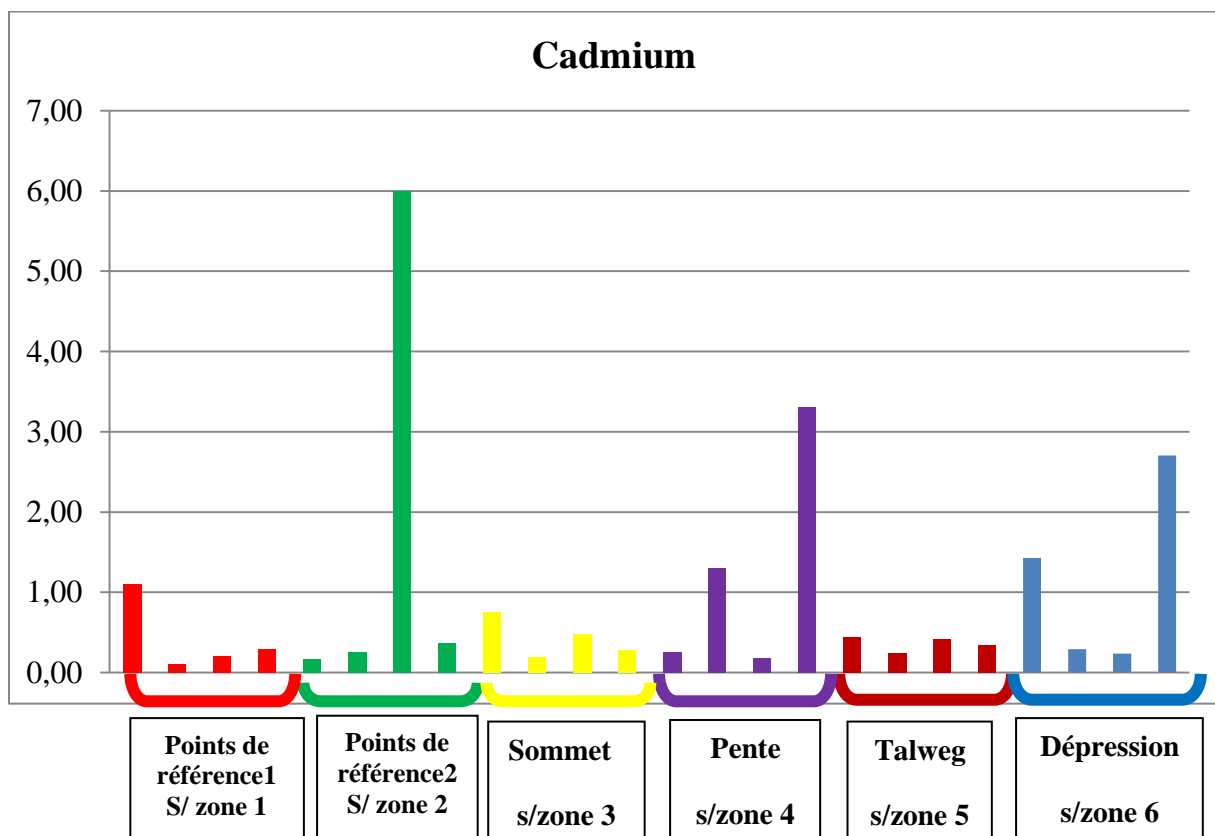


Figure 22 : Teneurs totales en Cadmium des différents sols étudiés.

III.1.1.2.4. Plomb

La figure 23 représente la distribution des concentrations en plomb dans les sols étudiés. D'après cette dernière, nous remarquons qu'il existe des variations des concentrations en Pb relativement importantes, d'une sous zone à une autre (tableau 6 et 7). La moyenne la plus faible (37.87mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) alors que la plus élevée (1503.43 mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone 6 (Dépression). Cette variabilité a été mise en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif pour ($F = 2.925 ; p < 0.041$).

Nos teneurs sont largement supérieures à la gamme de variation des concentrations rapportées par Alloway (2013) où la concentration autorisée est de 14 mg/kg , et par MATF (1998) qui est de 100mg/kg et de Kabata Pendias et Pendias (2001) qui est de l'ordre de 44 mg/kg, et qui nous a permis de constater que nos sols sont très pollués en Plomb.

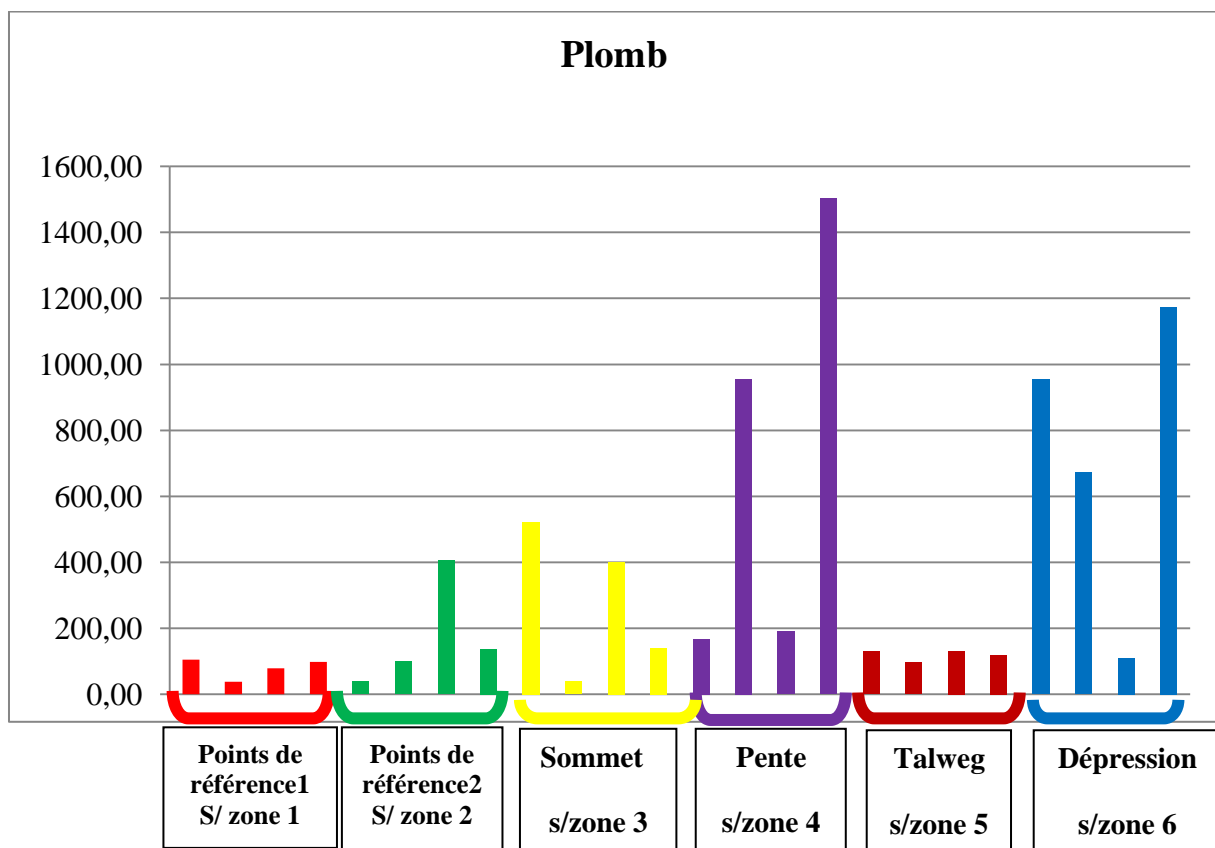


Figure 23 : Teneurs totales en Plomb des différents sols étudiés.

III.1.1.2.5. Antimoine

Les teneurs en antimoine du sol présentent des fluctuations considérables. Nous avons déterminé une concentration médiane en Sb de l'ordre de 2345.05 mg/kg, une moyenne de 15888.97 ± 2422.18 mg/kg. La teneur en Sb la plus faible (229.82 mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) alors que la plus élevée (82300.32 mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone (6) (dépression) (figure 24) (tableaux 6 et 7).

Cette large amplitude des variations d'une sous zone à une autre est mise en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif ($p = 0.029$, $F = 3.218$). Le SNKt permet de déterminer deux principaux groupes, le premier groupe, formé par les sous zones 3, 4 et 6, enregistre les teneurs les plus élevées en cet élément et par conséquent se révèle comme hyper- pollué. Le reste des sous zones forme le second groupe qui est moins pollué, proportionnellement par rapport au premier groupe (sous zone 1, 2 et 5), dont les teneurs en Sb sont au dessus du seuil de pollution établi par Kabata Pendias et Pendias (2001) indiquent une concentration maximale pour le Sb de 4.7 mg/kg, qui est largement supérieur aux normes établis par MATF (1998) présentant une concentration de 10 mg/kg.

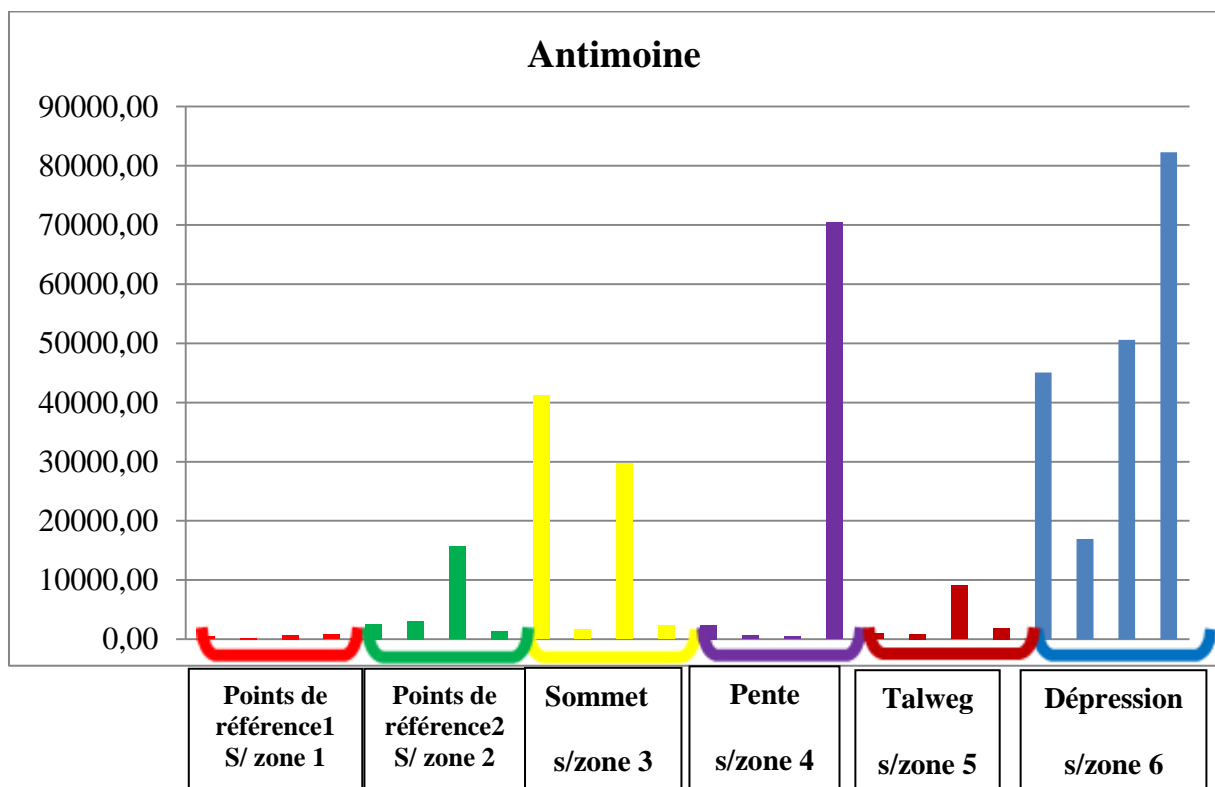


Figure 24 : Teneurs totales en Antimoine des différents sols étudiés.

III.1.1.2.6. Zinc

Les valeurs des teneurs totales en zinc, varient de 78.63 à 455.36 mg/kg, avec une moyenne de $199.13 \pm 98,94$ mg/kg et une médiane de 180.595, mg/kg. La teneur en zinc la plus faible (78.63mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone (1) (point de référence 1) alors que la plus élevée (455.36mg/kg) a été enregistrée au niveau de la sous zone (4) (pente) (figure 25) (tableau 6 et 7). Cette homogénéité des teneurs en zinc d'une sous zone à une autre est mise en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet non significatif ($p = 0.250$, $F = 1.462$)

Cependant, nos résultats se révèlent pollués du fait que leurs teneurs dépassent largement la limite donnée pour les sols non-pollués proposés par Kabata-Pendias et Pendias (2001) qui est de 100 mg/kg, et aussi par Alloway (2013) avec une concentration normale de 62 mg/kg, par contre nos teneurs sont en dessous du seuil de pollution établi par MATF (1998) qui est de l'ordre de 300mg/kg.

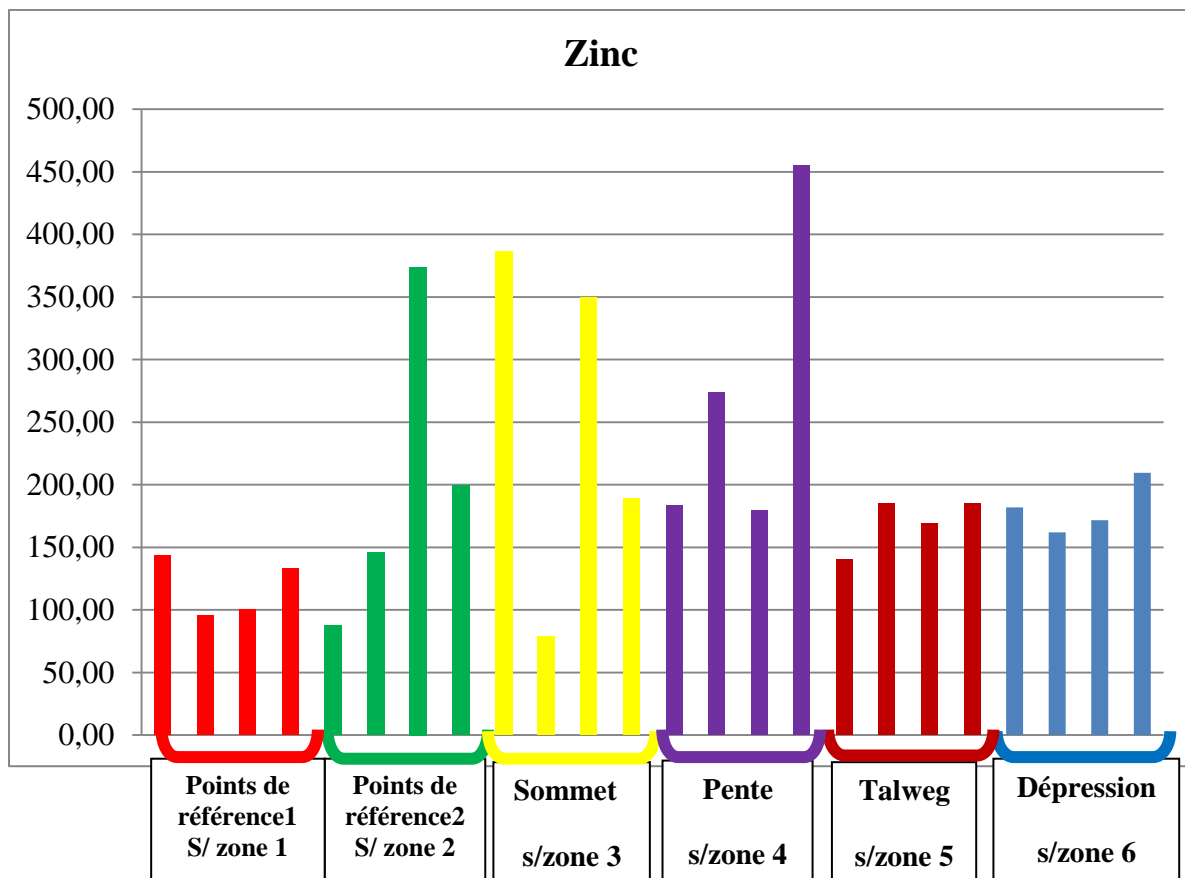


Figure 25 : Teneurs totales en Zinc des différents sols étudiés.

III.1.1.2.1. Indices de contamination

Afin d'évaluer la contamination ou la pollution d'un site, il est primordial d'étudier différentes indices, de ce fait, nous avons calculé au niveau du sol l'indice de contamination/pollution et l'index de pollution.

Plusieurs auteurs ont approuvé que l'analyse de la teneur totale en ETM dans le sol ne fournit pas d'informations complètes sur le degré de contamination du sol. En conséquence, elle ne peut toujours pas être une méthode d'évaluation fiable et suffisante pour une appréciation exhaustive de la qualité du sol (Hong-gui et al. 2012 ; Kowalska et al. 2018). De nombreuses études géochimiques ont contribué à la création d'indices mono ou pluri-élémentaires pouvant être utilisés pour évaluer la qualité du sol. Ces indices ont, d'abord, été utilisés en premier lieu, pour l'évaluation de la qualité des sols et en deuxième lieu, ils peuvent être considérés comme un outil et un guide pour une évaluation réelle et complète de l'état de santé du sol (d'un point de vue géochimique) (Mazurek et al. 2017). Ils permettent souvent de déterminer si l'accumulation de ces derniers est due à un processus naturel ou le résultat d'activités anthropiques.

L'indice de contamination/pollution (C/p) calculé pour les différentes sous zones est interprété selon les normes d'Alloway (2013).

a. Indice de contamination /pollution

L'indice de contamination /pollution introduit par Lacatusu (2000), permet d'évaluer le degré de contamination ou de pollution, des sols par les métaux lourds. Il est basé sur la détermination pour chaque élément et pour chaque échantillon de sol, des valeurs de références de contamination, cité par Ewers (1991). Il correspond au rapport de la teneur métallique effectivement mesurée au niveau du sol, sur la valeur de référence de contamination.

Lacatusu (2000) a défini une échelle de dix classes de l'indice de contamination/pollution : $(I^c c/p^p) < 0.1$ (Très légère contamination), $0.10 < (I^c c/p^p) < 0.25$ (Légère contamination), $0.26 < (I^c c/p^p) < 0.50$ (Contamination modérée), $0.51 < (I^c c/p^p) < 0.75$ Sévère contamination, $0.76 < (I^c c/p^p) < 1.00$ Très sévère contamination, $1.1 < (I^c c/p^p) < 2.0$ Légère pollution, $2.1 < (I^c c/p^p) < 4.0$ Pollution modérée, $4.1 < (I^c c/p^p) < 8.0$ Sévère pollution, $8.1 < (I^c c/p^p) < 16.0$ Très sévère pollution, $(I^c c/p^p) > 16.0$ Pollution excessive.

-Le calcul de l'indice de contamination/pollution (C/p) montre que 100% des sols sont excessivement pollués pour le Cr, Zn et le Pb.

-Pour le Cadmium l'évaluation de la contamination des sols, fait ressortir ce qui suit :

- 83.34 % (20/24) des sols présentent une très légère contamination en Cd ;
- 12.5 % (3/24) des sols sont légèrement contaminés par le Cd ;
- 4.16% (1/24) des sols ont une contamination en Cadmium modérée ;

-Pour l'Arsenic, cet indice montre que l'évaluation des sols de la zone d'étude est comme suit:

- 4.16 % des sols présentent une légère pollution en Arsenic ;
- 20.84 % des sols présentent une sévère pollution en Arsenic ;
- 25 % des sols sont très sévèrement pollués par l'Arsenic ;
- 50 % des sols sont excessivement pollués par ce métal.

-Et pour l'Antimoine, l'indice a permis d'évaluer les sols comme suit :

- 4.16 % des sols ont une pollution en Antimoine modérée ;
- 8.34% des sols présentent une sévère pollution en Antimoine ;
- 20.84 % des sols sont très sévèrement pollués par l'antimoine ;
- 66.66% des sols sont excessivement pollués par ce métal.

b. Index de la pollution (IP)

La contamination par les métaux lourds a la surface des sols, en particulier dans les sites miniers, est associée à un cocktail de contaminants plutôt qu'à un seul métal (Lee et al., 2001). Ainsi, le concept d'un index de pollution (IP) des sols a été introduit dans de nombreuses études pour identifier la contamination multi-éléments qui se traduit par une augmentation de la toxicité métallique (Chon et al., 1998 ; Jung, 2001 ; Lee et al., 2001 ; Smouni, 2010). Il s'agit d'un critère permettant d'évaluer la toxicité globale d'un sol contaminé, selon Chon et al. (1998).

L'index de la pollution(IP) est calculé à partir de la moyenne des rapports des différentes concentrations en métaux lourds dans les échantillons de sol par rapport aux teneurs limites de tolérances dans le sol proposés par Kloke (1979). Ainsi, l'index de pollution est calculé par l'équation suivante :

$$IP = (Cd/3 + Cr/150 + Pb/100 + Zn/300 + Sb/10 + As/30) / 6$$

Lorsque $IP > 1$, il correspond à un sol pollué.

Dans le cadre de notre étude, l'index de pollution a été calculé pour les différents sols prélevés sur les 24 emplacements ; les résultats sont rapportés dans le tableau 8. Ceux-ci obtenus révèlent des valeurs de IP qui varient entre 31,64 et 177,22.

Tableau 8 : Index de la pollution de la zone d'étude

Métal (mg/kg)	Sous- Zone 1	Sous- Zone 2	Sous- Zone 3	Sous- Zone 4	Sous- Zone 5	Sous- Zone 6
Cr	98,27	105,61	98,15	118,22	<u>129,17</u>	119,86
As	717,05	1431,38	500,74	1649,44	612,42	<u>3268,74</u>
Cd	0,42	1,7	0,42	1,26	0,36	<u>1,16</u>
Sb	555,43	5666,22	18712,07	18483,51	3206,6	<u>48708,98</u>
Pb	80,29	119,27	275,14	170,81	704,14	<u>727,65</u>
Zn	118,1	201,72	169,89	181,24	<u>272,97</u>	250,86
IP	31,64	50,27	79,56	89,09	46,93	177,22

Ce qui confirme la contamination polymétallique des sols dans l'ensemble de la zone du site minier. Les IP extrêmement élevés s'enregistrent pour les 6 sous zones, et soulignent le caractère extrêmement néfaste de ces substrats abandonnés sans réhabilitation, qui constituent une source pérenne de contamination par les métaux lourds pour l'environnement et l'agriculture de la région. Les sols de la sous zone 6 (dépression) présentent une contamination polymétallique maximale dans la région d'étude (IP : 177,22). Ils sont suivis par les sols de la sous zone 4 avec un IP égale à 89,09, puis de la sous zone 3 avec un IP égale à 79,56, suivis par les sous zones 2 et 5 et 1 respectivement avec des IP de 50,27, 46,93 et 31,64.

III.1.1.2.2. Discussion des corrélations et des résultats relatifs à la physico-chimie et les ETM dans le sol

Les corrélations de Pearson entre les différentes variables sont calculées afin de faire ressortir les relations qui existent entre les paramètres physico- chimiques du sol et les teneurs en ETM, Les caractéristiques physico-chimiques des sols influencent la spéciation des ETM et conditionnent généralement leur solubilité, leur mobilité ainsi que leur toxicité vis-à-vis des organismes. La disponibilité des ETM pour les êtres vivants ainsi que leur écotoxicité dépendent aussi de leurs interactions avec les fractions organiques et/ou minérales du sol (Bonnard, 2010).

D'après les différents résultats physicochimiques, les sols de la région minière présentent une légère hétérogénéité. La projection des fractions granulométriques sur le triangle textural, montre que nos sols ont une texture équilibrée avec trois classes texturales : *argileuse, limono-sableuse et sableuse, dont 62,5% des sols ont une texture limono-sableuse a sableuse* et de ce fait, la porosité serait importante, favorisant ainsi la circulation de l'air et de l'eau. Le pH des sols est modérément alcalin, cette tendance alcaline est attribuée au contexte géologique qui est dans la zone d'étude, qui est dominé par les carbonates. La conductivité électrique correspond à une faible salinité, ce qui favorise le développement des organismes vivants et par conséquence augmenterait la fertilité des sols. Pour ce qui est du calcaire total, les sols analysés correspondent à des sols calcaires à fortement calcaire, et qui peuvent être attribuées à la nature des matériaux géologiques qui présentent une prédominance de formation calcaire et marno-calcaire. Les taux de calcaire actif, sont considérés comme élevés dans les sols étudiés et associés a des teneurs moyennes à légèrement élevés pour la matière organique, Selon Le Tacon (1978), la présence de calcaire provoque une augmentation de la teneur en MO totale, ainsi que son incorporation sur une grande épaisseur. Par contre le taux du phosphore assimilable est considéré comme pauvre et peut aussi s'expliquer par le fait de la rétrogradation du phosphore, en présence des taux élevés de calcaire (Duchaufour, 1965).

Par conséquent, on peut constater que nos sols ne sont pas de véritables sols au sens agronomique du terme (c'est-à-dire support et substrat de croissance des plantes) mais plutôt un ensemble de remblais et de résidus miniers mêlés à une terre moyennement grossière limono-sableuse. Donc ils semblent être un remaniement « anthropiques » et naturels. L'analyse de la matrice des corrélations des différents paramètres physico-chimiques montre que ces éléments sont faiblement liés les uns aux autres, par contre elles sont plus au moins liées aux teneurs en ETM dans le sol.

Il y a une corrélation positive et significative entre le pH et les limons $r=0,552$ ($p < 0,05$) qui semble être due selon Baize (2000a), à la structure minéralogique de cette fraction caractérisée par un déficit de charges positives dans leur cristal. Lorsque le pH augmente, l'hydrogène lié se dissocie et les cations du calcium (Ca^{++}) viennent compenser ce déficit par adsorption sur le complexe adsorbant du sol.

En revanche, il y a une corrélation négative et significative $r=-0,523$ ($p < 0,05$) entre la matière organique et le sable qui a été mis en évidence par (Feller et al., 1991), qui ont constaté une diminution des stocks organiques dans les sols sableux ferrugineux et ferrallitiques de l'Afrique de l'Ouest. Ceci, peut s'expliquer aussi par le fait que la matière organique n'est pas retenue par les sables avec lesquels elle ne forme aucun complexe, à l'inverse des argiles.

Une corrélation positive et très significative entre l'As et le pH et aussi entre le Cr et le pH avec des coefficients de corrélations de $r= 0,748$ $p=0,01$ et $r=0,661$ $p=0,05$ respectivement. Cependant, les éléments existant en tant qu'anions, par exemple l'As, le Mo, le Se, et le Cr, sont plus mobiles en conditions alcalines (Hooda, 2013), ce qui explique les teneurs très élevées en As et Sb et Cr au niveau de la région minière, aussi cette corrélation entre ces ETM et le pH alcalin, laisse supposer que cet enrichissement plus ou moins important en ETM au niveau de ces sols est influencé par les ligands organiques.

Comme pour l'acidité, la salinité des sols est identifiée et quantifiée à partir de la composition ionique de la solution du sol (Calvet, 2013). Les résultats obtenus quant à la mesure de ce paramètre montrent que les sols de la région minière sont caractérisés par une salinité très faible. La mobilité et la biodisponibilité des ETM dans le sol sont régis par plusieurs facteurs, parmi lesquels, la salinité du sol. Une étude faite sur des pommes de terre cultivées au sud de l'Australie, a démontré que les tubercules de ces dernières contenaient des teneurs très élevées en Cd (jusqu'à 1500 mg.kg^{-1}), qui étaient causées par la salinité de l'eau d'irrigation utilisée (McLaughlin et al. 1994). Cette relation entre l'augmentation relativement importante de la salinité dans la solution du sol et la biodisponibilité des ETM est surtout confirmée par les teneurs en Cr, Cd et en Zn de nos sols.

Une corrélation entre le zinc et l'argile a été également signalée $r=0,608$ ($p < 0,05$), Alloway, (2013), rapporte que les sols ayant des teneurs élevées en argile adsorbent fortement le zinc, en particulier pour des pH élevés, et c'est le cas de nos sols. La corrélation significative et positive entre le Pb et le calcaire total $r=0,641$ ($p < 0,05$) peut être due au fait

que dans les sols riches en carbonates, le Pb va pouvoir être piégé par simple adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation minérale en raison du pH élevé de ce type de sol (Cecchi, 2008).

Les résultats d'analyse des métaux lourds (Sb, As, Pb, Zn, Cr, Cd) dans les sols des différentes sous zone, révèlent la présence des éléments par ordre d'abondance suivant :

$Sb > As > Pb > Zn > Cr > Cd$.

En se référant aux normes rapportées par Kabata-Pendias et Pendias (2001) et Alloway (2013), 100% des valeurs obtenues pour Sb, As, Pb, Zn, Cr se trouvent au dessus du seuil de contamination, et avec 29% pour le Cd. Cependant, seulement 12,5%, 12,5% et 16,6% des teneurs totales en Cr, Cd et Zn respectivement dépassent les valeurs limites de tolérances proposés par MATF(1998) et 100% des teneurs en Sb, As et Pb dépassent les seuils de tolérance maximale proposé par le même auteur. D'après nos résultats c'est la sous zone 6 (dépression) qui présente la localisation la plus contaminée de toute la zone d'étude, je précise qu'elle présente les teneurs les plus importantes par rapport aux autres sous zones et ceci pour plus de 65% des ETM à l'exception du Cd et du Zn. Par contre c'est au niveau de la sous zone 3 (sommet) et la sous zone 1 (Pont de référence 1) que les teneurs les plus faibles ont été enregistrées, à pied d'égalité.

Les fortes concentrations en Pb dans la région minière d'Ain babouche ont été rapportées par Bentellis et al. (2014) avec des teneurs qui varient entre 34 $\mu\text{g/g}$, et 145 $\mu\text{g/g}$ et rapportées aussi par Belhiouani (2019) avec des teneurs qui varient entre 16,51 $\mu\text{g/g}$ et 1918,60 $\mu\text{g/g}$ et ceci est, manifestement, la conséquence des vestiges miniers qui affectent l'environnement jusqu'à présent.

Nos résultats sont similaires aussi aux travaux de Matthews (1982) et Matthews et Thornton (1982) pour le Pb et le Cd. Les travaux d'Elhachimi et al. (2014) dans une région minière au Maroc, ont rapporté des concentrations élevées en Pb, Zn et Cd, du même ordre de grandeur que notre région d'étude. De même, nos teneurs sont largement supérieures à la gamme de variation des concentrations rapportées par Li et Thornton (1993) dans une mine de Pb-Zn en Grande Bretagne, et qui ont trouvé une corrélation positive et très significative entre ces deux éléments métalliques.

Il y a une corrélation positive et significative entre le Pb et le pH avec un coefficient de corrélation $r=0,649$ ($p < 0,05$) cette liaison peut être expliquée par les travaux de Lindsay (1979) qui a trouvé que le Pb a une grande affinité chimique avec les carbonates, et comme indiqué précédemment, les sols de la zone d'étude sont dominés par les carbonates. Ce qui

explique les fortes teneurs en ce métal dans les sols de la région d'étude. Quant aux teneurs en As, maximales sont nettement supérieures aux concentrations les plus élevées obtenues par Göd et Heiss (1996) dans des sols pollués en Europe qui varient entre 110 à 115 $\mu\text{g g}^{-1}$. Aussi Jonhson et al (2005) ont signalé des teneurs qui s'échelonnent entre 500 à 1500 $\mu\text{g/g}$ pour le Sb, et Flyn et al (2003) ont trouvé aussi des teneurs de 700 $\mu\text{g/g}$ dans des sites miniers à forte contamination. Cependant, nos sols présentent des teneurs largement supérieures aux teneurs enregistrées par les auteurs cités précédemment pour l'As et le Sb. Ainsi nos teneurs pour ces deux éléments, dépassent largement les teneurs trouvés par He et Yang (1999) travaillant dans une région minière en Chine à forte contamination.

En fait, une corrélation significative et positive entre le Sb et le calcaire total avec $r=0,551$, $p=0,05$ a été enregistrée, cette relation peut signifier que dans les sols fortement contaminés par l'antimoine et contenant de grandes quantités de CaCO_3 et de Ca^{++} , comme nos sols, les précipitations de $\text{Ca} [\text{Sb} (\text{OH})_6]_2$ peuvent contrôler des concentrations de Sb dans l'eau du sol (Johnson *et al.*, 2005). La formation de $\text{Ca} [\text{Sb} (\text{OH})_6]_2$ a également été suggérée par d'autres auteurs pour expliquer les concentrations étonnamment faibles de Sb dans des extraits de sols alcalins (Oorts *et al.*, 2008 ; Conesa *et al.*, 2010; Okkenhaug *et al.*, 2011).

Une corrélation positive entre Sb et As ($r=0,682$, $p=0,05$) peut être s'expliquer par cette liaison, par le fait que l'As semble être la variable la plus importante, et, par conséquent, le poids maximal dans la prédiction des teneurs en Sb des sols. En fait, ces deux métalloïdes existent souvent simultanément dans les zones minières (De Gregori *et al.*, 2003; Telford *et al.*, 2009; Arik et Yaldiz 2010; Marin *et al.*, 2010 ; Oprea *et al.*, 2010; Bech *et al.*, 2012; Frankova *et al.*, 2012). Ces deux métalloïdes ont une structure similaire et appartiennent au même groupe de la classification périodique. Adriano (2001) a suggéré que l'As et Sb peuvent présenter un comportement similaire dans l'environnement.

Le Cd montre aussi une corrélation positive et significative avec le calcaire total ($r=0,490$ $p=0,05$). Cette affinité du Cd pour le CaCO_3 a été démontrée par Papadopoulos et Roweli (1988). Selon Smolders et Mertens (2013), les sols calcaires peuvent sorber le Cd et réduire sa mobilité, ce qui est le cas des sols étudiés. A $\text{pH} > 7$, la charge de la surface de ces sorbants devient négative, ce qui favorise une meilleure adsorption du Cd (Singh *et al.*, 1998). Il est donc adsorbé sur la surface des carbonates (principalement la calcite) et ensuite diffusé lentement dans la sphère interne pour former un précipité mixte ($\text{CdCO}_3 + \text{CaCO}_3$). Ce fait indique que la concentration en Cd dans la solution du sol peut être régulée par la solubilité

des carbonates dispersés (Smolders et Mertens, 2013). Leur précipitation peut être accompagnée par la coprécipitation du Cd (Zyrin et al., 1986).

Le Sb présente une corrélation négative avec le Zn ($R = -0.5129$, $p = 0,05$) et montre aussi une corrélation modérée avec le Cr ($R = 0.5209$, $p = 0,05$). Cette corrélation négative peut être expliquée par le fait que, selon Hasany et Chaudhary (1996), qu'une réduction substantielle de la sorption de Sb sur le sable a été remarquée en présence du Zn (II), le Cr (III) et le Mg (II). Ces cations, selon les mêmes auteurs, semblent avoir une forte affinité pour la surface du sable et peuvent occuper les sites de sorption, plus fortement que les ions d'antimoine ou peuvent déplacer les ions d'antimoine à partir de la surface du sorbant vers la surface du sable.

Avec la prise de conscience environnementale, la compréhension des conséquences sanitaires et écologiques que peuvent avoir les teneurs excessives en ETMs dans les sols, ainsi que la nécessité de mieux comprendre leur comportement et leur devenir dans l'environnement, de nouvelles approches sont apparues. L'objectif de ces dernières est de fournir une évaluation plus pertinente et plus fiable pour connaître la qualité des sols en se basant sur la création d'indices mono et pluri-élémentaires.

Cependant, les résultats obtenus concernant l'indice de contamination /pollution (C/p) introduit par Lacatusu (2000), présentent une variation dans le degré de contamination/pollution, allant des niveaux les plus bas de la contamination jusqu'au niveau de pollution les plus sévères. Cependant 95% à 75% des sols présentent une pollution sévère, très sévère à excessive pour le Sb et l'As respectivement, tandis que 100% des sols sont excessivement pollués pour le Cr, Zn et le Pb.

Nos résultats sont en accord avec les résultats de Belhiouani, (2019) travaillant sur le même site minier où elle a comptabilisé un facteur de contamination et elle a constaté que la zone minière de Djebel Hamimat est très touchée par une contamination mono-élémentaire, qui suit l'ordre suivant : $C/p_{Pb} > C/p_{Zn} > C/p_{Cd} > C/p_{Cu} > C/p_{Cr}$. Nos résultats concordent relativement bien avec ceux de Mebirouk (2014) qui travaille aussi sur la même zone d'étude, où elle a trouvé des valeurs (C/p) très proches de nos résultats, en particulier pour le Cr, Zn et le Pb.

Enfin, on peut dire que la majeure partie des sols présente un niveau élevé de pollution, qui reflète une situation très alarmante franchissant brutalement la zone rouge, qui nécessitera une immédiate remédiation, pour pouvoir immobiliser la pollution métallique et aussi limiter la dispersion des différents contaminants, suite aux transports éoliens et hydriques, surtout que Oued Dahimine se situe

au bas de la zone d'exploitation minière de Djebel Hamimat, et qui pourra élargir la zone de contamination et favoriser la propagation de la pollution.

Pour ce qui est de l'index de la pollution, on va passer d'une évaluation d'une contamination par un seul métal vers une contamination associée à un cocktail de contaminants qui permet de mieux évaluer la toxicité globale d'un sol. En effet, les résultats obtenus concernant cet indice, confirme la contamination polymétallique des sols dans l'ensemble de la zone du site minier.

De tels résultats sont similaires avec les résultats des travaux de Jung (2001) qui a trouvé des IP $>$ à 1 dans les sols d'une ancienne mine en Corée. Le même résultat a été trouvé par Lee et al. (2001) dans la région minière de Daduk en Corée.

Aussi les travaux d'Elhachimi et al (2014) et Saidi (2014) qui présentent des IP largement supérieurs à 1 qui s'échelonnent entre (0,19 – 35) et (0,58 et 13,97) respectivement, dans plusieurs régions minières abandonnées au Maroc. Et ces même auteurs ont observés de larges quantités de métaux lourds dans ces mines abandonnés de la haute Moulouya et qui fournissent une source de dispersion et de contamination continue des sols avoisinants.

Les résultats de l'étude convergent vers un constat de contamination élevé par les métaux lourds. Ces vestiges de l'ancienne exploitation exercent, manifestement, jusqu'à ce jour leur effets néfastes sur l'environnement, et la faune et la flore environnante. Des mesures de remédiation doivent être prises afin d'immobiliser les polluants métalliques résiduels des rejets miniers et limiter leur transport, responsable de l'extension de la zone contaminée au-delà des sites miniers.

III.1.1.3. Caractérisation des Teneurs en ETM dans le végétal

III.1.1.3.1. Teneurs en ETM chez *Santolina chamaecyparissus*

Les teneurs en ETM obtenues en analysant la végétation échantillonnées au niveau de la zone d'étude sont représentées par leurs statistiques (minima, maxima, moyennes et écarts type) et récapitulées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Données statistiques des teneurs en ETM chez la *S.chamaecyparissus*

Sous zones	métal	Ecartype	Min	Max	Moyenne	Moyenne générale
Sous zone1 /Points de référence 1	Cr	10,58	20,6	41,81	32,06	29,58
Sous zone 2/Points de référence 2		5,46	15,56	28,93	21,95	
Sous zone 3/ Sommet		6,22	23,05	36,39	27,38	
Sous zone 4/Pente		5,36	22,68	35,49	28,18	
Sous zone5/ Talweg		9,18	23,23	44,47	32,62	
Sous zone 6 / Dépression		20,37	22,89	65,65	35,28	
Sous zone1/Points de référence 1	As	36,53	25,84	109,78	25,68	68,31
Sous zone 2/Points de référence 2		35,94	20,72	93,52	60,26	
Sous zone 3/ Sommet		24,33	6,11	60,19	41,92	
Sous zone 4/Pente		56,02	14,54	149,34	76,27	
Sous zone5/ Talweg		17,8	124,41	164,98	148,16	
Sous zone 6/ Dépression		13,62	37,2	65,52	57,59	
Sous zone1 /Points de référence 1	Cd	2,77	0,75	6,43	2,27	1,44
Sous zone 2/Points de référence 2		0,07	0,73	0,9	0,79	
Sous zone 3/ Sommet		3,50	0,87	8,02	2,76	
Sous zone 4/Pente		0,11	0,69	0,92	0,85	
Sous zone5/ Talweg		0,06	0,84	1	0,901	
Sous zone 6/Dépression		0,09	1,03	124	1,09	
Sous zone1 /Points de référence 1	Sb	42,69	9,67	121,48	62,96	100,91
Sous zone 2/Points de référence 2		22,6	30,95	69,05	53,81	
Sous zone 3/ Sommet		57,48	30,98	123,94	94,91	
Sous zone 4/Pente		72,24	34,08	179,34	106,86	
Sous zone5/ Talweg		22,54	174,5	193,65	174,34	
Sous zone 6/Dépression		52,67	67,2	164,49	112,56	
Sous zone1 /Points de référence 1	Pb	38,79	41	107,83	59,5	56,15
Sous zone 2/Points de référence 2		21,51	39,75	81,26	60,36	
Sous zone 3/ Sommet		43,52	36,36	120,02	64,03	
Sous zone 4/Pente		23,71	33,63	64,2	44,38	
Sous zone5/ Talweg		40,99	29,61	98,78	51,04	
Sous zone 6/Dépression		25,12	29,78	86,2	57,57	
Sous zone1 /Points de référence 1	Zn	54,72	39,65	90,19	58,9	45,61
Sous zone 2/Points de référence 2		41,02	20,61	46,84	30,42	
Sous zone 3/ Sommet		41,02	23,35	55,31	39,66	
Sous zone 4/Pente		42,85	28,42	64,1	48,79	
Sous zone5/ Talweg		40,15	25,2	44,06	38,8	
Sous zone 6/Dépression		38,32	45,67	64,97	57,07	

III.1.1.3.1.1. Chrome

La variation des teneurs en chrome exprimée en ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans la zone d'étude est représentée dans la figure 26. En analysant cette dernière, nous remarquons qu'il existe des fluctuations peu importantes, des concentrations en Cr chez *S.chamaecyparissus*, Ainsi, les teneurs les plus élevées en Cr ont été enregistrées au niveau de la sous zone 6 (Dépression) avec $35.28 \pm 20.37 \mu\text{g.g}^{-1}$ et les moins élevées de l'ordre de $21.95 \pm 5.46 \mu\text{g.g}^{-1}$, au niveau de la sous zone 2 (Point de référence 2) et une moyenne de l'ordre de $29,58 \pm 16.7 \mu\text{g.g}^{-1}$. (tableau 9). Cette homogénéité des teneurs en Chrome est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0.072$, $F = 0.3371$).

De ce fait, nous avons enregistré l'ordre décroissant suivant des concentrations en Cr chez *S.chamaecyparissus*: *Sous zone 6 (Dépression) > Sous zone 5 (Talweg) > Sous zone 1 (Point de référence 1) > Sous zone 4 (Pente) > Sous zone 3 (Sommet) > Sous zone 2 (Point de référence 2)*.

En se référant à la norme des teneurs en Cr dans la plante *S.chamaecyparissus* proposée par Reeves et Baker (2000) qui donnent un seuil de $12 \mu\text{g.g}^{-1}$, la plante étudiée apparaît comme accumulatrice. Selon les normes de la tolérance proposée par Kabata Pendias et Pendias (1992) qui donne un intervalle entre 22 et $90 \mu\text{g.g}^{-1}$, nos résultats se trouvent dans la norme supérieure et la plante étudiée est une plante plus au moins accumulatrice.

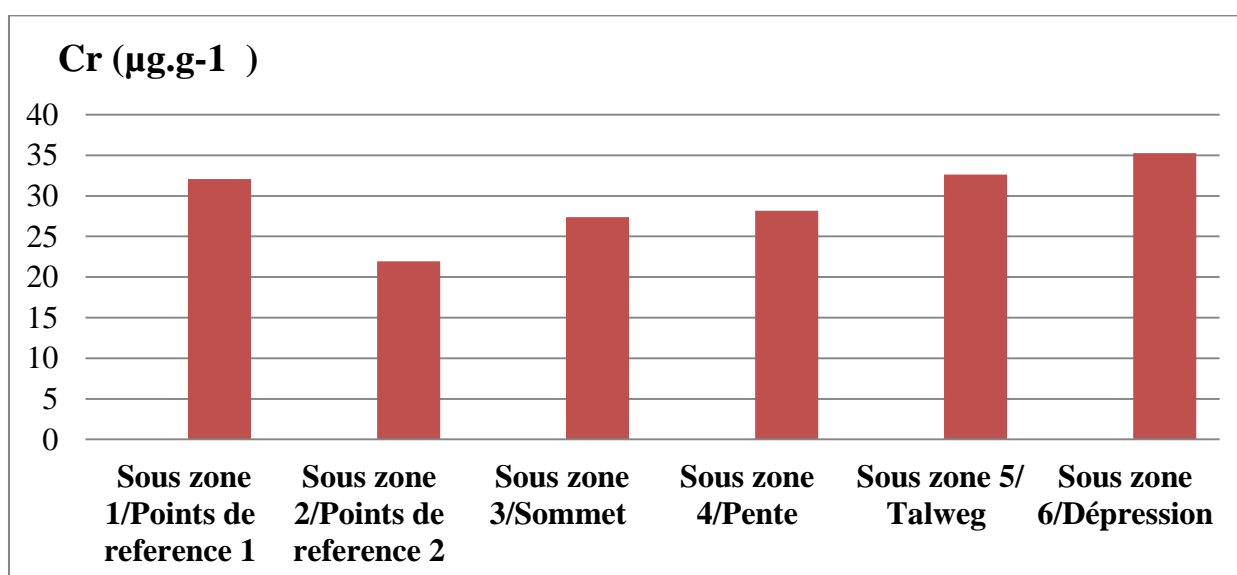


Figure 26 : Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.1.2. Arsenic

La figure 27 Représente la variation des teneurs en As chez la *S.chamaecyparissus* récoltée au niveau des différentes sous zones.

En se référant à cette dernière, nous constatons, une fois de plus que c'est au niveau de la sous zone 5 (Talweg) que la dite espèce accumule le plus d'Arsenic avec une teneur de $148.16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, par contre au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) cette plante accumule le moins d'As avec une teneur de $25.68\pm 36.53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; ainsi une moyenne de $68,31\pm 8.70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (tableau 9). Cette variabilité a été mise en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif pour ($F = 2.892 ; p < 0.045$).

Cependant, l'accumulation de l'Arsenic au niveau de l'espèce *S.chamaecyparissus* a suivi l'ordre suivant :

Sous zone 5 (Talweg) > Sous zone 4 (Pente) > Sous zone 2 (Point de référence 2) > Sous zone 6 (Dépression) > Sous zone 3 (Sommet) > Sous zone 1 (Point de référence 1)

La plante étudiée a des teneurs très supérieures à la norme ($0.01-1.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) donnée par Reeves et Baker (2000) et ($0.02 \text{ à } 75\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et par Kabata Pendias et Pendias (1992), la plante étudiée apparaît comme hyperaccumulatrice.

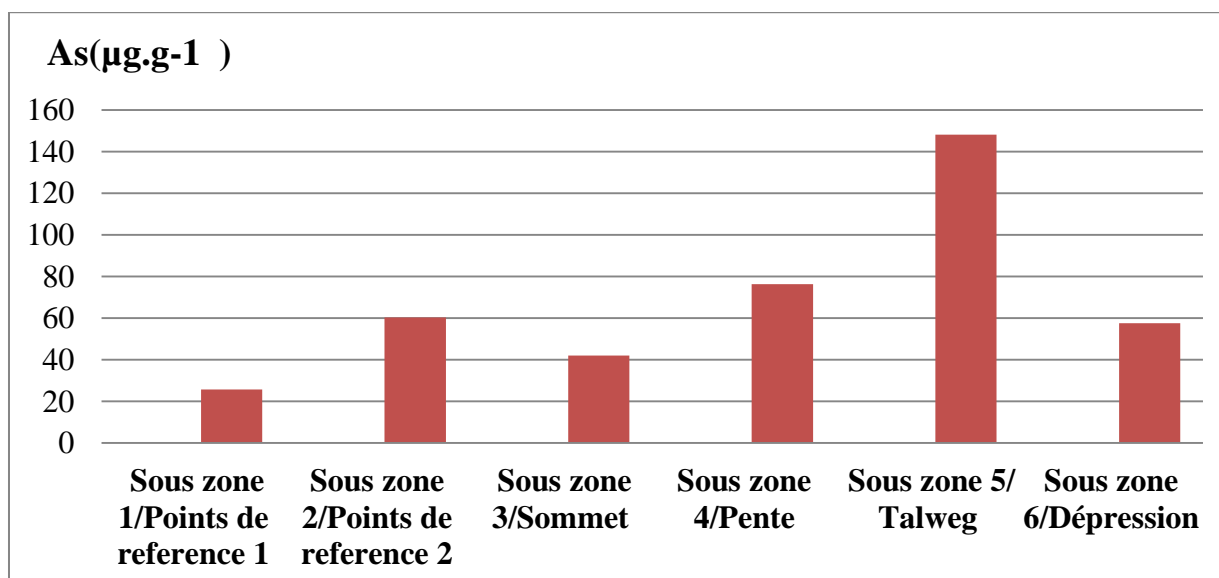


Figure 27 : Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zone

III.1.1.3.1.3. Cadmium

Pour la végétation, les résultats obtenus ont aussi montré une présence assez conséquente de cet élément dans *S.chamaecyparissus*. En effet, la valeur maximale a été enregistrée au niveau de la sous zone 3 (sommet), avec une teneur de $2.76 \pm 3.50 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la valeur minimale a été enregistrée dans la sous zone 2 (point de référence 2) $0.79 \pm 0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$ et avec une moyenne de l'ordre de $1,44 \pm 2.70 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure 28) (tableau 9). Cette homogénéité des teneurs en Cd est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0.359$, $F = 0.831$).

Ainsi, l'accumulation du Cd au niveau de l'espèce *S.chamaecyparissus* a suivi l'ordre suivant : *Sous zone 2 (Point de référence 2) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 5 (Talweg) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 1 (Point de référence 1) > Sous zone 3 (sommet)*.

Reeves et Baker (2000) déterminent une teneur normale moyenne en Cd dans les feuilles des plantes égale à $1,03 \mu\text{g.g}^{-1}$ de matière sèche. Nos résultats dépassent largement ces teneurs et dépassent aussi les normes proposées par Kbatia Pendias et Pendias (1992) (5 à $30 \mu\text{g.g}^{-1}$), donc la plante étudiée apparaît comme accumulatrice.

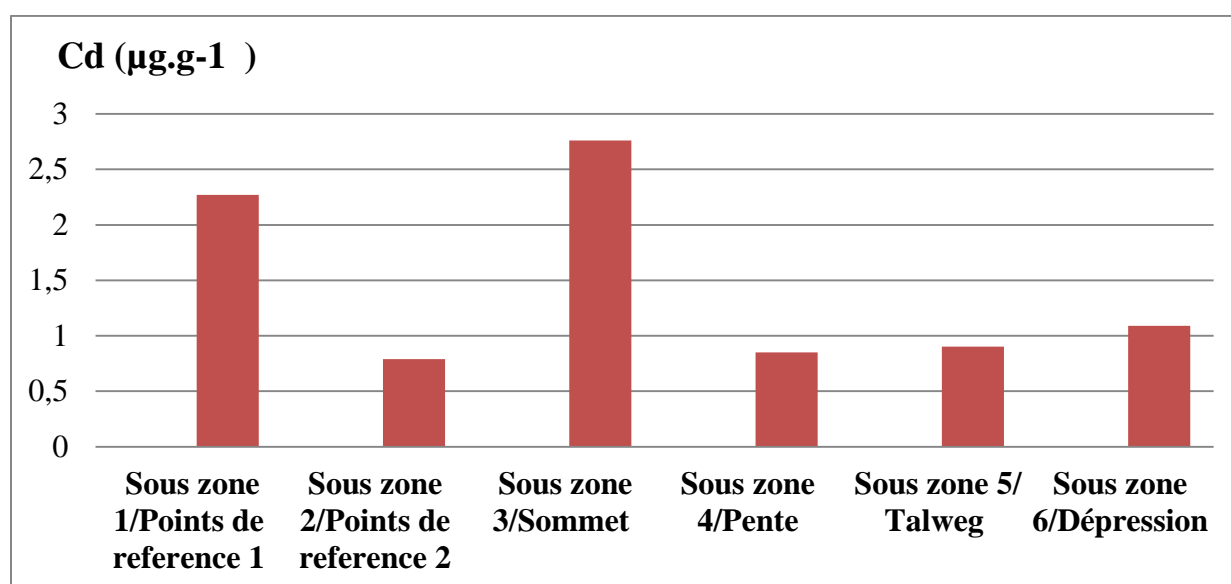


Figure 28 : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.1.4. Antimoine

La figure 29 représente une distribution très variable des teneurs en Sb chez l'espèce *S.chamaecyparissus* récoltée au niveau des différentes sous zones.

En se référant à cette dernière, nous constatons, une fois de plus que c'est au niveau de la sous zone 5 (Talweg) que cette espèce accumule le plus d'Antimoine avec une concentration de $174.34 \pm 22.54 \mu\text{g.g}^{-1}$, par contre c'est au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2) qu'elle accumule le moins le Sb avec une teneur de l'ordre de $53.81 \pm 22.6 \mu\text{g.g}^{-1}$ et une concentration moyenne de l'ordre de $100,91 \pm 45.17 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tableau 9). Cette variabilité d'une sous zone à une autre a été confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif pour ($F = \ll 34,28 ; p < 0.001$).

Ainsi, l'accumulation du Sb au niveau de l'espèce *S.chamaecyparissus* a suivi l'ordre suivant :

Sous zone 5 (Talweg) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 3 (sommet) > Sous zone 1 (Point de référence 1) > Sous zone 1 (Point de référence 2).

Cependant, toutes les concentrations de Sb déterminées dans la plante sont très supérieures aux normes données par Reeves et Baker (2000) et Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent des teneur moyennes normales en Sb à 0.001 à $0.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ et 5 à $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ successivement, il ressort que la plante étudiée est une plante hyperaccumulatrice.

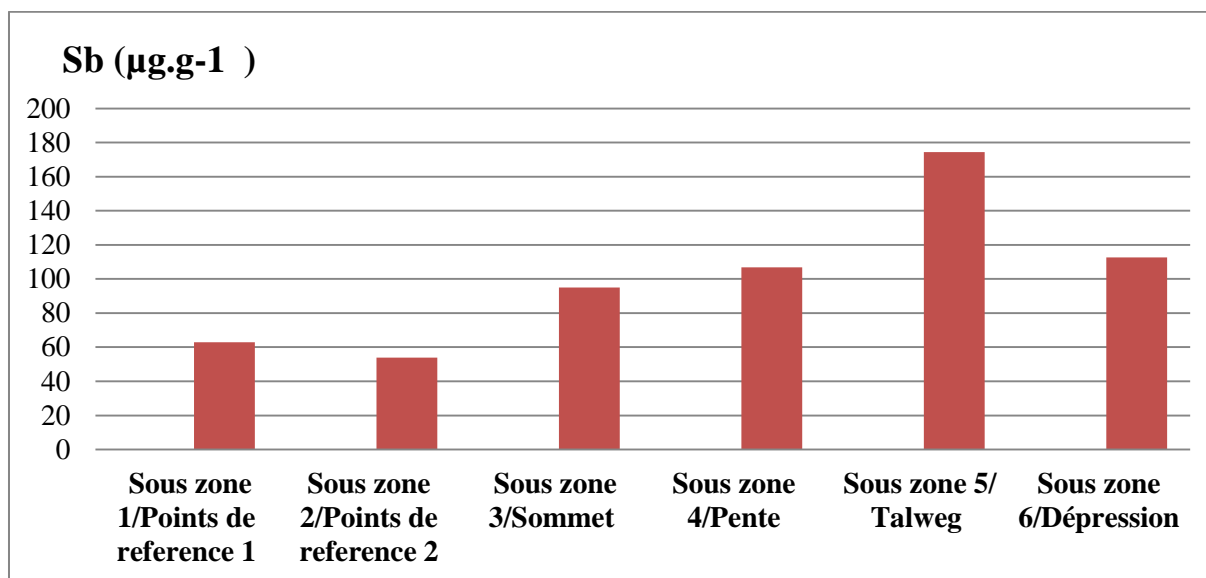


Figure 29 : Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zone

III.1.1.3.1.5. Plomb

La figure 30 représente les variations des teneurs en Pb dans l'espèce *S.chamaecyparissus*. D'après cette dernière, nous remarquons que les teneurs en Pb quantifiées présentent peu de fluctuations d'une sous zone à l'autre.

Nous avons enregistré une concentration moyenne de l'ordre de $56,15 \pm 26,37 \mu\text{g.g}^{-1}$ avec un minimum de l'ordre de $44,38 \pm 23,71 \mu\text{g.g}^{-1}$ enregistrée au niveau de la sous zone 4 (pente) et un maximum de $64,03 \pm 43,52 \mu\text{g.g}^{-1}$ enregistrée au niveau de la sous zone 3 (sommets) (tableau 9). Néanmoins, cette variabilité est non représentative et confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0,439$, $F = 0,761$).

La séquence enregistrée est la suivante :

Sous zone 3 (sommets) > Sous zone 2 (point de référence 2) > Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 4 (pente).

En comparant nos résultats aux teneurs normales données, proposés par Reeves et Baker (2000) qui donnent un seuil de 1 à $1,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, il apparaît que nos résultats sont largement dépassés dans la plante étudiée. Cependant, il ressort que la plante étudiée est une plante accumulatrice, tandis que nos résultats sont dans l'intervalle de la norme de Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent une teneur moyenne en Pb entre 30 et $300 \mu\text{g.g}^{-1}$.

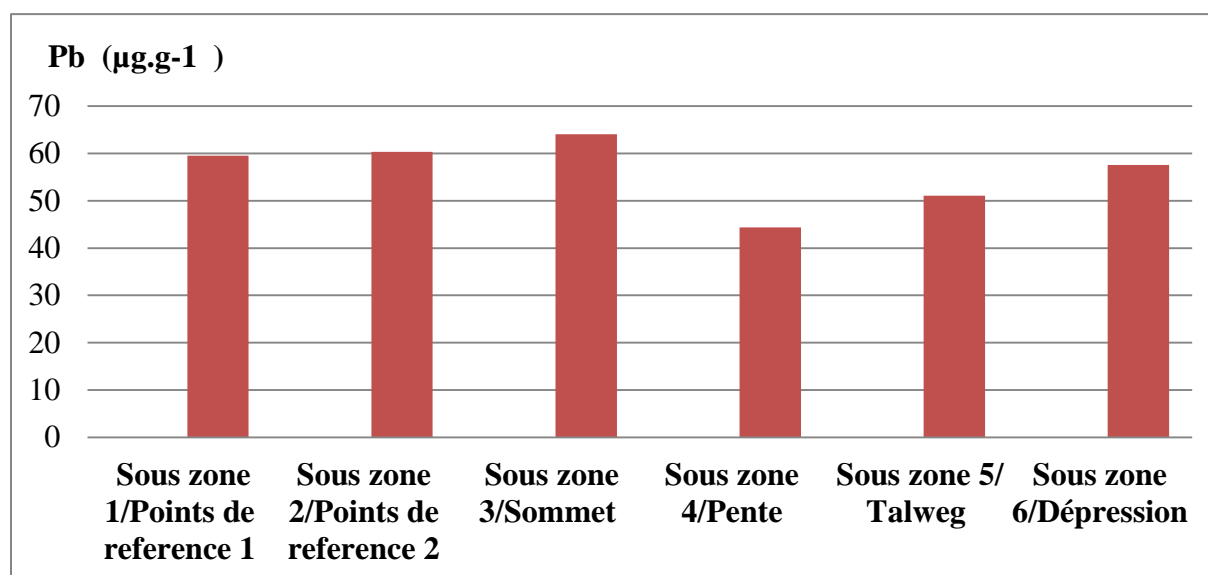


Figure 30 : Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.1.6. Zinc

Les variations des teneurs en Zn de l'espèce *S.chamaecyparissus* des zones étudiées sont représentées par les histogrammes de la figure 31.

Selon cette dernière, les teneurs en zinc varient considérablement d'une sous zone à une autre. Les teneurs en Zn les plus importantes ont été enregistrées au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1), avec une valeur de $58.9 \pm 54.72 \mu\text{g.g}^{-1}$ et les teneurs les moins élevées ont été enregistrées au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2) avec une teneur de $30,42 \pm 41,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ et une concentration moyenne de $45,61 \pm 31.22 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tableau 9). Cette variabilité des teneurs en Zn est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé un effet significatif avec ($p = 0.001$, $F=29$, 34).

Nous avons donc enregistré la séquence suivante pour les concentrations moyennes en zinc chez l'espèce *S.chamaecyparissus*:

Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 3 (sommet) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 2 (point de référence 2)

En se référant à la norme des teneurs métalliques en Zn dans la plante, proposée par Reeves et Baker (2000) qui donnent un seuil de $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ et Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent une teneur moyenne en Pb entre 100 et $400 \mu\text{g.g}^{-1}$, il ressort que les teneurs en Zn de la plante étudiée sont inférieures aux normes préposées par les deux auteurs.

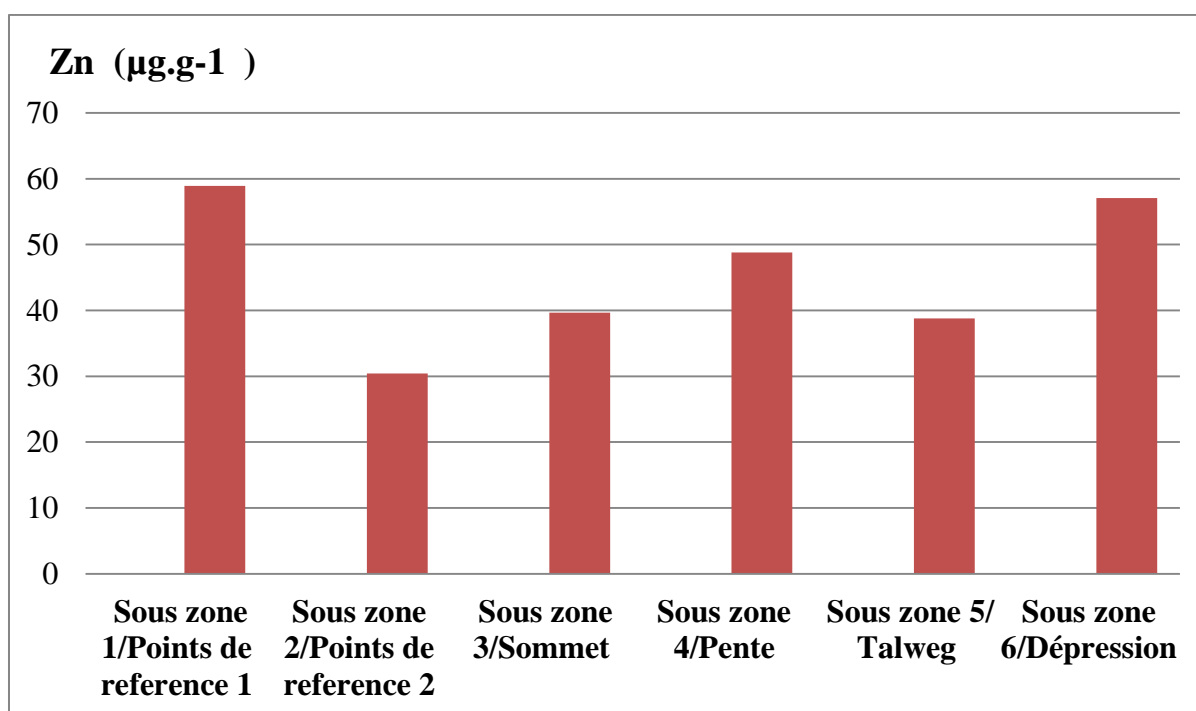


Figure 31 : Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.chamaecyparissus* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.2. Teneurs en ETM chez *Scabiosa atropurpurea* L.

Les teneurs en ETM obtenues en analysant la végétation échantillonnée au niveau de la zone d'étude sont représentées par leurs statistiques (minima, maxima, moyennes et écarts type) et récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10: Données statistiques des teneurs en ETM dans chez la *S.atropurpurea*

Sous zones	métal	Ecartype	Min	Max	Moyenne	Moyenne générale
Sous zone 1/Points de référence 1	Cr	23,48	18,81	64,42	38,78	28,61
Sous zone 2/Points de référence 2		4,91	17,87	29,15	23,18	
Sous zone 3/ Sommet		7,14	18,47	34,08	23,8	
Sous zone 4/Pente		6,43	20,24	35,028	26,11	
Sous zone 5/ Talweg		10,83	23,23	47,07	35,77	
Sous zone 6/Dépression		6,05	17,86	31,54	24,04	
Sous zone 1/Points de référence 1	As	19,4	37,74	78,37	54,3	57,22
Sous zone 2/Points de référence 2		53,59	13,05	117,66	68,99	
Sous zone 3/ Sommet		15,19	16,34	51,111	37,49	
Sous zone 4/Pente		52,79	23,35	136,99	62,13	
Sous zone 5/ Talweg		20,2	40,51	81,95	61,02	
Sous zone 6/Dépression		7,85	49,73	68,96	59,36	
Sous zone 1/Points de référence 1	Cd	7,94	0,63	1,44	0,95	1,31
Sous zone 2/Points de référence 2		7,81	0,61	0,85	0,71	
Sous zone 3/ Sommet		4,53	0,77	12,18	3,69	
Sous zone 4/Pente		7,84	0,7	0,88	0,77	
Sous zone 5/ Talweg		7,79	0,79	0,97	0,84	
Sous zone 6/Dépression		7,9	0,79	1	0,89	
Sous zone 1/Points de référence 1	Sb	53,64	36,99	141,94	76,08	78,64
Sous zone 2/Points de référence 2		29,65	63,01	108,37	76,05	
Sous zone 3/ Sommet		49,52	66,65	105,23	72,83	
Sous zone 4/Pente		10,11	57,31	79,57	64,63	
Sous zone 5/ Talweg		27,95	57,11	104,33	76,62	
Sous zone 6/Dépression		41,54	79,79	154,71	105,64	
Sous zone 1/Points de référence 1	Pb	50,76	22,15	63,71	41,6	38,84
Sous zone 2/Points de référence 2		39,52	25,33	46,5	34,22	
Sous zone 3/ Sommet		44,08	34,28	44,82	40,76	
Sous zone 4/Pente		44,02	31,7	39,13	34,88	
Sous zone 5/ Talweg		39,33	31,1	51,2	39,92	
Sous zone 6/Dépression		42,19	36,5	50	41,68	
Sous zone 1/Points de référence 1	Zn	33,84	26,36	73,92	52,54	40,19
Sous zone 2/Points de référence 2		37,15	14,8	50,88	27,5	
Sous zone 3/ Sommet		53,54	17,67	50,49	31,7	
Sous zone 4/Pente		44,4	31,15	47,99	42,07	
Sous zone 5/ Talweg		36,96	30,33	46,79	39,16	
Sous zone 6/Dépression		32,79	35,38	54,33	48,16	

III.1.1.3.2.1. Chrome

Les valeurs moyennes obtenues quant au dosage de cet élément dans la plante *S.atropurpurea* oscillent entre un minimum de $23.18 \pm 4.91 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 2 (point de référence 2) et un maximum de $38.78 \pm 23.48 \mu\text{g.g}^{-1}$ enregistré au niveau de la sous zone 1 (point de référence 2) et une moyenne de $28,61 \pm 3,65 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tableau 10) (Figure 32). Il apparaît que les teneurs en Cr chez *S.atropurpurea* présentent des valeurs peu homogènes, ceci a été mis en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif ($F=8,577$, $P=0,001$).

Ainsi, l'accumulation du Chrome au niveau de l'espèce *S.atropurpurea* a suivi l'ordre suivant : *Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 6 (Dépression) > Sous zone 3 (Sommet) > Sous zone 2 (Point de référence 2)*

Les teneurs normales de Reeves et Baker (2000) qui sont de l'ordre de $12 \mu\text{g.g}^{-1}$ et les teneurs maximales de tolérance de Kabata Pendias et Pendias (1992) ($22-99 \mu\text{g.g}^{-1}$) sont largement dépassées par la *S.atropurpurea*, et cette dernière apparaît comme accumulatrice.

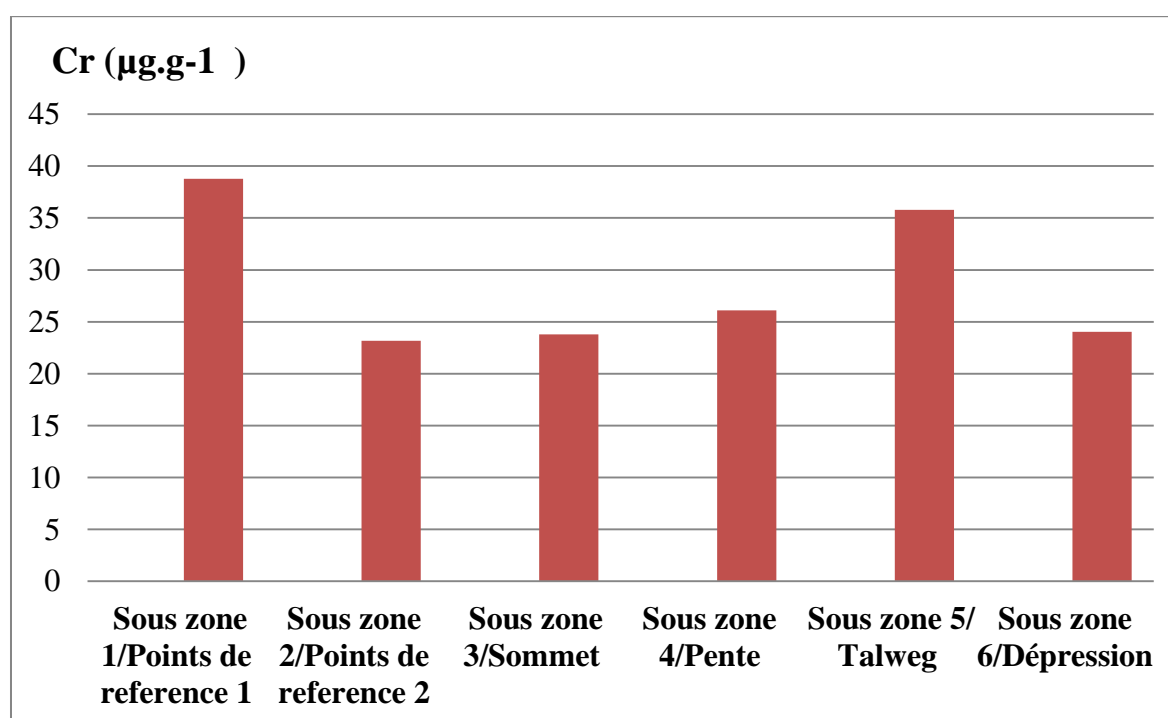


Figure 32: Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.atropurpurea* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.2.2. Arsenic

La figure 33 représente la distribution des teneurs en As chez l'espèce *S.atropurpurea* récoltée au niveau des différentes sous zone d'étude. En se référant à cette dernière, nous constatons, une fois de plus que c'est au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2) que la dite espèce accumule le plus d'arsenic avec une moyenne en As de $13.05\mu\text{g.g}^{-1}$ et c'est au niveau de la sous zone 3 (sommet) qu'on a enregistré les teneurs les plus réduites avec $37.49\pm 15.19\mu\text{g.g}^{-1}$ (tableau 10).

Par ailleurs, il apparait que les teneurs en As chez *S. atropurpurea* ne varie pas considérablement d'une sous zone a une autre, l'Anova a d'ailleurs révélé un effet zone non significatif ($F=1,641$, $P=0,277$).

Ainsi, l'accumulation de l'AS au niveau de l'espèce a suivi l'ordre suivant :

Sous zone 2 (point de référence 2) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 6 (Dépression) > Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 3 (sommet).

La plante étudiée a des teneurs très supérieures aux normes ($0.01-1.5\mu\text{g.g}^{-1}$) proposées par Reeves et Baker (2000) et à celles proposées par (0.02 à $7\mu\text{g.g}^{-1}$) Kabata Pendias et Pendias (1992); donc on peut qualifier la plante étudiée comme hyperaccumulatrice.

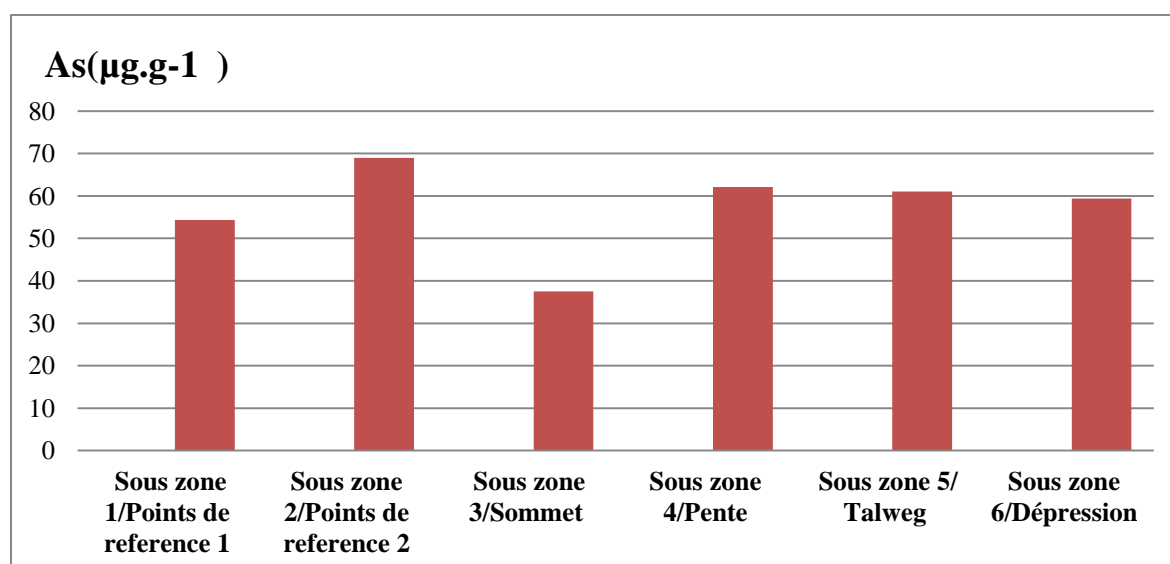


Figure 33 : Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.atropurpurea* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.2.3. Cadmium

Pour la *S.atropurpurea*, les résultats obtenus ont aussi montré une présence assez conséquente de cet élément. En effet, la valeur maximale a été enregistrée au niveau de la sous zone3 (sommets), avec une teneur moyenne de $3.69\pm 4.53 \mu\text{g.g}^{-1}$, et la valeur minimale a été enregistrée dans la sous zone 2 (point de référence 2) avec des concentrations moyennes en Cd de $0.71\pm 7.81 \mu\text{g.g}^{-1}$, et une moyenne de l'ordre de $1,31\pm 4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure 34) (tableau 10). Cette homogénéité des teneurs en Cd est confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé des effets non significatifs avec ($p = 0.475$, $F=0.791$).

Ainsi, l'accumulation du Cadmium au niveau de l'espèce *S.atropurpurea* a suivi l'ordre suivant :

Sous zone 3 (sommets) > Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 4 (pente) > Sous zone 2 (Point de référence 2)

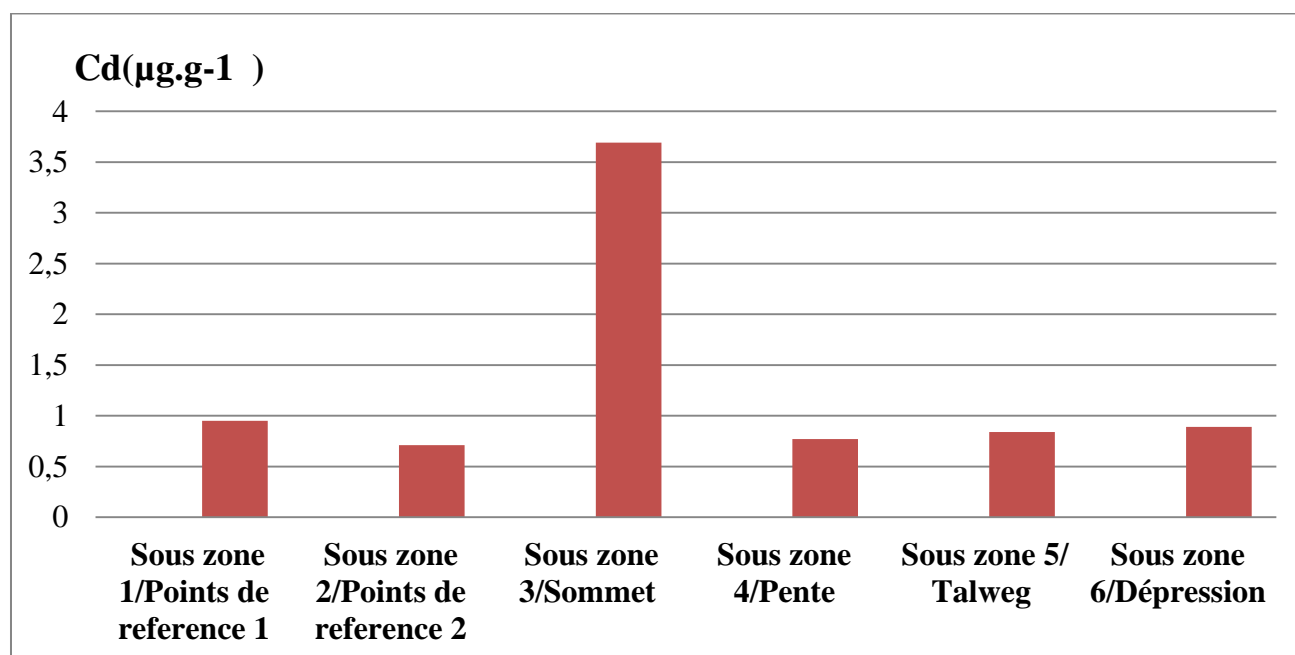


Figure 34 : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S. atropurpurea* en fonction des différentes sous zone

III.1.1.3.2.4. Antimoine

La figure 35 Représente la distribution des teneurs en Sb chez l'espèce *S.atropurpurea* récoltée au niveau des différentes sous zones.

En se référant à cette dernière, nous constatons, une fois de plus que c'est au niveau de la sous zone 6 (dépression) que la dite espèce accumule le plus d'Antimoine avec une valeur de $105.64 \pm 41.54 \mu\text{g.g}^{-1}$ tandis que c'est au niveau de la sous zone 4 (pente) que nous avons enregistré les teneurs les moins importantes ($64,63 \pm 10,11 \mu\text{g.g}^{-1}$). Et nous avons enregistré une concentration moyenne de l'ordre de $78,64 \pm 12.41 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tableau 10). L'analyse des teneurs Sb pour cette espèce montre une variation très faible, une telle constatation fait apparaître un effet zone non significatif ($F= 1,165, P=0,391$).

Ainsi, l'accumulation du Sb au niveau de l'espèce *S.atropurpurea* a suivi l'ordre suivant :

Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 2 (point de référence 2) > Sous zone 3 (sommet) > Sous zone 4 (pente).

Cependant, toutes les concentrations de Sb déterminées dans la plante sont largement supérieures aux normes données par Reeves et Baker (2000) et Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent une teneur moyenne normale en Sb à 0.001 à $0.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ et 5 à $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ successivement, il ressort que la *S.atropurpurea* est une plante hyperaccumulatrice.

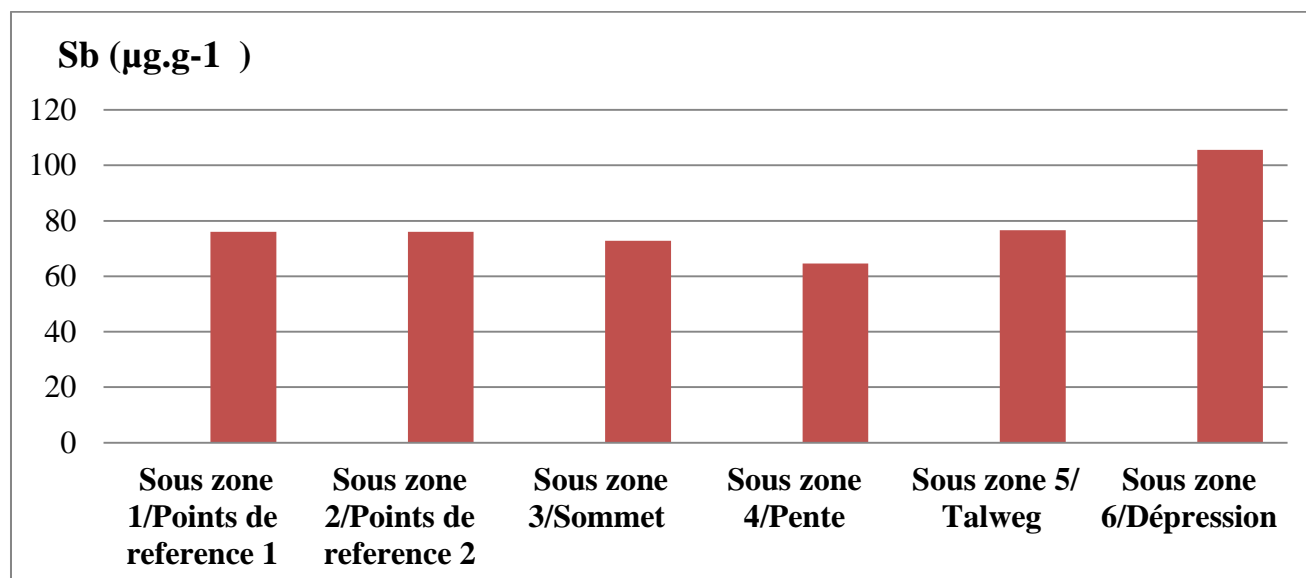


Figure 35: Teneurs moyennes en SB ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.atropurpurea* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.2.5. Plomb

Pour l'espèce *S.atropurpurea*, les concentrations en Pb au niveau de la plante varient entre un minimum de $34.22 \pm 39.52 \mu\text{g.g}^{-1}$ enregistré au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2), et un maximum de $41.68 \pm 42.19 \mu\text{g.g}^{-1}$ enregistré au niveau de la sous zone 6

(dépression) et une moyenne de l'ordre de $38,84 \pm 39,42 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure 36) (tableau 10).

Il apparaît que les teneurs en Pb de *cette espèce* présente des valeurs plus au moins homogènes d'une sous zone a une autre, et ceci a été mis en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone non significatif ($F= 2,163, P=0,137$).

Ainsi, l'accumulation du Pb au niveau de l'espèce *S.atropurpurea* a suivi l'ordre suivant :
Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 1 (point de référence1) > Sous zone 3(sommet)> Sous zone 5 (talweg) >Sous zone 4(pente) > Sous zone 2 point de référence 2)

En se référant aux normes des teneurs proposées par Reeves et Baker (2000) pour le Pb qui donnent un seuil de 1 à $1.5 \mu\text{g.g}^{-1}$. Nos concentrations sont au dessus de la norme, toutefois nos valeurs sont supérieures aux normes de Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent une teneur moyenne en Pb entre 30 et $300 \mu\text{g.g}^{-1}$, il ressort que la plante étudiée est une plante accumulatrice.

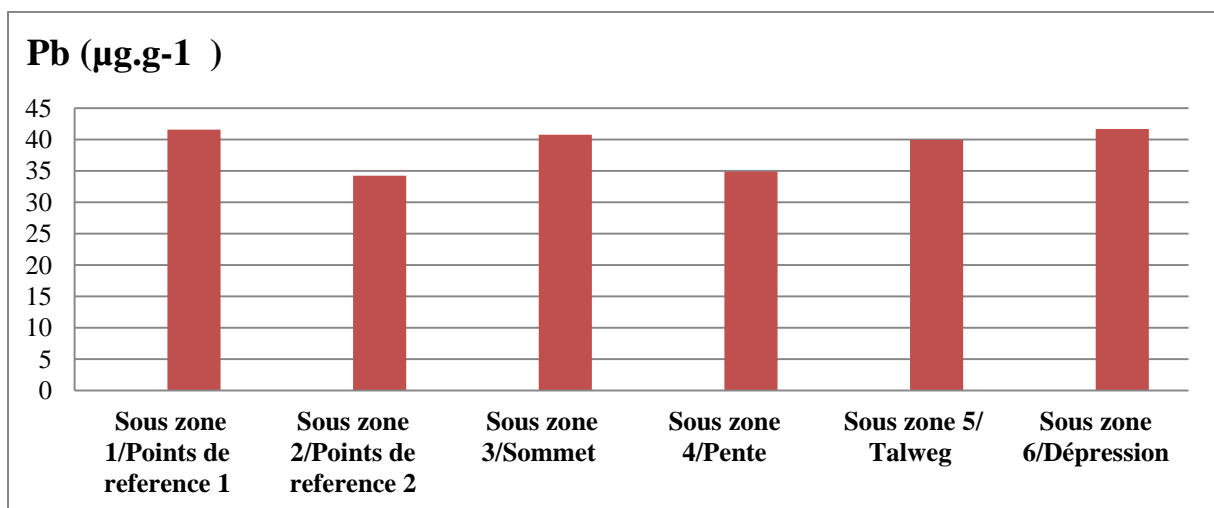


Figure 36: Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.atropurpurea* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.2.6. Zinc

Pour l'espèce *S.atropurpurea*, les teneurs en Zn obtenues lors de cette étude varient d'un minimum de $27.5 \pm 37.15 \mu\text{g.g}^{-1}$ au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2), à un maximum de $52.54 \pm 33.84 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 1 (point de référence 1) et une moyenne de $40,19 \pm 33,54 \mu\text{g.g}^{-1}$ (figure 37) (tableau 10).

Cette variabilité d'une sous zone a une autre a été confirmée par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone significatif pour ($F= 41,87; p < 0.001$).

Ainsi, l'accumulation du Zn au niveau de l'espèce *S.atropurpurea* a suivi l'ordre suivant :
Sous zone 1 (point de référence 1) > Sous zone 6 (dépression) > Sous zone 4(pente) > Sous zone 5 (talweg) > Sous zone 3(Sommet) > Sous zone 2 (Point de référence 2)

En se référant aux normes proposées par Reeves et Baker (2000) qui donnent un seuil de 50 ppm pour le Zn et aux normes données par Kabata Pendias et Pendias (1992) qui fixent une teneur moyenne en Pb entre 100 et 400 ppm, on constate que la plante présente des teneurs qui se trouvent en dessous de la norme, ce qui qualifie cette plante comme non accumulatrice pour ce métal. Il ressort que la plante étudiée est une plante accumulatrice.

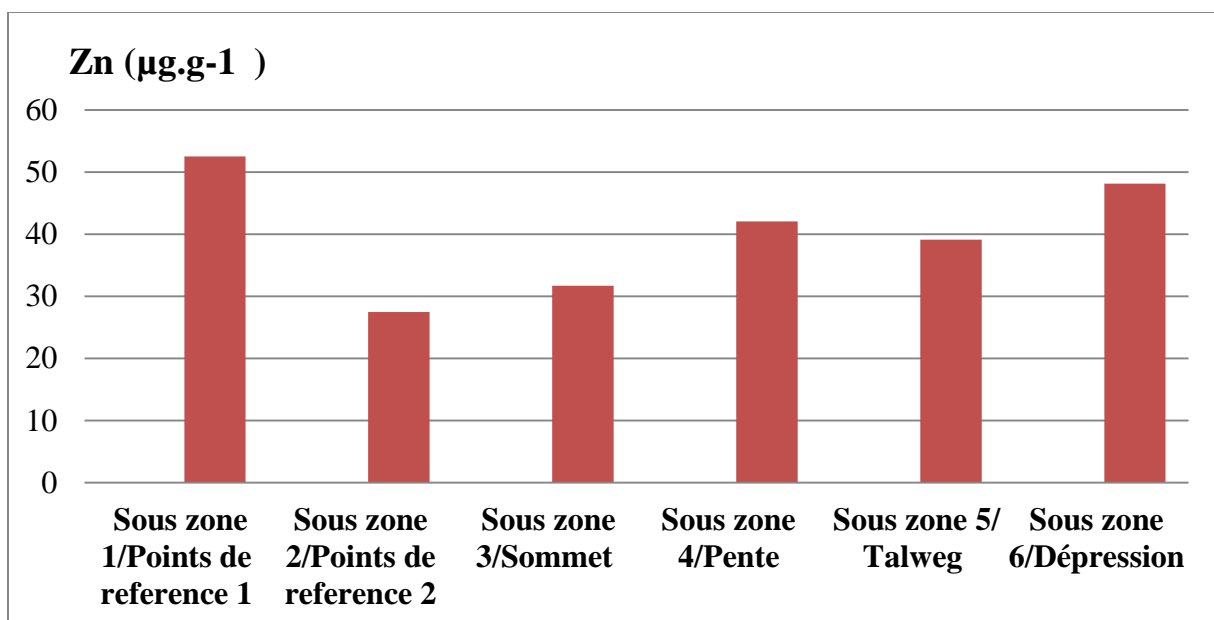


Figure 37: Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) chez *S.atropurpurea* en fonction des différentes sous zones

III.1.1.3.3. Comparaison des teneurs en ETM des deux plantes

III.1.1.3.3.1 Effet organe

Les teneurs en ETM obtenues en analysant les différentes parties aériennes et racinaires chez *Santolina chamaycyparissus* et *Scabiosa atropurpurea* L. au niveau de la zone d'étude sont représentées par leurs statistiques (minima, maxima, moyennes et écarts type) et récapitulées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Données statistiques des teneurs en ETM chez les deux plantes dans les différentes parties.

zone	métal	<i>Santolina chamaycyparissus</i>								<i>Scabiosa atropurpurea</i>							
		partie Aérienne				partie Racinaire				Partie aérienne				Partie racinaire			
		Ecartype	Min	Max	Moy	Ecartype	Min	Max	Moy	Ecartype	Min	Max	Moy	Ecartype	Min	Max	Moy
Sous zone 1/Points de référence 1	Cr	12,32	12,49	38,31	24,42	5,33	12,38	75,69	19,49	2,64	16,18	22,6	19,21	7,3	12,57	35,71	27,15
Sous zone 2/Points de référence 2		7,08	17,32	32,76	27,63	14,65	17,71	50,86	35,26	13,23	14,89	44,76	25,59	20,49	14,49	61,29	31,86
Sous zone 3/Sommet		5,82	19,54	32,76	24,91	10,38	14,97	43,87	27,72	11,56	17,65	22,19	25,53	6,85	20,29	36,75	27,6
Pente		4,91	19,86	28,92	24,36	5,72	14,97	29,72	23,07	3,89	12,65	21,98	18,01	28,93	27,63	86,19	42,81
Talweg		6,9	14,63	31,06	21,85	5,86	41,05	57,48	49,52	6,85	28,58	44,6	37,72	15,59	24,33	55,73	41,35
Dépression		15,22	19,87	50,54	27,71	22,24	25,91	80,76	42,86	3,1	15,75	22,86	18,39	9,49	19,97	40,23	29,7
Points de référence 1		As	47,74	22,65	111,35	67,24	22,3	18,79	75,69	53,28	19,98	1,56	49,2	23,33	21,43	24,55	74,14
Points de référence 2	24,44		13,8	70,56	44,25	56,06	37,89	178,27	108,46	52,62	21,84	148,6	81,54	40,15	53,65	146,82	89,29
Sommet	28,66		10,46	80,22	48,02	28,38	1,23	64,05	34,3	78,67	9,76	184	68,53	24,02	28,93	85,65	61,12
Pente	26,64		1,13	59,54	28,43	53,29	1,23	139,34	55,01	30,93	3,76	73,34	30,23	37,18	28,93	107,06	52,44
Talweg	8,81		119,01	131,67	128,1	7,63	171,58	191,27	180,68	40,81	7,76	99,76	40,11	8,82	51,49	71,18	60,59
Dépression	22,98		15,87	71,39	44,44	11,83	58,54	85,32	70,73	16,29	33,71	71,72	53,36	12,84	47,71	77,92	65,43
Points de référence 1	Cd		0,09	0,66	0,87	0,75	0,14	0,88	1,2	1,02	0,09	0,54	0,75	0,62	0,11	0,68	0,95
Points de référence 2		0,1	0,58	0,83	0,74	0,09	0,89	1,15	0,99	0,36	0,49	1,33	0,83	0,35	0,75	1,56	1,04
Sommet		0,1	0,53	0,79	0,66	2,01	0,8	5,65	2,18	0,15	0,35	0,7	0,56	5,04	0,89	11,1	3,52
Pente		4,73	0,8	10,4	3,29	0,26	0,8	1,34	1	5,93	0,75	12,65	2,89	0,08	0,91	1,09	1,02
Talweg		0,06	0,78	0,92	0,83	0,06	0,91	1,08	0,99	0,06	0,72	0,87	0,78	0,08	0,89	1,07	0,95
Dépression		0,16	0,86	1,2	0,99	0,2	0,87	1,43	1,2	0,07	0,65	0,79	0,73	12,83	0,94	1,21	1,05
Points de référence 1		Sb	21	13,4	59,37	28,5	12,19	48,51	78,74	58,14	15,1	19,44	53,33	41,16	15,32	54,55	89,9
Points de référence 2	26,57		43,8	100,56	64,13	61,67	67,89	208,27	131,45	63,22	38,51	178,6	91,54	16,69	76,82	111,38	94,29
Sommet	36,65		19,94	107,36	68,95	47,27	29,96	134,85	82,49	18,18	39,46	79,69	56,03	60,78	58,93	205,65	132,1
Pente	38,04		20,87	100,83	63,36	43,03	29,96	134,85	80,91	43,9	12,65	103,3	60,23	17,17	58,93	137,06	82,44
Talweg	12,98		135,92	153,06	151,3	7,18	201,09	219,94	209,93	8,3	33,22	52,07	42,06	8,3	81	99,85	89,84
Dépression	31,95		45,87	119,76	91,94	49,62	88,54	209,43	133,23	63,16	63,71	201,7	108,4	5,94	95,76	107,71	102,9
Points de référence 1	Pb		8,94	29,4	48,3	37,94	12,77	49,63	72,13	62,46	7,91	19,03	37,5	26,24	10,24	31,63	55,5
Points de référence 2		1,66	31,25	34,83	33,67	9,66	31,25	56,11	47,04	18,16	14,1	56,84	32,09	17,92	30,2	70,58	44,32
Sommet		12,1	17,7	46,49	30,97	6,32	42,34	55,5	48,86	7,97	21,5	39,28	27,75	9,21	40,23	62,7	51,28
Pente		11,2	30,39	57,32	44,21	7,75	42,34	61,34	48,16	11,72	12,65	37,5	28,99	6,15	40,23	51,57	45,53
Talweg		9,22	17,48	37,26	27,15	7,98	41,74	61,52	51,41	9,22	24,85	44,63	34,52	9,22	37,23	57,41	47,3
Dépression		3,28	37,4	44,5	39,6	21,85	21,34	78,7	53,98	6,41	10,5	31,1	25,7	7,81	50,9	68,9	57,67
Points de référence 1		Zn	8,45	15,57	35,08	23,85	12,82	29,7	58,61	36,98	12,37	11,11	39,12	21,62	20,06	18,5	62,65
Points de référence 2	4,82		36,81	47,32	40,19	20,71	31,98	88,22	54,54	7,93	30,76	48,54	37,45	27,07	19,86	47,87	50,07
Sommet	18,99		36,25	79,73	52,7	17,57	19,25	48	39,18	12,24	36,76	63,28	45,12	21,51	22,76	73,19	43,48
Pente	15,91		20,65	47,19	36,27	28,84	19,25	100,65	60,29	8,65	12,58	29,1	20,01	28,2	22,76	77,23	58,55
Talweg	7,04		19,65	36,83	27,11	9,85	30,76	53,78	42,86	6,61	28,43	44,07	36,1	10,07	26,8	49,51	38,41
Dépression	12,36		31,97	66,64	49,59	11,02	51,71	80,24	65,81	25,71	29,91	75,32	43,73	16,74	33,34	67,41	52,6

III.1.1.3.3.1.1. Cadmium

a. *S.chamaecyparissus*

Pour l'espèce *S.chamaecyparissus*, les valeurs obtenues quant au dosage de cet élément dans les parties racinaires sont nettement plus importantes par rapport aux teneurs trouvées dans les parties aériennes, et ce, dans presque toutes les sous zones sauf pour la sous zone 4 (pente). En effet, les teneurs en Cd dans la partie racinaire enregistrent un maximum de l'ordre de $2.18 \pm 0.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ et avec $0.66 \pm 0.53 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour sa partie aérienne, au niveau de la sous zone 3 (sommet). Cependant, on a enregistré un minimum dans la partie racinaire au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2) et la sous zone 5 (talweg) avec une valeur de $0,99 \pm 0,09 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0,99 \pm 0,006 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement et de $0,74 \pm 0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0,834 \pm 0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la partie aérienne respectivement.

Par contre on a enregistré un maximum dans la partie aérienne au niveau de la sous zone 4 (pente) avec une valeur de $3.29 \pm 4.73 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0.66 \pm 0.53 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour ça partie racinaire (figure 38 a).

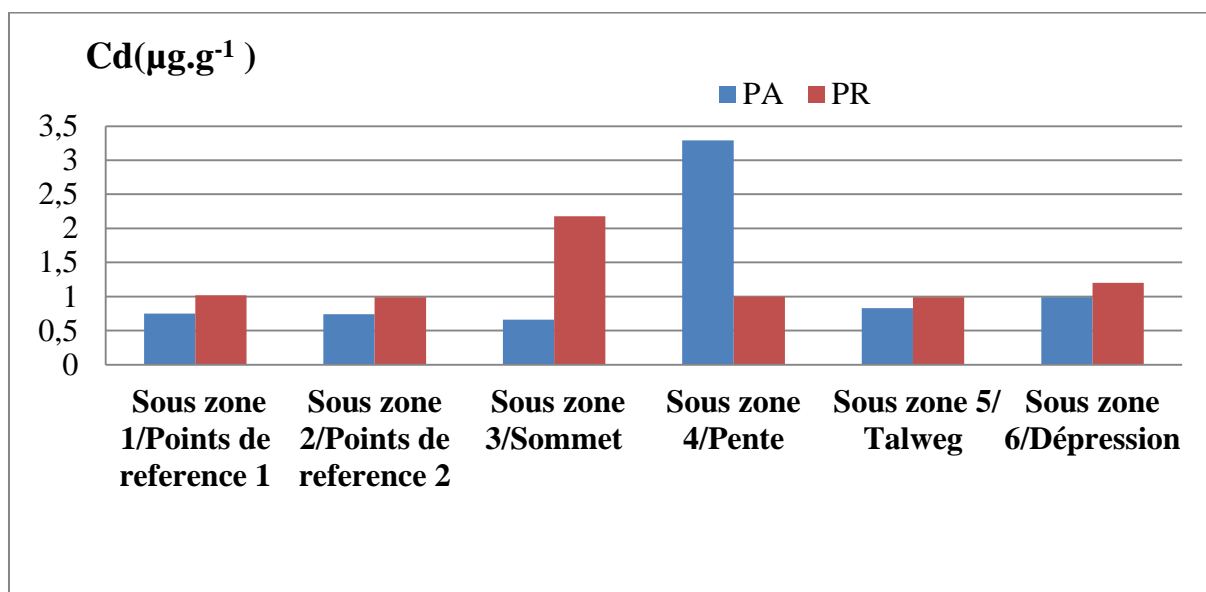


Figure 38 a : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

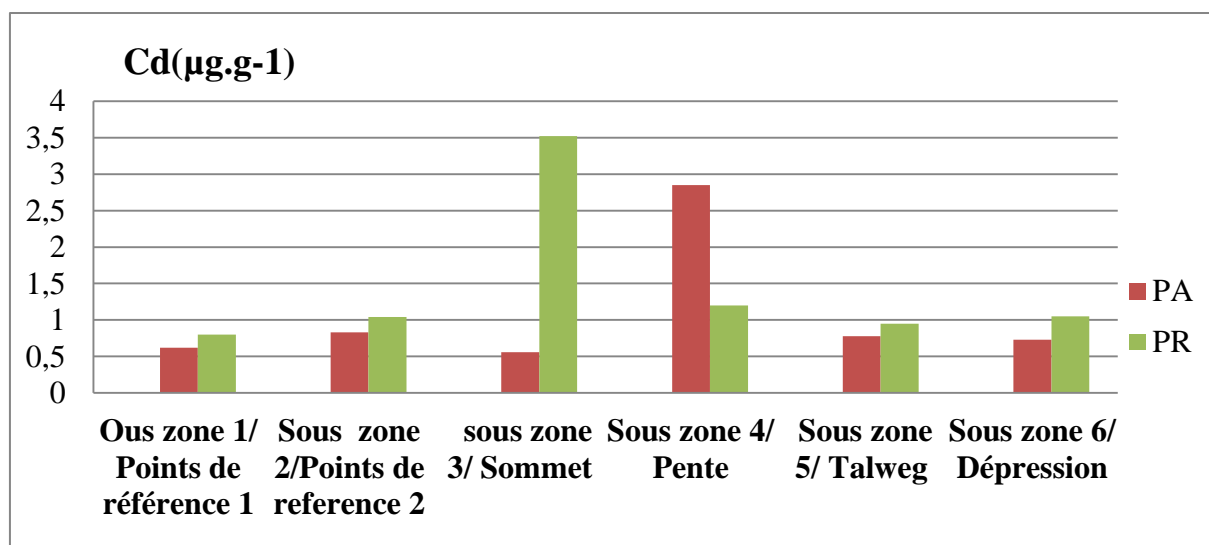


Figure 38 b : Teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

b. *S.atropurpurea*

Pour l'espèce *S.atropurpurea*, les valeurs obtenues quant au dosage de cet élément dans les parties racinaires présentent les valeurs les plus importantes par rapport aux teneurs trouvées dans les parties aériennes, et ce, dans toutes les sous zones à l'exception de la sous zone 4 (pente). cependant, les teneurs les plus élevées en Cd sont enregistrées au niveau de la sous zone 1 (Point de référence 1) dans la partie racinaire, sont de l'ordre de $0.8 \pm 0.11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et la partie aérienne de l'ordre $0.62 \pm 0.09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que la sous zone 6 (Dépression) a enregistré un minimum dans la partie racinaire avec $1.05 \pm 12.83 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ contre $0.73 \pm 0.07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans sa partie aérienne. Cependant, le maximum de Cd est enregistré dans la partie aérienne au niveau de la sous zone 4 (pente) avec une valeur de l'ordre de $1,89 \pm 5.93 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et de $1.02 \pm 0.08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la partie racinaire (figure 38 b).

III.1.1.3.3.1.2. Chrome

a. *S.chamaecyparissus*

Les teneurs moyennes en Cr obtenues dans cette étude varient considérablement non seulement d'une sous zone étudiée à une autre, mais aussi d'une partie de la plante à une autre. Cette espèce accumule le Cr beaucoup plus dans ses parties racinaires que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones sauf pour la sous zone 1 (point de référence 1) et

la sous zone 4 (pente). En effet, pour la sous zone 5 (talweg), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en Cr ($49.5 \pm 5.86 \mu\text{g.g}^{-1}$), et $21.85 \pm 6.9 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour sa partie aérienne.

Cependant, on a enregistré un minimum dans la partie racinaire au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) avec une valeur de $19,49 \pm 5,33 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $24,42 \pm 12,32 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour ça partie aérienne.

Dans la sous zone 4 (pente) et dans la sous zone 1 (point de référence 1) cette espèce accumule le Cr plus dans la partie aérienne que dans la partie racinaire avec une valeur de $24.36 \pm 4.91 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de $23.1 \pm 5.72 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement (figure 39 a).

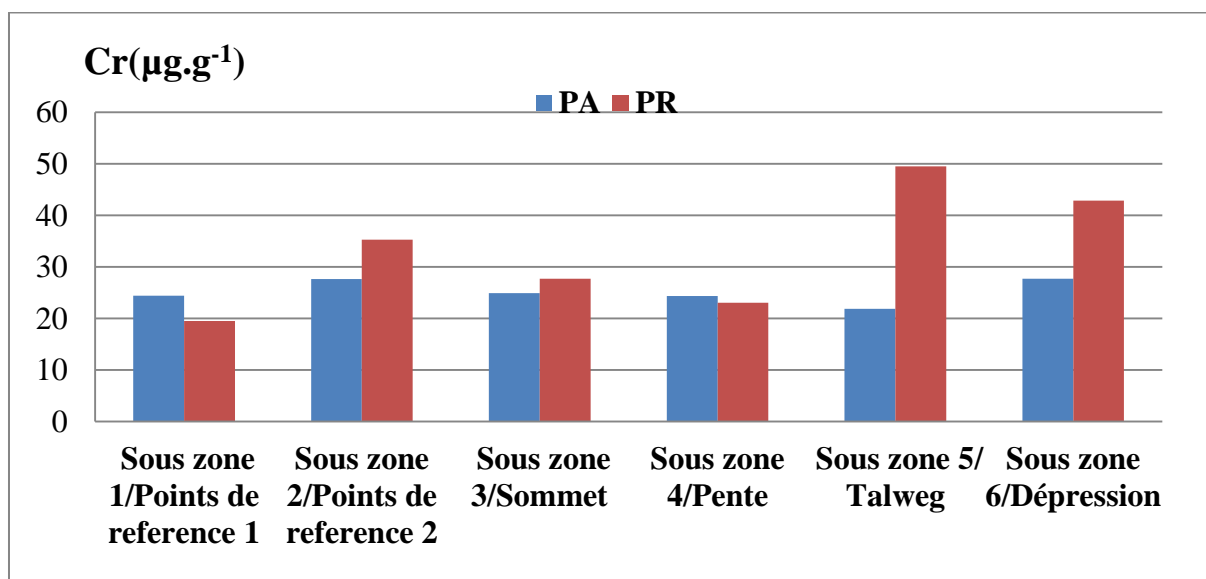


Figure 39 a: Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

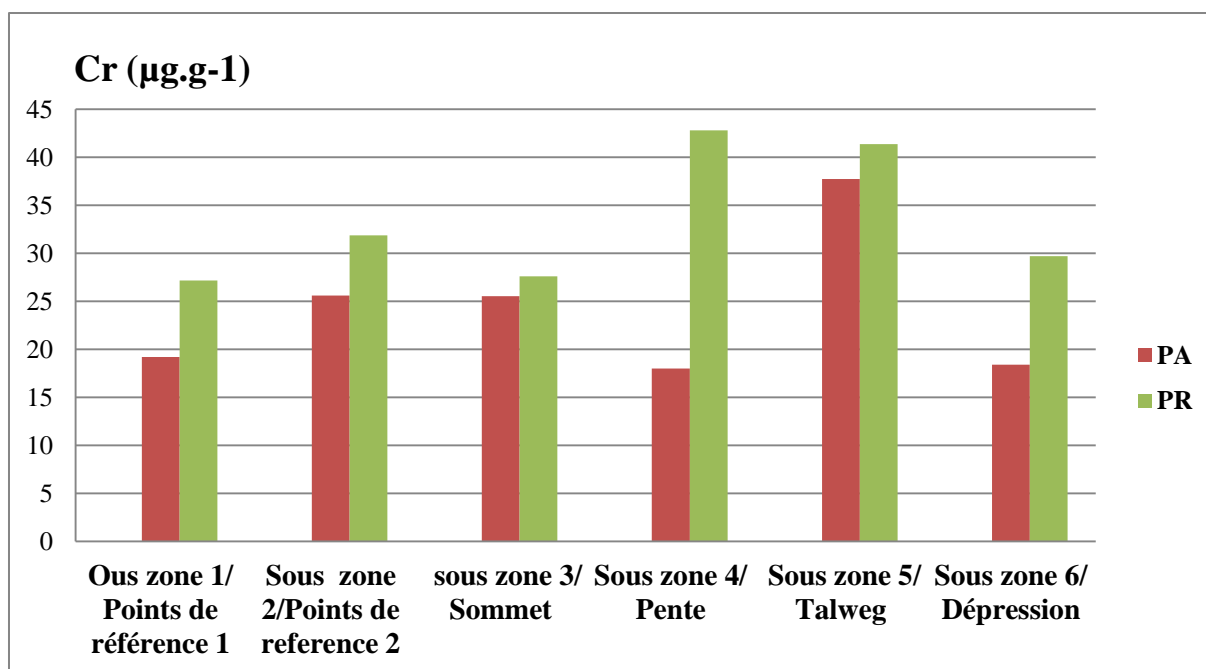


Figure 39 b: Teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zone dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

b. *S.atropurpurea*

Les teneurs moyennes en Cr obtenues pour la *S.atropurpurea* varient considérablement non seulement d'une sous zone étudiée à une autre, mais aussi d'une partie de la plante à une autre. Cette espèce accumule le Cr plus dans ses parties racinaires que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones. En effet, pour la sous zone 4 (pente), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en Cr ($42.81 \pm 28.93 \mu\text{g.g}^{-1}$), contre $18.01 \pm 3.89 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie aérienne. Cependant c'est au niveau de la sous 1 (point de référence 1), que nous avons enregistré les valeurs les plus basses en Cr dans les racines ($27.15 \pm 7.3 \mu\text{g.g}^{-1}$) et les valeurs de $19.21 \pm 2.64 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie aérienne de la plante (figure 39 b).

III.1.1.3.3.1.3. Arsenic

a. *S.chamaecyparissus*

L'analyse de la figure ci-dessous montre que *S.chamaecyparissus* a tendance à accumuler l'As dans ses parties racinaire plus que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones sauf pour la sous zone 1 (point de référence 1) et la sous zone 3 (sommet 3).

C'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en As ($181 \pm 7.63 \mu\text{g.g}^{-1}$), et une valeur de $128.1 \pm 8.81 \mu\text{g.g}^{-1}$ au niveau aérien, ceci pour la sous zone 5 (talweg), tandis que la sous zone 3 (sommet 3) a enregistré un minimum dans la partie racinaire avec $34.3 \pm 28.38 \mu\text{g.g}^{-1}$ contre $48.02 \pm 28.66 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans sa partie aérienne. Cependant le maximum d'As est enregistré dans la partie aérienne au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) avec une valeur de l'ordre de $67.24 \pm 47.74 \mu\text{g.g}^{-1}$ (figure 40 a).

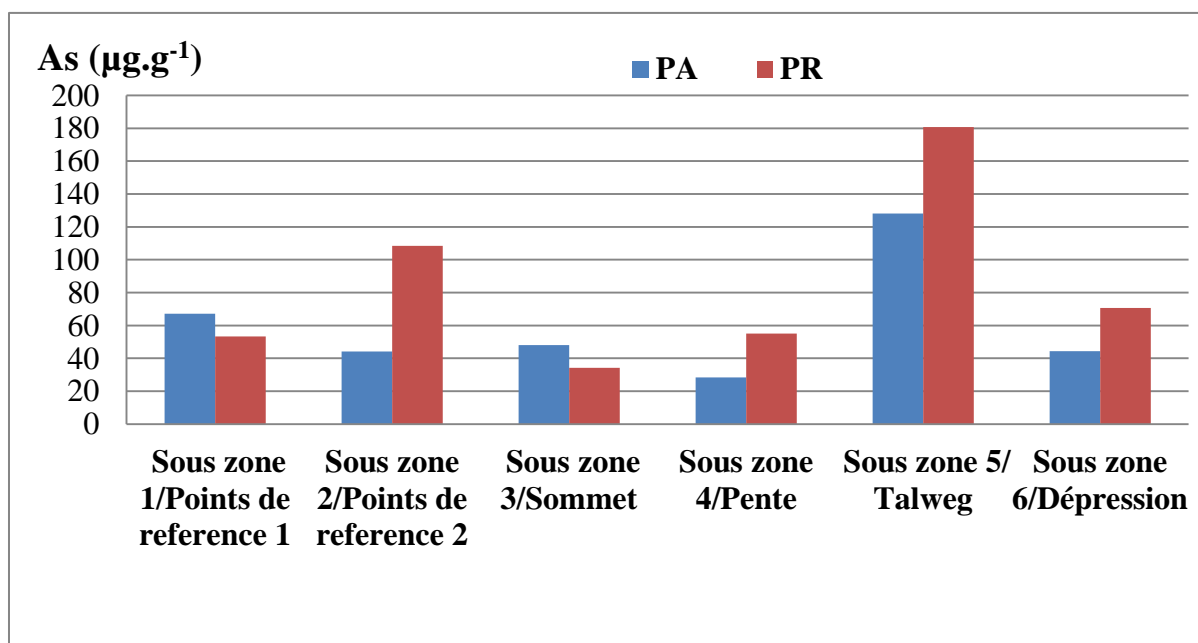


Figure 40 a: Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

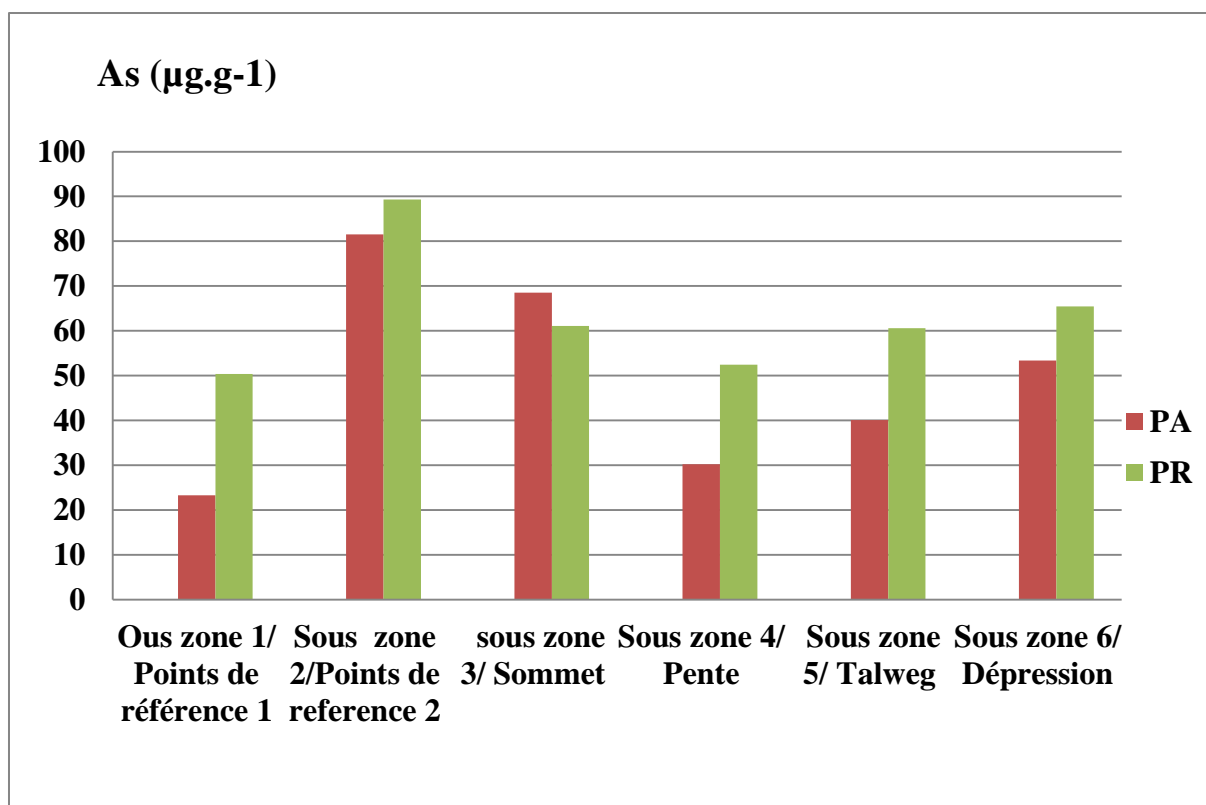


Figure 40 b: Teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

b. *S.atropurpurea*

Pour cet élément, les valeurs en As les plus élevées ont été enregistrées au niveau des racines pour toutes les sous zones, à l'exception de la sous zone 3 (sommet). Le dosage d'ETM, notamment de As bioaccumulé dans les tissus de cette plante, a donné les teneurs suivantes : dans la sous zone 2 (point de référence 2), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en As ($89.29 \pm 40.15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), et au niveau aérien ($81.54 \pm 52.62 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) tandis que dans la sous zone 1 (point de référence 1) c'est au niveau des racines ($50.39 \pm 21.43 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) qu'on a enregistré le taux le plus faible, et une valeur de $23.33 \pm 19.68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la partie aérienne (figure 40 b), par contre on a enregistré un maximum dans la partie aérienne au niveau de la sous zone 3 (sommet) avec une valeur de $68.53 \pm 78.67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $61.12 \pm 24.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour sa partie racinaire.

III.1.1.3.3.1.4. Plomb

a. *S.chamaecyparissus*

Les teneurs en Pb enregistrées pour les différentes parties de la *plante S.chamaecyparissus* varient considérablement selon les sous zones. Cette espèce accumule le Pb beaucoup plus dans ses parties racinaires que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones.

En effet, nous avons enregistré dans la sous zone 1 (point de référence 1) des concentrations plus élevées en Pb au niveau des racines ($62.5 \pm 12.77 \mu\text{g.g}^{-1}$) contre $37.94 \pm 8.94 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie aérienne. Cependant c'est au niveau de la sous zone 2 (points de référence 2), où nous avons enregistré les valeurs les plus basses en Pb dans les racines ($47 \pm 9.66 \mu\text{g.g}^{-1}$) et les valeurs de $33.67 \pm 1.66 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie aérienne de la plante (figure 41 a).

b. *S.atropurpurea*

Les teneurs en Pb enregistrées pour les différentes parties de la *plante S.atropurpurea* varient considérablement selon la sous zone étudiée. Les teneurs obtenues au niveau des différentes parties de la plante enregistrent des valeurs plus élevées au niveau des racines, par rapport aux parties aériennes, ceci pour toutes les sous zones.

En effet, nous avons enregistré des concentrations plus élevées en Pb au niveau des racines ($57.67 \pm 7.81 \mu\text{g.g}^{-1}$) en comparaison avec les parties aériennes ($25.7 \pm 6.41 \mu\text{g.g}^{-1}$) dans la sous zone 6 (dépression). Et enfin, dans la sous zone 1 (point de référence 1), c'est au niveau des racines ($42.21 \pm 10.24 \mu\text{g.g}^{-1}$) qu'on a enregistré le taux le plus faible, et une valeur de $26.24 \pm 7.91 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la partie aérienne (figure 41 b).

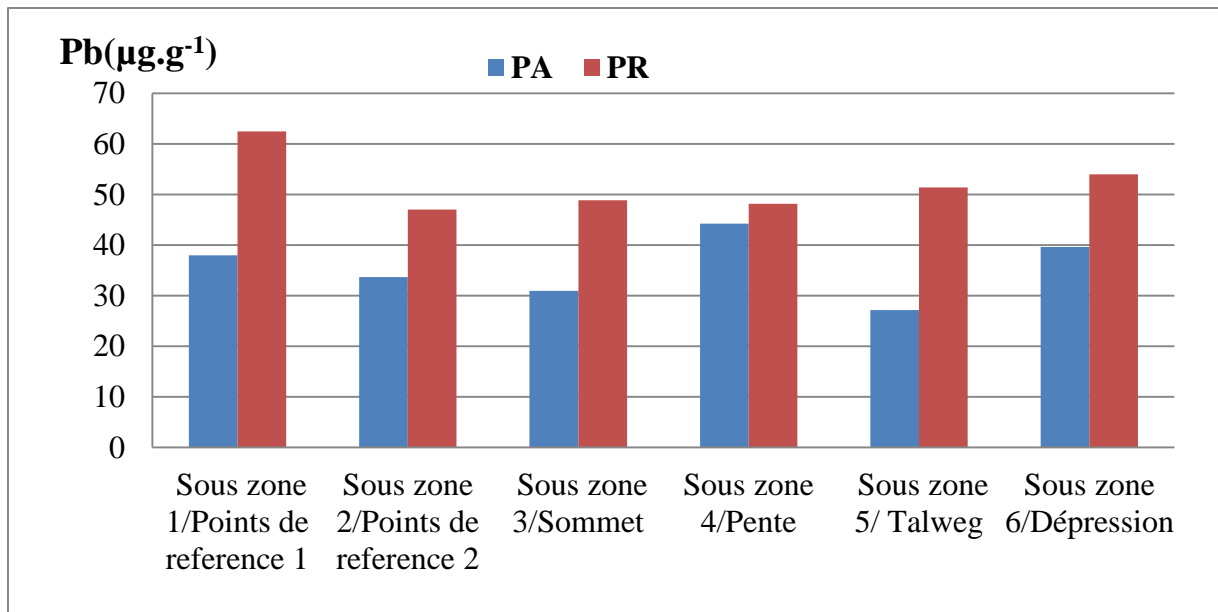


Figure 41 a: Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

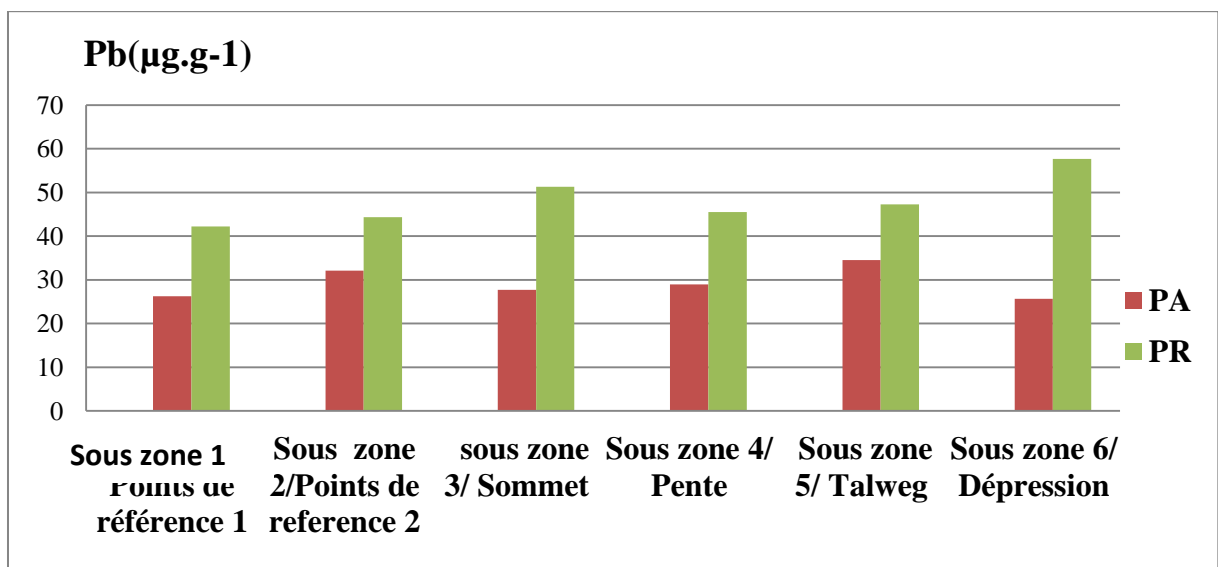


Figure 41 b: Teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.1.5. Zinc

a. *S.chamaecyparissus*

Les teneurs obtenues au niveau des différentes parties de la plante *S.chamaecyparissus* enregistrent des valeurs plus élevées au niveau des racines, par rapport aux parties aériennes, et ceci pour toutes les sous zones, à l'exception de la sous zone

3(sommet). L'analyse de la figure 42 permet de constater que les teneurs les plus élevées en Zn ont été enregistrées au niveau de la partie racinaire avec une valeur moyenne de l'ordre de $65.8 \pm 11.02 \mu\text{g.g}^{-1}$ et une valeur moyenne de $49.59 \pm 12.36 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie aérienne, au niveau de la sous zone 6 (dépression). Par contre on a enregistré un maximum dans la partie aérienne au niveau de la sous zone 3 (sommet) avec une valeur de $52.7 \pm 18.99 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $39.2 \pm 17.57 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour sa partie racinaire.

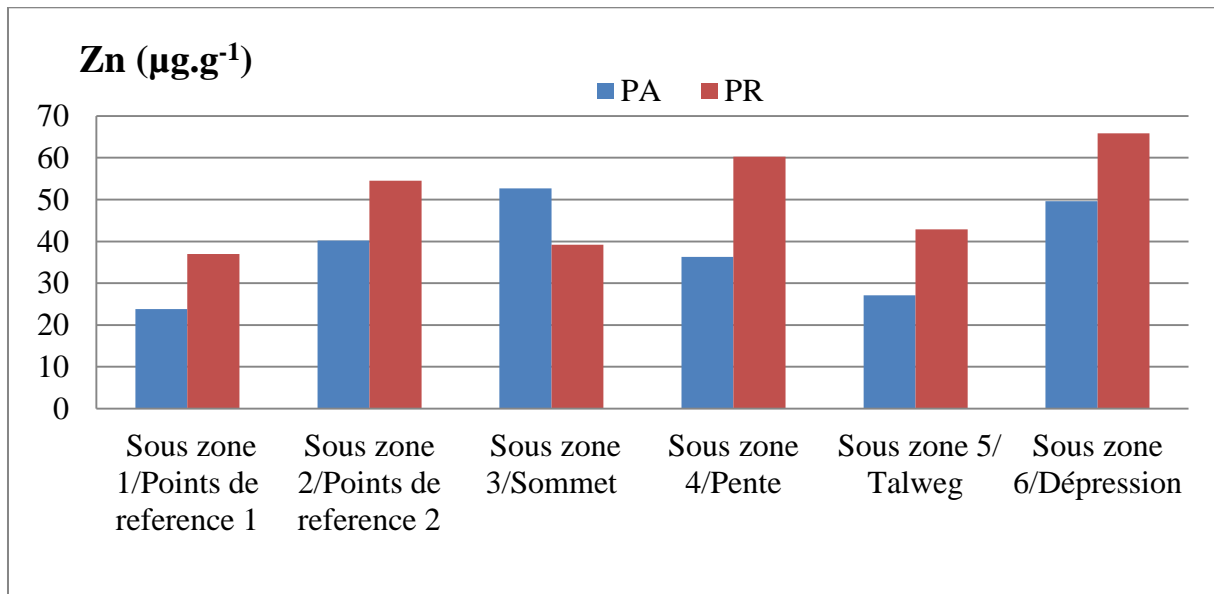


Figure 42 a: Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

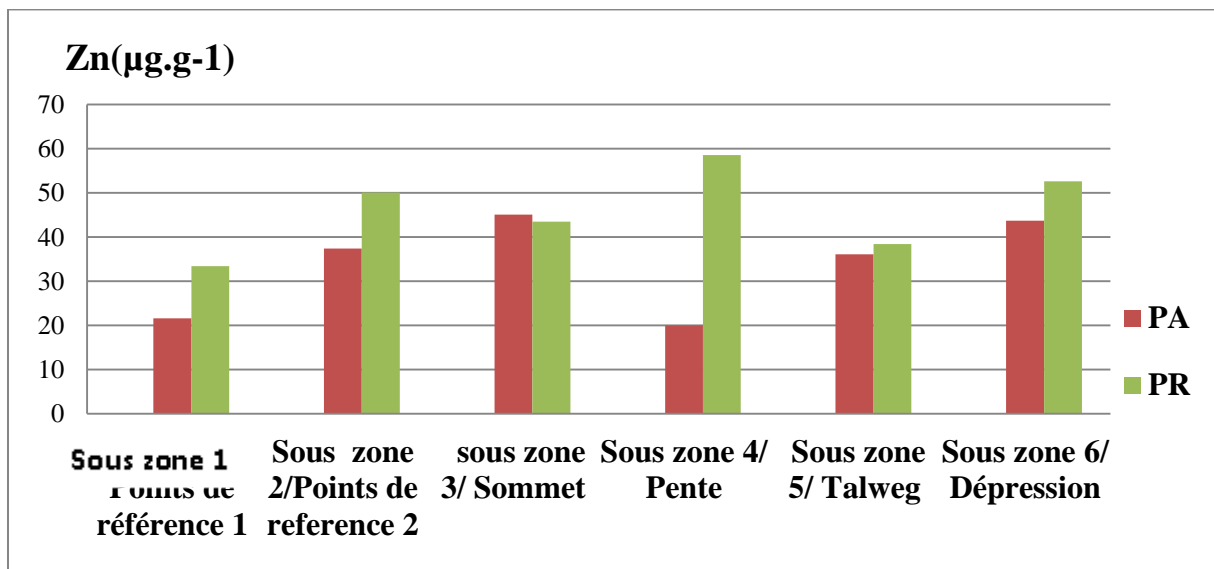


Figure 42 b: Teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

b. *S.atropurpurea*

Les teneurs obtenues au niveau des différentes parties de la plante *S.atropurpurea* enregistrent des valeurs plus élevées au niveau des racines, par rapport aux parties aériennes

Les teneurs moyennes en Zn obtenues pour *S.atropurpurea* varient considérablement non seulement d'une sous zone étudiée à une autre, mais aussi d'une partie de la plante à une autre. Cette espèce accumule le Zn beaucoup plus dans ses parties racinaires que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones sauf pour la sous zone 3 (sommets).

En effet, pour la sous zone 4(pente), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en Zn ($58.55 \pm 28.2 \mu\text{g.g}^{-1}$), et $20.01 \pm 8.65 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour sa partie aérienne. Tandis que la sous zone 1 (points de références 1) a enregistré un minimum dans la partie racinaire avec $33.4 \pm 20.06 \mu\text{g.g}^{-1}$ contre $21.62 \pm 12.37 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans sa partie aérienne.

Dans la sous zone 3 (sommets) cette espèce accumule le Zn plus dans la partie aérienne que dans la partie racinaire avec une valeur de $45,12 \pm 12,24 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de $43,48 \pm 21,51 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement (figure 42 b).

III.1.1.3.3.1.6. Antimoine

a. *S.chamaecyparissus*

Les teneurs moyennes en Sb obtenues dans cette étude varient considérablement non seulement d'une sous zone étudiée à une autre, mais aussi d'une partie de la plante à une autre. Cette espèce accumule le Sb beaucoup plus dans ses parties racinaires que dans ses parties aériennes pour toutes les sous zones.

Les teneurs en Sb obtenues au niveau des différentes parties de la plante *Santolina atropurpurea* enregistrent le même ordre de concentration que celui du Cr, c'est-à-dire :

$\text{Sb}_{\text{talweg}} > \text{Sb}_{\text{dépression}} > \text{Sb}_{\text{points de références 2}} > \text{Sb}_{\text{sommets}} > \text{Sb}_{\text{pente}} > \text{Sb}_{\text{points de référence 1}}$

En effet, pour la sous zone 5 (talweg), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en Sb ($210 \pm 7.18 \mu\text{g.g}^{-1}$), et au niveau aérien ($151.3 \pm 12.98 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Et enfin, dans la sous zone 1 (point de référence 1), c'est au niveau des racines ($58.1 \pm 12.19 \mu\text{g.g}^{-1}$) qu'on a enregistré le taux le plus faible, et une valeur de $28.5 \pm 21 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la partie aérienne (figure 43 a).

b. *S.atropurpurea*

Les teneurs moyennes en Sb obtenues pour *S.atropurpurea* varient considérablement non seulement d'une sous zone étudiée à une autre, mais aussi d'une partie de la plante à une autre. Ainsi, les valeurs obtenues quant au dosage de cet élément dans les parties racinaires sont plus au moins importantes par rapport aux teneurs trouvées dans les parties aériennes, et ce, dans presque toutes les sous zones sauf pour la sous zone 6 (dépression).

En effet, pour la sous zone 3 (sommets), c'est au niveau des racines que l'on a enregistré les taux les plus élevés en Sb ($132.12 \pm 60.78 \mu\text{g.g}^{-1}$), et au niveau aérien ($56.03 \pm 18.18 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Cependant, on a enregistré un minimum dans la partie racinaire au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) avec une valeur de $75.25 \pm 15.32 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $41.16 \pm 15.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour sa partie aérienne.

Et enfin, dans la sous zone 6 (Dépression), c'est au niveau de la partie aérienne ($102.93 \pm 5.94 \mu\text{g.g}^{-1}$) qu'on a enregistré les teneurs les plus élevées, suivie de la partie racinaire que avec une valeur de l'ordre de ($108.36 \pm 63.16 \mu\text{g.g}^{-1}$) (figure 43 b).

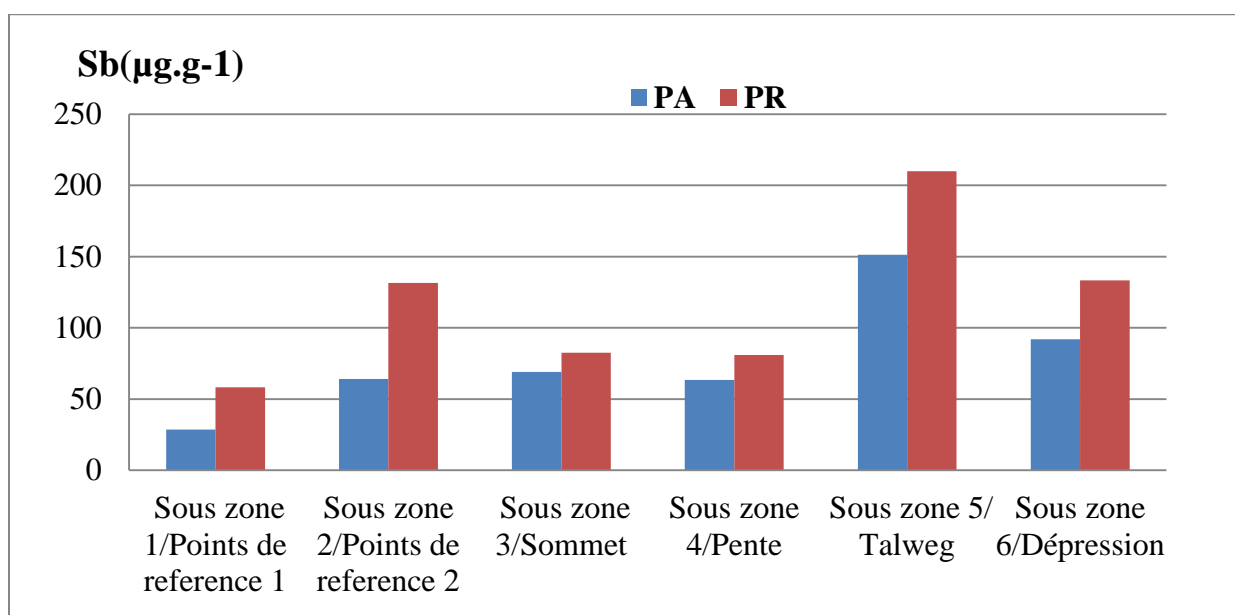


Figure 43 a: Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.chamaecyparissus*

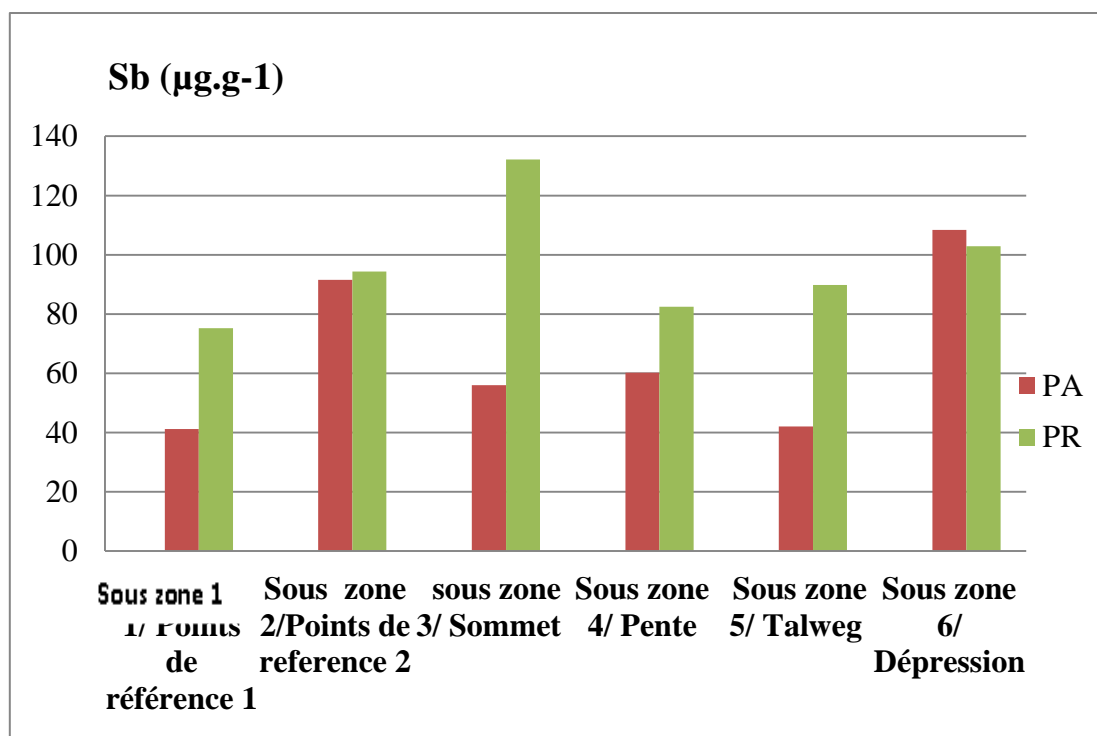


Figure 43b: Teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les différentes parties de *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2. Effet espèce

Les résultats détaillés des teneurs en ETMs chez les deux plantes et dans leurs différentes parties (aériennes et souterraines) sont portés dans le tableau 11. Pour les six ETMs étudiés, L'analyse de la variance ne fait apparaitre aucune différence significative entre les teneurs en ETMs des parties souterraines ainsi que dans les parties aériennes des deux espèces.

III.1.1.3.3.2.1. Cadmium

L'analyse de la figure 44 a, montre qu'*S.chamaycyparissus* présente une concentration du Cd, supérieure à celle de *S.atropurpurea* dans ses parties aériennes, et que les teneurs dans les différentes sous zones sont plus au moins proches, à l'exception de la sous zone 4 (pente) où La concentration de cet élément dans la *S.chamaycyparissus* est de l'ordre de $3.29 \pm 0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$, contre $0.07 \pm 1 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la *S.atropurpurea* (multipliée par 47).

Alors que la *S.atropurpurea* présente des concentrations légèrement supérieures de Cd dans les parties racinaires à celles de *S.chamaecyparissus* dans les différentes sous zones, mais la sous zone 3 (sommet) marque une nette différence entre les teneurs en cet élément avec $3.52\pm 45.04\mu\text{g.g}^{-1}$ pour la *S.atropurpurea* et $2.18\pm 2.01\mu\text{g.g}^{-1}$ pour la 2eme plante (figure 44 b).

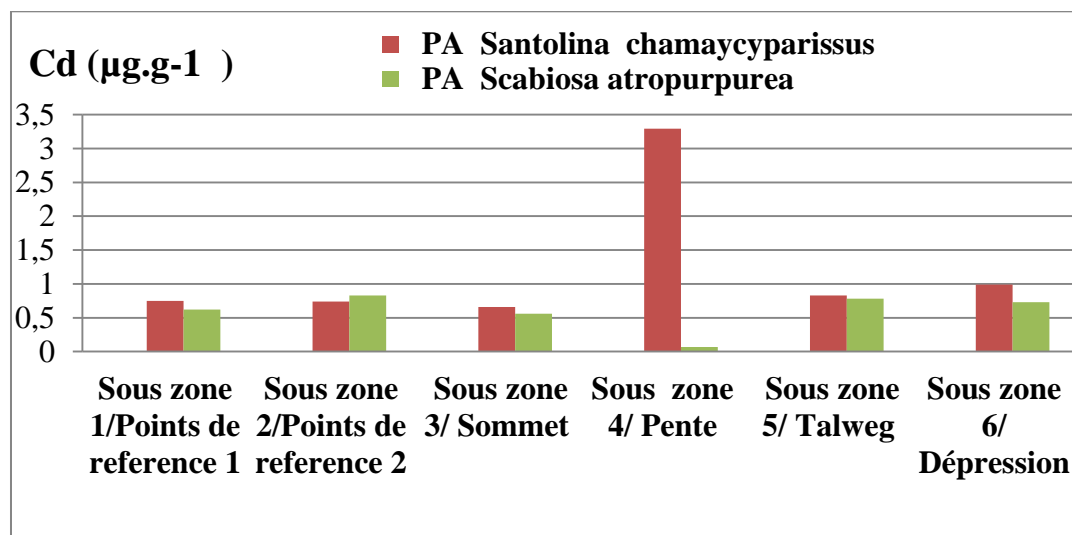


Figure 44 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

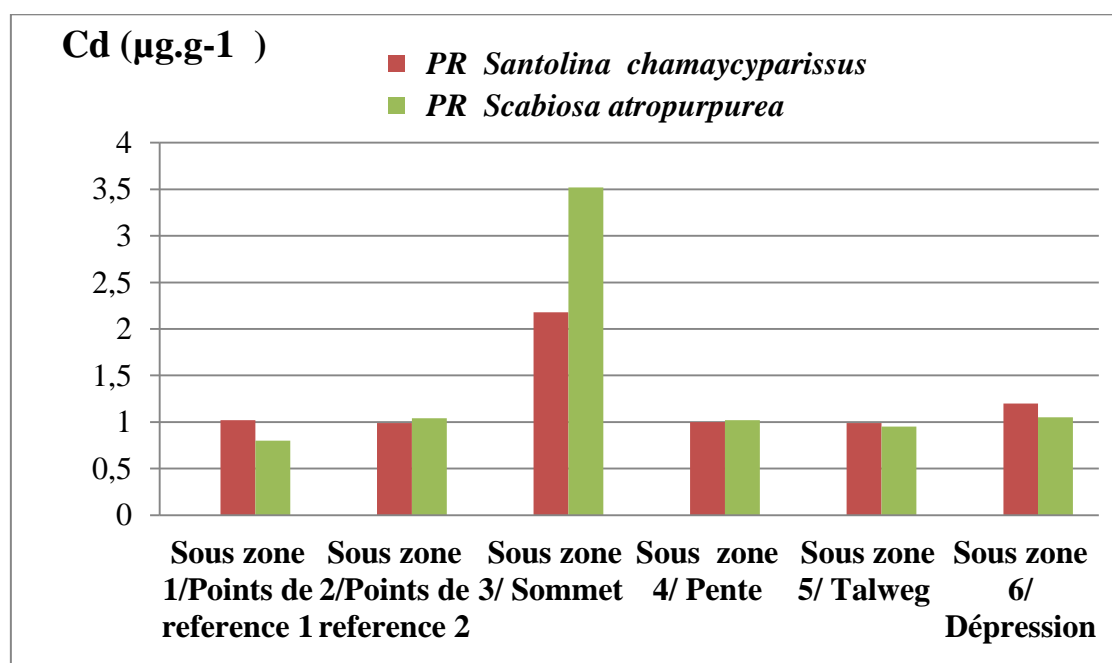


Figure 44 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2.2. Plomb

Les teneurs en Pb des parties aériennes des deux plantes varient légèrement en fonction des sous zones. Elles sont plus élevées chez *S.chamaycyparissus* que chez *S.atropurprea* au niveau de toutes les sous zones, à l'exception de la sous zone 5 (talweg) où on a enregistré une teneur plus élevée chez *S.atropurprea* que chez *S.chamaycyparissus*.

Les teneurs les plus élevées en Pb dans la partie aérienne chez la *S.chamaycyparissus* ont été enregistrées au niveau de la sous zone 4 (pente), avec une moyenne de l'ordre de $44.21 \pm 11.2 \mu\text{g.g}^{-1}$, contre une teneur moyenne de $29,07 \pm 7.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ chez la 2eme plante (figure 45 a).

De même que pour les parties aériennes, une légère différence apparait entre les teneurs en Pb des parties souterraines des deux espèces. Cependant, les teneurs en Pb obtenues dans la partie racinaire chez la plante *S.chamaycyparissus* atteint un maximum de $62.46 \pm 12.77 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 1 (point de référence 1) (figure 45 b).

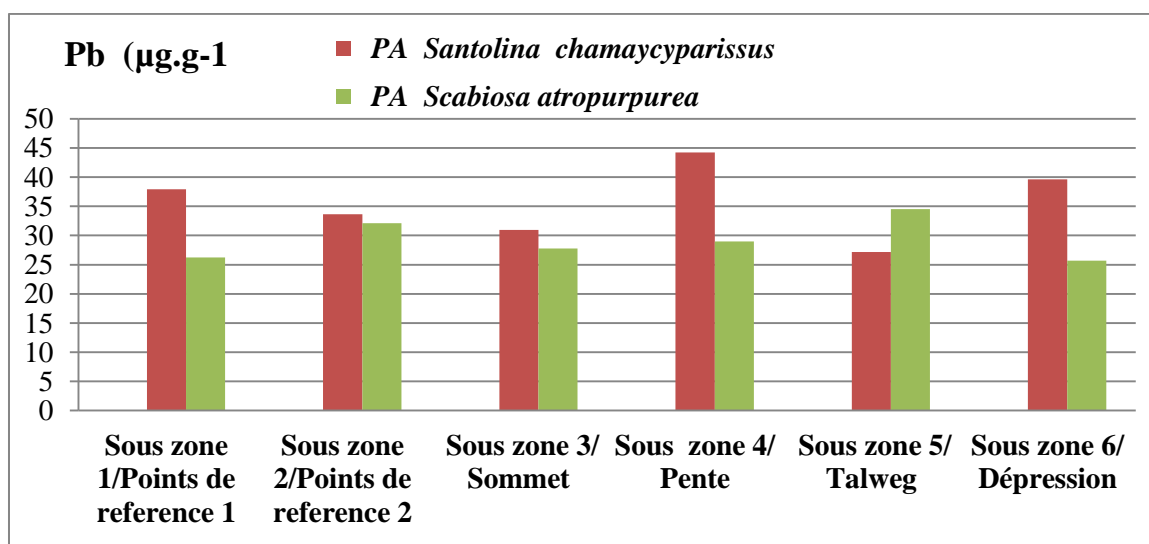


Figure 45 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

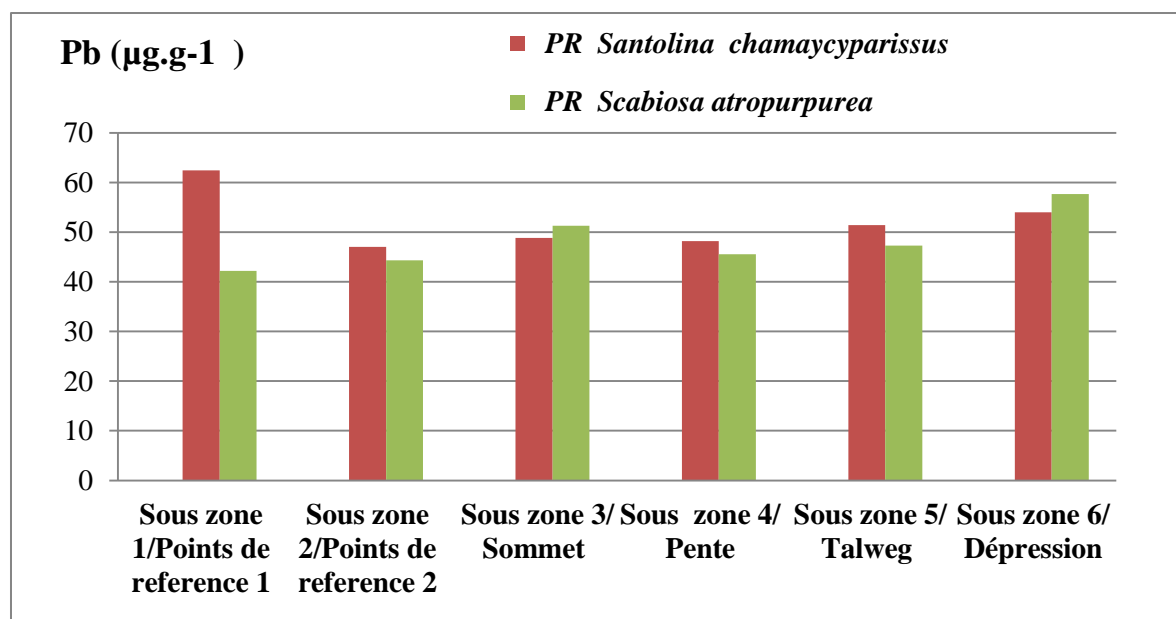


Figure 45 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2.3. Zinc

Comme pour le plomb, il apparaît également que *S.chamaecyparissus* présente toujours les valeurs les plus élevées en Zn dans la partie aérienne et racinaire que celles de *S.atropurpurea*. Les concentrations en Zn des parties aériennes et souterraines des deux plantes varient également en fonction des sous zones.

Dans la partie aérienne, le maximum atteint pour la *S.chamaecyparissus* est de $52.7 \pm 18.99 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 3 (sommets) contre $45.12 \pm 12.24 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la *S.atropurpurea* pour la même sous zone (figure 46 a).

En effet, pour la partie racinaire, la *S.chamaecyparissus* présente une valeur maximale de $65.8 \pm 11.02 \mu\text{g.g}^{-1}$ au niveau de la sous zone 6 (talweg), par contre la valeur maximale atteinte par *S.atropurpurea*, est de l'ordre de $58.88 \pm 28.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ au niveau de la sous zone 4 (pente). Au niveau de toutes les sous zones, les teneurs en Zn sont plus élevées pour la *S.chamaecyparissus* que pour *S.atropurpurea*, à l'exception de la sous zone 3 (sommets) où cette dernière accumule plus le Zn que *S.chamaecyparissus* (figure 46 b).

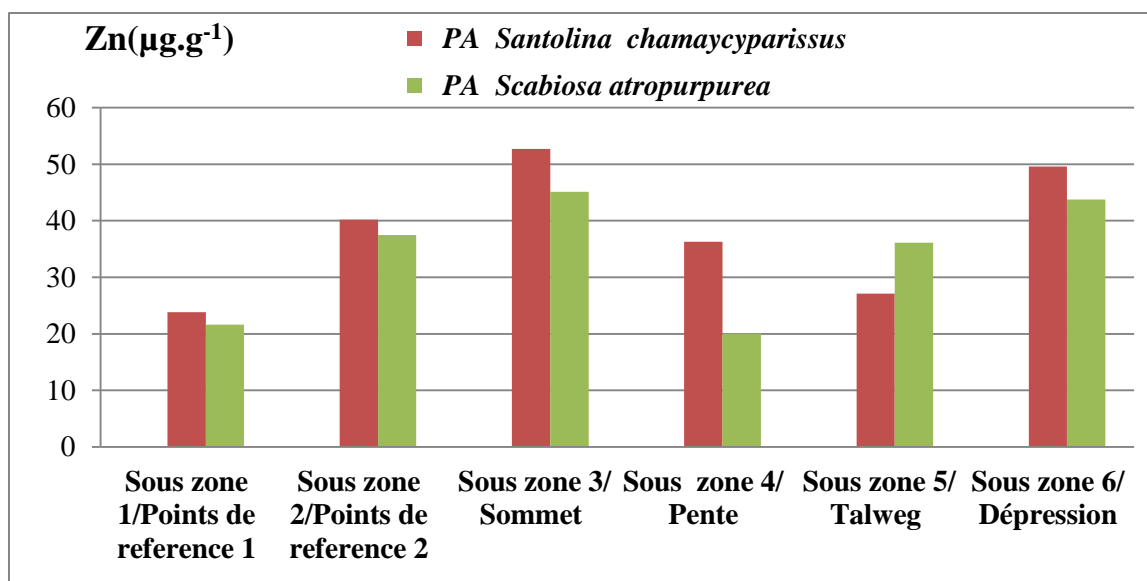


Figure 46 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.artropurpurea*

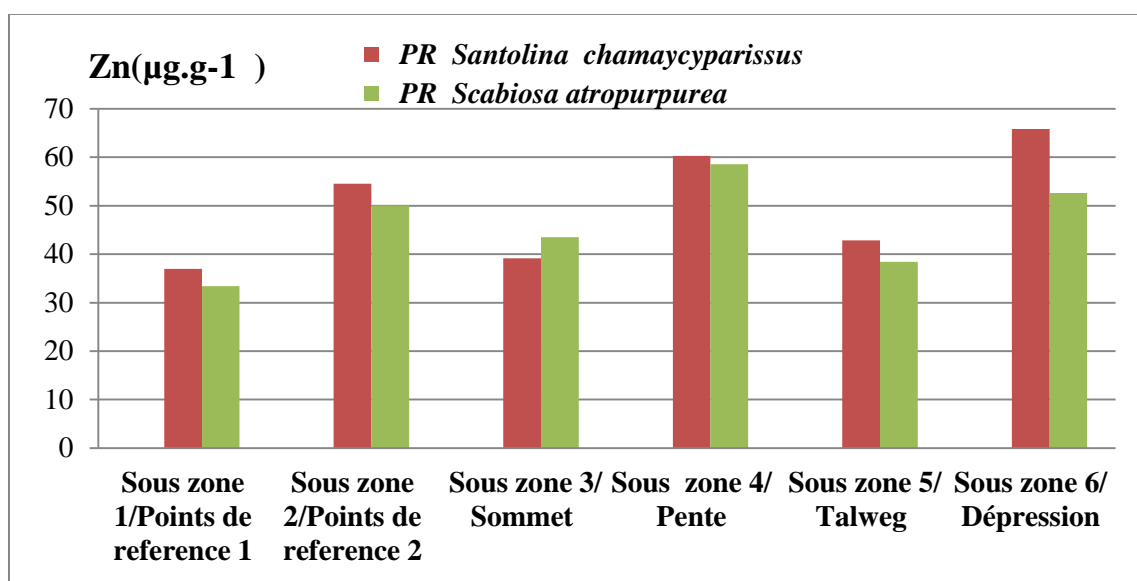


Figure 46 b: Comparaison entre les teneurs moyennes en Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2.4. Chrome

Les valeurs moyennes du Cr dans la partie aérienne d' *S.chamaecyparissus* sont plus élevées que celles de *S.atropurpurea* pour toutes les sous zones, à l'exception de la sous zone 5 (talweg), où on a enregistré la teneur la plus élevée par cette dernière, avec une moyenne de l'ordre de $37.72 \pm 6.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Par ailleurs, les teneurs les plus élevées en Cr présentes dans la partie aérienne chez la *S.atropurpurea* ont été enregistrées au niveau de la sous zone 6 (dépression) avec une teneur de $27.71\pm 15.22 \mu\text{g.g}^{-1}$ (figure 47 a).

Les teneurs en Cr des parties souterraines des deux plantes varient en fonction des sous zones. Elles sont plus élevées chez *S.chamaecyparissus* que chez la *S.atropurpurea* au niveau des sous zones (2, 5 et 6) avec une teneur maximale atteignant les $49.52\pm 5.86 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 5 (talweg), tandis que la *S.atropurpurea* présente des concentrations supérieures à celles de *S.chamaecyparissus* au niveau des sous zones (1, 3 et 4) avec une teneur maximale de l'ordre de $43.85\pm 11.63 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la sous zone 4 (pente) (figure 47 b).

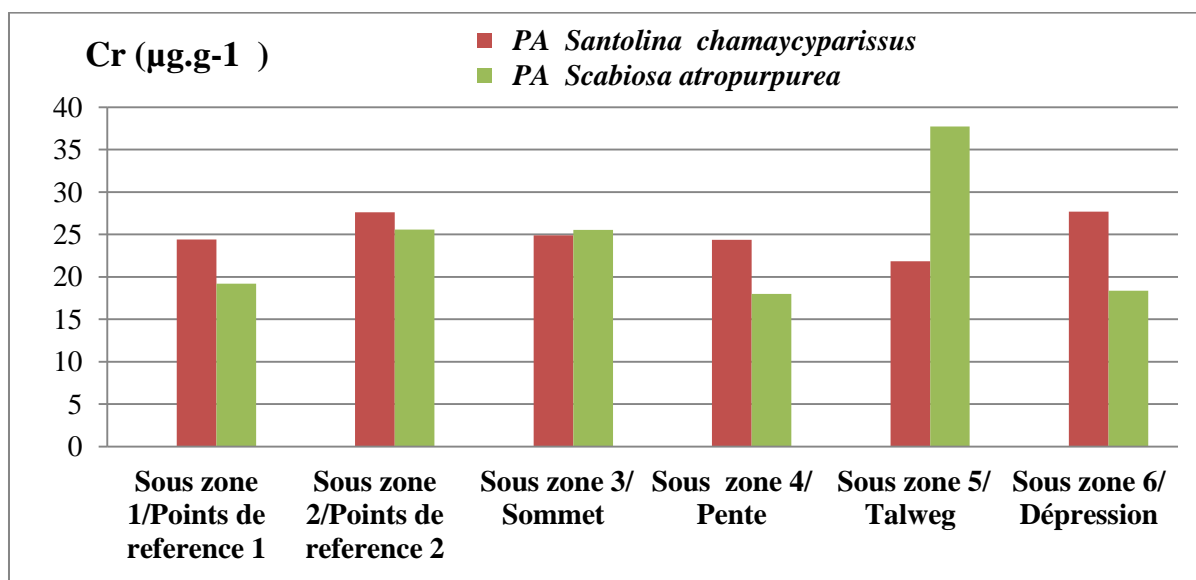


Figure 47 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

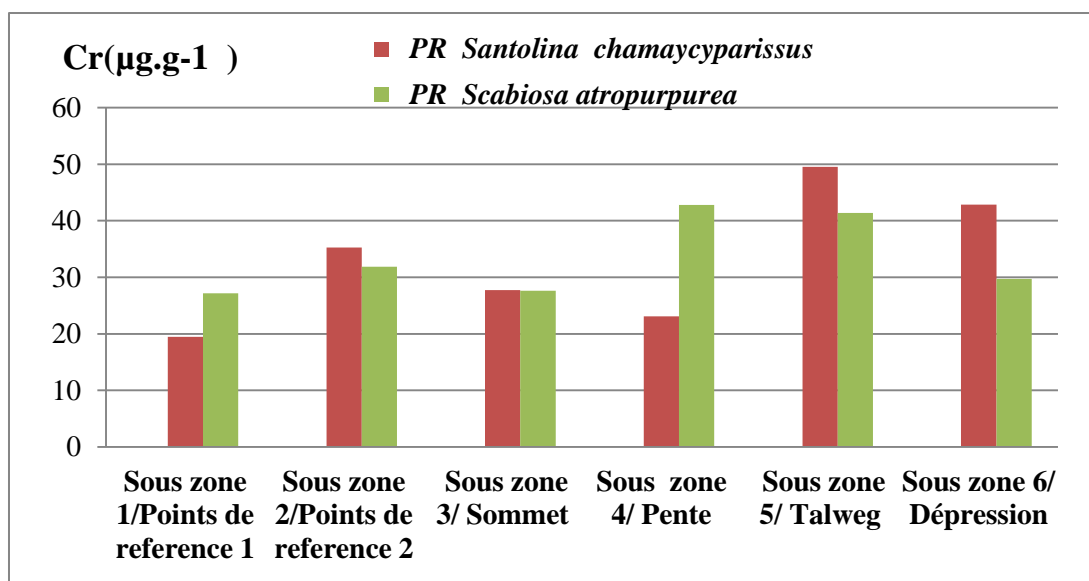


Figure 47 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2.5. Arsenic

A l'inverse de ce qui était apparu dans le cas du Cr, *S.chamaecyparissus* présente des valeurs plus élevées en As que *S.atropurpurea*, mais seulement dans les sous zones 5 (talweg) et 2 (point de référence 2) pour la partie aérienne, avec un maximum enregistré de l'ordre de $128.1 \pm 8.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $67,43 \pm 14.61 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement. Alors que *S.atropurpurea* présente des concentrations supérieures à celles de *S.chamaecyparissus* pour le reste des sous zones (figure 48 a). Les teneurs en As des parties souterraines de la *S.chamaecyparissus* varient en fonction des sous zones. Elles sont plus élevées chez cette dernière que chez *S.atropurpurea* pour toutes les sous zones à l'exception de la sous zone 3 (sommet), En effet, le maximum atteint pour la *S.chamaecyparissus* est de $180,54 \pm 24,32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alors qu'il n'est que de $80,83 \pm 16.78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la deuxième espèce (Figure 48 b).

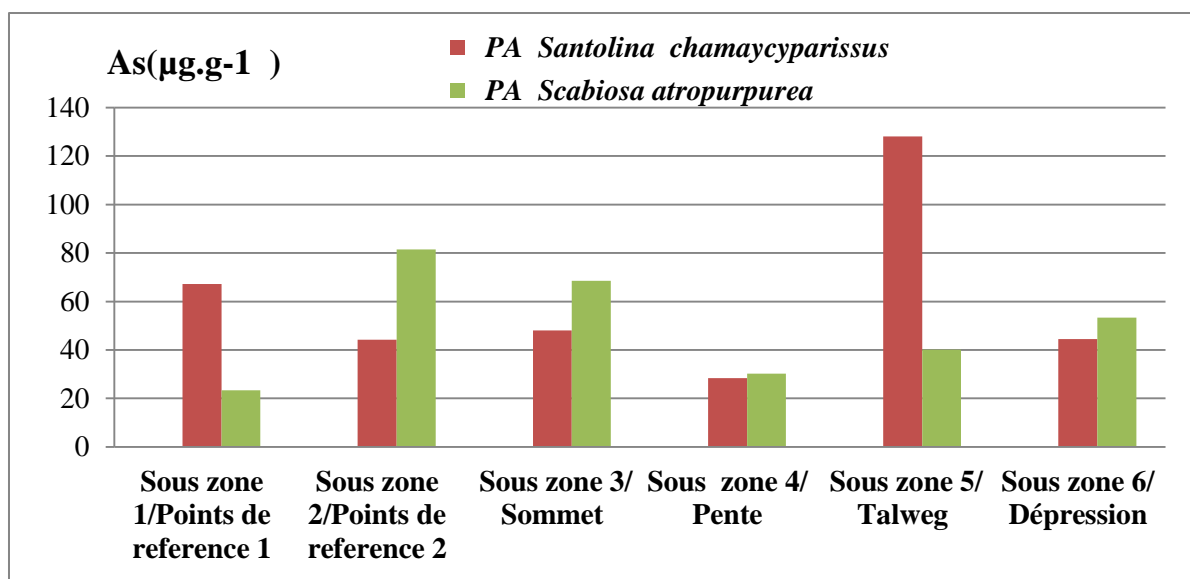


Figure 48 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

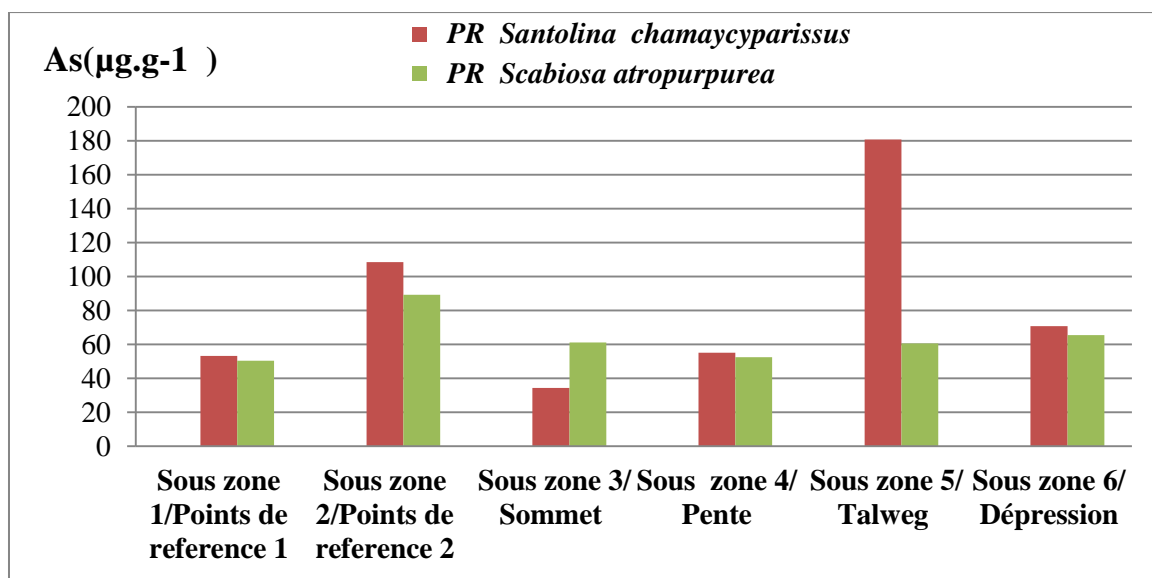


Figure 48 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.3.2.6. Antimoine

L'analyse de la figure 49 a montré que les teneurs en Sb dans les différentes sous zones pour la partie aérienne, sont plus au moins proches pour les deux plantes à l'exception

de la sous zone 5 (talweg) où la concentration de cet élément dans la *S.chamaecyparissus* est de l'ordre $151.3 \pm 12.98 \mu\text{g.g}^{-1}$, contre $41.16 \pm 15.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la *S.atropurpurea*.

De même la *S.atropurpurea*. présente des concentrations en Sb dans les parties racinaires très similaires à celles de *S.chamaecyparissus* dans les différentes sous zones, à l'exception de la sous zone 5 (talweg) où on a enregistré la teneur la plus élevée ($209,93 \pm 49,62 \mu\text{g.g}^{-1}$) pour la *S.chamaecyparissus* (figure 49 b).

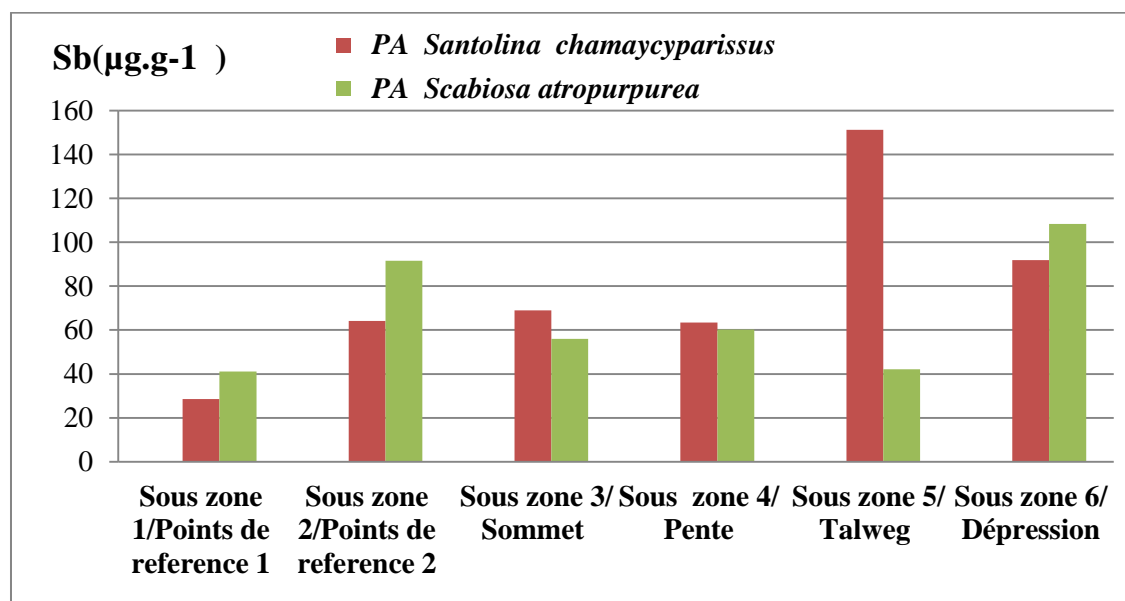


Figure 49 a : Comparaison entre les teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties aériennes de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

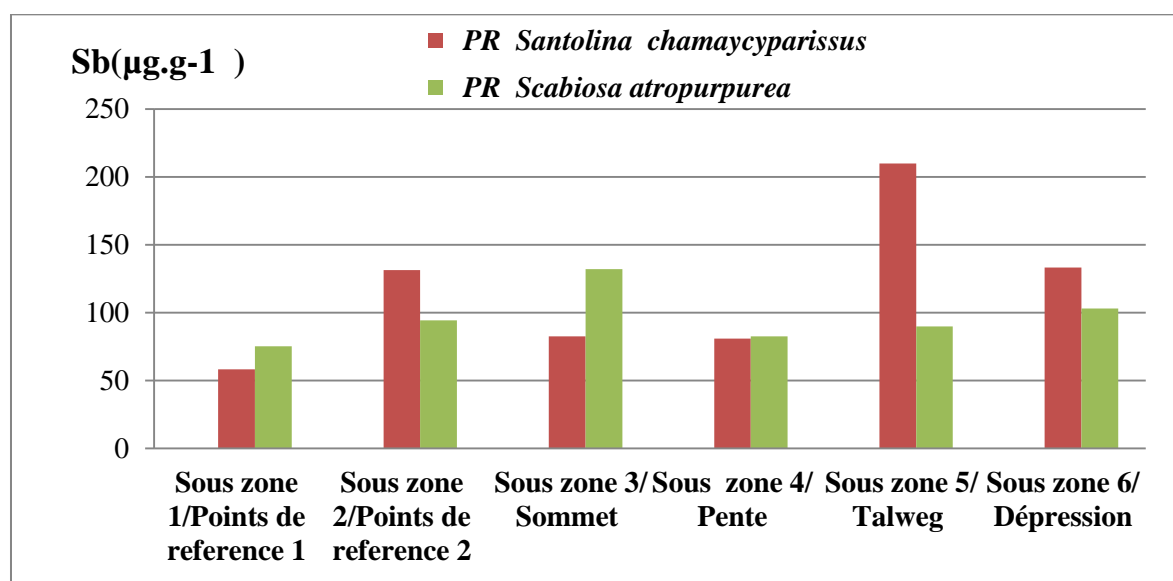


Figure 49 b : Comparaison entre les teneurs moyennes en Sb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en fonction des différentes sous zones dans les parties racinaires de *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea*

III.1.1.3.4.. Indices de contamination ou d'accumulation

Pour évaluer le degré d'accumulation des métaux lourds au niveau des plantes ainsi que leur mode de tolérance, deux rapports ont été calculés, à savoir :

- un rapport d'accumulation (RA) (Cottenie et al., 1979) ;
- Le rapport de translocation (RT) des différents ETM vers les parties aériennes chez les deux espèces étudiées, proposé par Conesa et al (2011) ;

a. Rapport d'accumulation (RA)

Le degré d'accumulation, désigné RA, a été calculé pour mieux interpréter les résultats obtenus jusque-là. En effet, ce facteur aide à évaluer l'efficacité des plantes à accumuler les ETM, et leur capacité à les transporter des racines vers les parties aériennes, et, par conséquent, d'identifier la pertinence des plantes pour la phytoextraction et la phytostabilisation des différents ETM (Marchiol et al. 2004).

Il est calculé selon la formule suivante (Cottenie et al., 1979) :

RA= concentration du métal dans la plante/ concentration du métal dans le sol.

Plus ce rapport est élevé, plus l'accumulation des métaux lourds est importante. Le RA est présenté pour l'ensemble des ETM dans les différentes sous zones dans le tableau 33 a et b pour la *S.chamaecyparissus* ainsi que pour la *S.atropurpurea*, nous remarquons que les RA diffèrent d'une sous zone investiguée à une autre et d'un métal à un autre.

En effet, les RA sont plus élevés pour la *S.atropurpurea* que pour la *S.chamaecyparissus*. Ils varient, pour la première plante de 0,01 à 16,26 et pour la deuxième plante, ils passent d'un minimum de 0,01 à un maximum de 5,5. Cependant la sous zone 1 (point de référence 1) présente le RA le plus important pour *S.chamaecyparissus*, par contre c'est au niveau de la sous zone 3 (sommet) qu'on a enregistré le RA le plus important pour la *S.atropurpurea*.

Par ailleurs, la représentation cartographique de cet indice (figure 50 et 51), nous a permis de mieux visualiser son intensité en fonction des sous zones investiguées. Ainsi, il en ressort que c'est toujours la sous zone 1 (Point de référence 1) et la sous zone 2 (Point de référence 2) présentent les RA les plus élevés, par contre la sous zone 4 et la sous zone 6 (Dépression) présentent les RA les moins élevés et ceci pour les deux plantes.

Les séquences enregistrées sont les suivantes pour *S.chamaecyparissus* :

- Sous zone 1 (Point de référence 1) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Zn} > RA_{Cr} > RA_{As} > RA_{Sb}$
- Sous zone 2 (Point de référence 2) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{As} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{Sb}$
- Sous zone 3 (Sommet) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{Sb} > RA_{As}$
- Sous zone 4 (Pente) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Zn} > RA_{Cr} > RA_{As} > RA_{Sb}$
- Sous zone 5 (Talweg) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{As} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{Sb}$
- Sous zone 6 (Dépression) : $RA_{Cd} > RA_{Zn} > RA_{Cr} > RA_{Pb} > RA_{As} > RA_{Sb}$

Et pour la *S.atropurpurea*, les séquences enregistrées sont les suivantes :

- Sous zone 1 (Point de référence 1) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Zn} > RA_{Cr} > RA_{As} > RA_{Sb}$
- Sous zone 2 (Point de référence 2) : $RA_{Cd} > RA_{As} > RA_{Pb} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{Sb}$
- Sous zone 3 (Sommet) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{As} > RA_{Sb}$
- Sous zone 4 (Pente) : $RA_{Cd} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{As} > RA_{Pb} > RA_{Sb}$
- Sous zone 5 (Talweg) : $RA_{Cd} > RA_{Pb} > RA_{Cr} > RA_{Zn} > RA_{As} > RA_{Sb}$
- Sous zone 6 (Dépression) : $RA_{Cd} > RA_{Zn} > RA_{Cr} > RA_{Pb} > RA_{As} > RA_{Sb}$

Les tableaux (12 a et b) ainsi que les séquences ci-dessus montrent que le RA le plus élevé a été enregistré au niveau de toutes les sous zones pour le Cd des deux plantes, suivi par le Pb et le Zn, tandis que les plus petites concentrations étaient enregistrées pour le Sb et l'As.

Tableau 12 a : Rapports d'accumulation (RA) des différents ETM dans *S.chamaecyparissus*

Zones	RA Cr	RA As	RA Cd	RA Sb	RA Pb	RA Zn
Sous zone 1/ Point de référence 1	0,25	0,26	0,88	0,02	1,02	0,63
	0,45	0,14	5,50	0,39	1,14	0,66
	0,47	0,05	3,75	0,17	0,57	0,43
	0,19	0,29	3,13	0,04	0,42	0,30
Sous zone 2/Point de référence 2	0,21	0,01	4,56	0,03	2,08	0,54
	0,17	2,17	2,90	0,02	0,57	0,14
	0,39	0,05	0,15	0,01	0,16	0,07
	0,13	0,10	2,16	0,02	0,29	0,15
Sous zone 3/Sommet	0,15	0,02	3,86	0,05	0,72	0,20
	0,21	0,02	0,90	0,18	0,04	0,20
	0,39	0,06	4,74	0,06	0,26	0,13
	0,23	0,03	2,43	0,01	0,03	0,10
Sous zone 4/Pente	0,29	0,32	1,22	0,01	0,12	0,14
	0,35	0,07	3,63	0,06	1,14	0,82
	0,19	0,04	1,94	0,00	0,09	0,13
	0,37	0,28	3,23	0,08	0,24	0,15
Sous zone 5/Talweg	0,42	0,19	1,94	0,16	0,76	0,31
	0,21	0,46	4,17	0,22	0,46	0,23
	0,20	0,19	2,15	0,02	0,23	0,15
	0,23	0,25	2,49	0,09	0,26	0,24
Sous zone 6/Dépression	0,43	0,02	0,72	0,01	0,09	0,33
	0,30	0,13	3,72	0,01	0,04	0,37
	0,28	0,01	4,37	0,00	0,56	0,27
	0,16	0,02	0,46	0,00	0,04	0,31

Tableau 12 b : Rapports d'accumulation (RA) des différents ETM dans *S.atropurpurea*,

Zones	RA Cr	RA Cd	RA Pb	RA As	RA Sb	RA Zn
Sous zone 1/Point de référence 1	0,51	0,58	0,60	0,25	0,14	0,51
	0,20	7,73	0,94	0,22	0,16	0,71
	0,76	7,23	0,56	0,04	0,19	0,26
	0,17	3,02	0,23	0,12	0,07	0,32
Sous zone 2/point de référence 2	0,24	4,15	0,87	0,01	0,02	0,29
	0,23	2,41	0,25	2,77	0,02	0,10
	0,28	0,11	0,08	0,07	0,00	0,05
	0,15	2,36	0,34	0,09	0,08	0,26
Sous zone 3/Sommet	0,23	16,26	0,08	0,15	0,01	0,06
	0,29	4,32	0,91	0,02	0,06	0,22
	0,25	1,63	0,11	0,14	0,00	0,14
	0,20	3,54	0,31	0,08	0,01	0,19
Sous zone 4/Pente	0,16	2,86	0,19	0,44	0,03	0,25
	0,32	0,54	0,04	0,01	0,12	0,18
	0,22	4,17	0,21	0,03	0,12	0,24
	0,21	0,27	0,02	0,02	0,00	0,07
Sous zone 5/talweg	0,45	2,16	0,40	0,09	0,08	0,33
	0,25	3,44	0,48	0,14	0,08	0,22
	0,22	1,93	0,24	0,11	0,01	0,18
	0,23	2,32	0,26	0,08	0,05	0,21
Sous zone 6/Dépression	0,21	0,56	0,04	0,01	0,00	0,27
	0,25	3,17	0,05	0,14	0,01	0,33
	0,26	4,22	0,40	0,01	0,00	0,21
	0,12	0,31	0,04	0,02	0,00	0,26

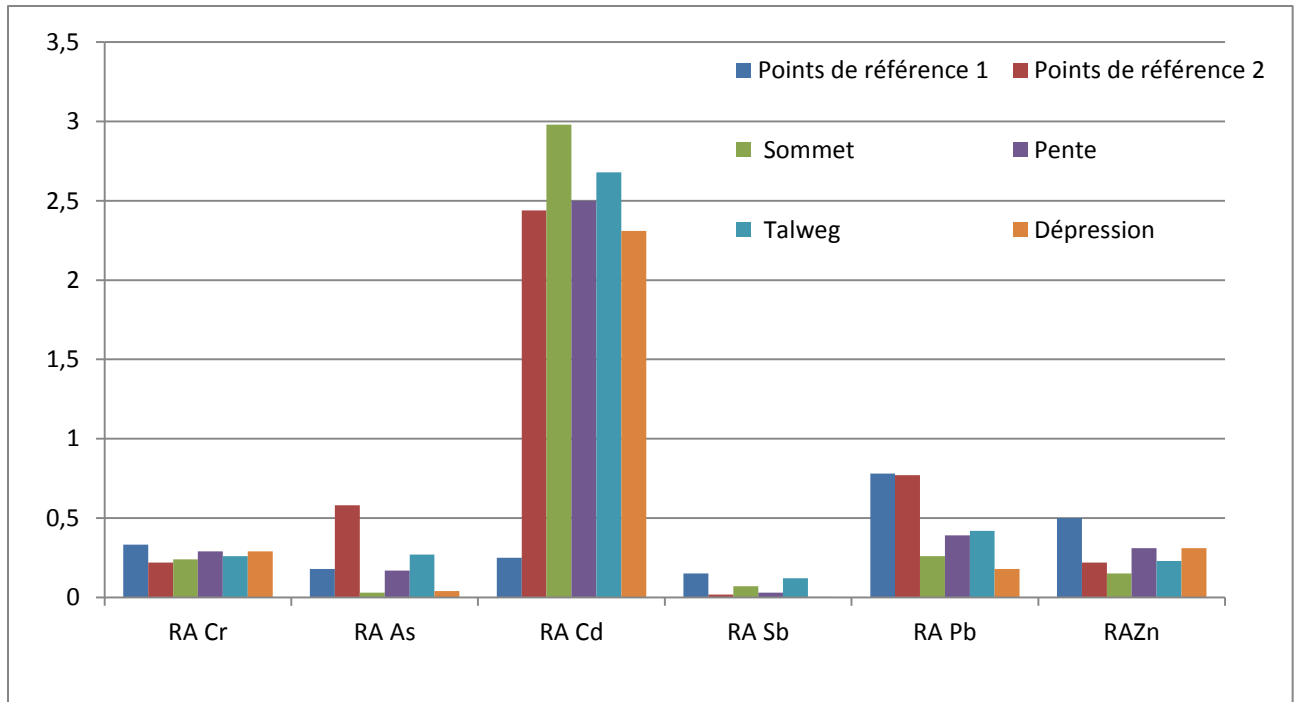


Figure 50 : Valeurs moyennes des RA des différentes sous zones chez *S.chamaecyparissus*

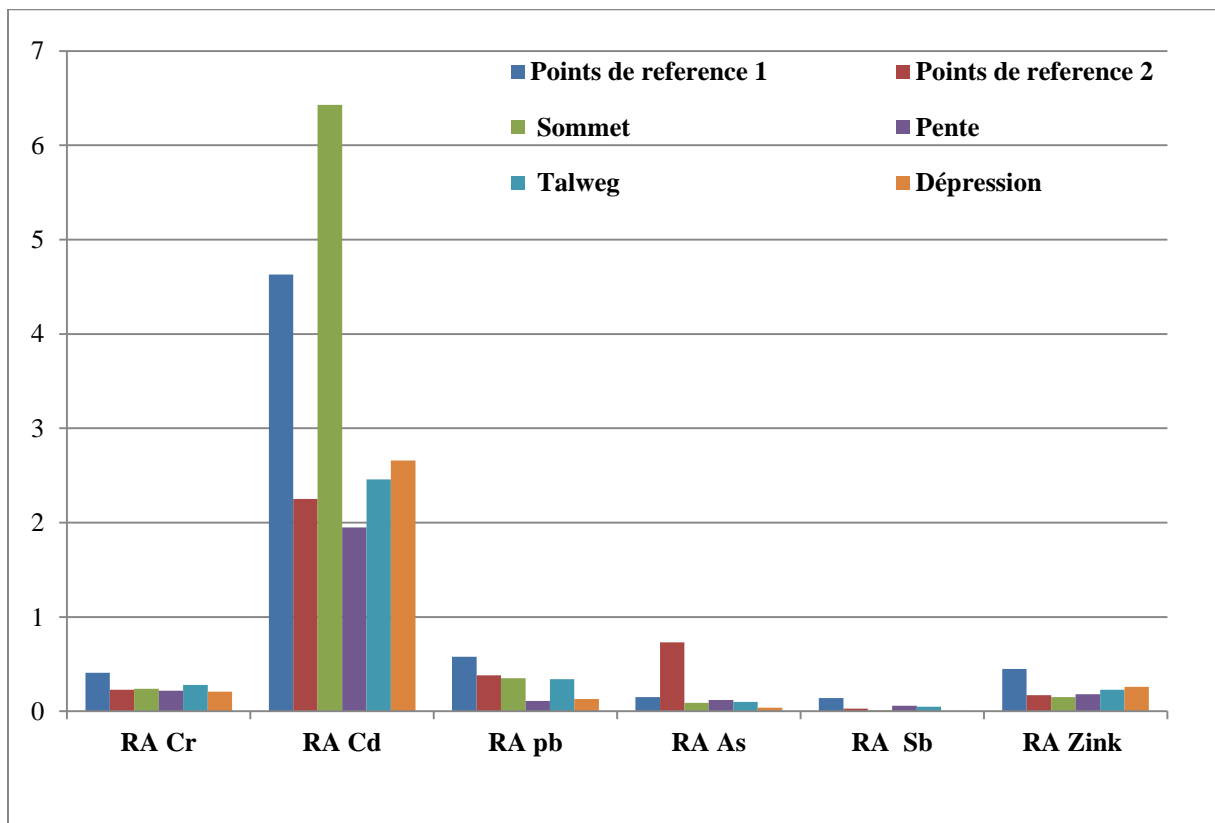


Figure 51 : Valeurs moyennes des RA des différentes sous zones chez *S.atropurpurea*

b. Rapport de translocation

◆ Rapport de translocation (RT) *S.chamaecyparissus*

Le rapport de translocation (RT) des différents ETM vers les parties aériennes chez les deux espèces étudiées, proposés par Conesa et al (2011), correspond au : $RT = \frac{\text{Concentration de l'élément de la partie aérienne}}{\text{Concentration de l'élément de la partie souterraine}}$. Ce rapport est d'autant plus grand, que la translocation de l'élément de la partie souterraine à la partie aérienne est importante. Les résultats obtenus quant au calcul de cet indice de translocation sont représentés dans la figure 52 a et b.

Tableau 13 a : Rapports de translocation des différents ETM dans *S.chamaecyparissus*

zone	metal	Moy PA	Moy PR	RT	Moyenne RT
Points de reference 1	Cr	24,42	19,49	1,25	0,85
Points de reference 2		27,63	35,26	0,78	
Sommet		24,91	27,72	0,90	
Pente		24,36	23,07	1,06	
Talweg		21,85	49,52	0,44	
Dépression		27,71	42,86	0,65	
Points de reference 1	As	67,24	53,28	1,26	0,82
Points de reference 2		44,25	108,46	0,41	
Sommet		48,02	34,3	1,40	
Pente		28,43	55,01	0,52	
Talweg		128,11	180,68	0,71	
Dépression		44,44	70,73	0,63	
Points de reference 1	Cd	0,75	1,02	0,74	1,12
Points de reference 2		0,74	0,99	0,75	
Sommet		0,66	2,18	0,30	
Pente		3,29	1	3,29	
Talweg		0,83	0,99	0,84	
Dépression		0,99	1,2	0,83	
Points de reference 1	Sb	28,5	58,14	0,49	0,66
Points de reference 2		64,125	131,45	0,49	
Sommet		68,95	82,49	0,84	
Pente		63,36	80,91	0,78	
Talweg		151,25	209,93	0,72	

Dépression		91,94	133,23	0,69	
Points de référence 1	Pb	37,94	62,46	0,61	0,68
Points de référence 2		33,67	47,04	0,72	
Sommet		30,97	48,86	0,63	
Pente		44,21	48,16	0,92	
Talweg		27,15	51,41	0,53	
Dépression		39,6	53,98	0,73	
Points de référence 1		Zn	23,85	36,98	
Points de référence 2	40,19		54,54	0,74	
Sommet	52,7		39,18	1,35	
Pente	36,27		60,29	0,60	
Talweg	27,11		42,86	0,63	
Dépression	49,59		65,81	0,75	

Tableau 13 b : Rapports de translocation des différents ETM dans *S.atropurpurea*

zone	métal	PA	PR	Rt	Moyenne RT
Sous zone 1/Points de référence 1	Cr	19,21	27,15	0,71	0,73
Sous zone 2/Points de référence 2		25,59	31,86	0,80	
Sous zone 3/Sommet		25,53	27,6	0,93	
Sous zone 4/Pente		18,01	42,81	0,42	
Sous zone 5/ Talweg		37,72	41,35	0,91	
Sous zone 6/ Dépression		18,39	29,7	0,62	
Sous zone 1/Points de référence 1	As	23,33	50,39	0,46	0,75
Sous zone 2/Points de référence 2		81,54	89,29	0,91	
Sous zone 3/Sommet		68,53	61,12	1,12	
Sous zone 4/Pente		30,23	52,44	0,58	
Sous zone 5/ Talweg		40,11	60,59	0,66	
Sous zone 6/ Dépression		53,36	65,43	0,82	
Sous zone 1/Points de référence 1	Cd	0,62	0,8	0,78	1,01
Sous zone 2/Points de référence 2		0,83	1,04	0,80	
Sous zone 3/Sommet		0,56	3,52	0,16	
Sous zone 4/Pente		2,89	1,02	2,83	
Sous zone 5/ Talweg		0,78	0,95	0,82	
Sous zone 6/ Dépression		0,73	1,05	0,70	
Sous zone 1/Points de référence 1	Sb	41,16	75,25	0,55	0,69

Sous zone 2/Points de référence 2		91,54	94,29	0,97	
Sous zone 3/Sommet		56,03	132,12	0,42	
Sous zone 4/Pente		60,23	82,44	0,73	
Sous zone 5/ Talweg		42,06	89,84	0,47	
Sous zone 6/ Dépression		108,36	102,93	1,05	
Sous zone 1/Points de référence 1	Pb	26,24	42,21	0,62	0,61
Sous zone 2/Points de référence 2		32,09	44,32	0,72	
Sous zone 3/Sommet		27,75	51,28	0,54	
Sous zone 4/Pente		28,99	45,53	0,64	
Sous zone 5/ Talweg		34,52	47,3	0,73	
Sous zone 6/ Dépression		25,7	57,67	0,45	
Sous zone 1/Points de référence 1	Zn	21,62	33,4	0,65	0,75
Sous zone 2/Points de référence 2		37,45	50,07	0,75	
Sous zone 3/Sommet		45,12	43,48	1,04	
Sous zone 4/Pente		20,01	58,55	0,34	
Sous zone 5/ Talweg		36,1	38,41	0,94	
Sous zone 6/ Dépression		43,73	52,6	0,83	

Selon le tableau 13 a et b, les différents RT des six ETM sont plus au moins proches pour la *S.chamaecyparissus* et la *S.atropurpurea* et présentent une légère supériorité pour la première plante. Ils sont respectivement de l'ordre de 0,85 et 0,73 pour le Cr, de 0,82 et 0,75 pour l'As, de 1,12 et 1,01 pour le Cd, de 0,66 et 0,69 pour le Sb, de 0,68 et 0,61 pour le Pb et de 0,78 et 0,75 pour le Zn. D'après nos résultats, la totalité des ETM analysés, présentent des RT inférieurs à 1 à l'exception du Cd, chez les deux plantes.

Cependant, les RT varient, pour la *S.chamaecyparissus* de 0,30 à 3,29. Pour la deuxième plante, ils passent d'un minimum de 0,42 à un maximum de 2,83.

Selon les figures 39 a et b, on observe des variations des rapports de translocations suivant les sous zones pour les deux espèces, cependant, la sous zone 4 (pente) présente le RT le plus important au niveau des deux plantes, tandis que c'est la sous zone 2 (Points de référence 2) qui présente les RA les moins élevés pour *S.chamaecyparissus* et c'est au niveau de la sous zone 3 (sommet) que les RT les moins élevés ont été enregistrés pour *S.atropurpurea*.

Les séquences enregistrées sont les suivantes pour *S.chamaecyparissus* :

- Sous zone 1 (Point de référence 1) : $Rt_{As} > Rt_{Cr} > Rt_{Cd} > Rt_{Sb} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb}$
- Sous zone 2 (Point de référence 2) : $Rt_{Cr} > Rt_{Cd} = Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb} > Rt_{As}$
- Sous zone 3 (Sommet) : $Rt_{As} > Rt_{Zn} > Rt_{Cr} > Rt_{Sb} > Rt_{Pb} > Rt_{Cd}$
- Sous zone 4 (Pente) : $Rt_{Cd} > Rt_{Cr} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb} > Rt_{Zn} > Rt_{As}$
- Sous zone 5 (Talweg) : $Rt_{Cd} > Rt_{Sb} > Rt_{As} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Cr}$
- Sous zone 6 (Dépression) : $Rt_{Cr} > Rt_{Cd} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb} > Rt_{As}$

Et pour la *S.atropurpurea*, les séquences enregistrées sont les suivantes :

- Sous zone 1 (Point de référence 1) : $Rt_{As} > Rt_{Cr} > Rt_{Cd} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb}$
- Sous zone 2 (Point de référence 2) : $Rt_{Cr} > Rt_{Cd} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb} > Rt_{As}$
- Sous zone 3 (Sommet) : $Rt_{As} > Rt_{Zn} > Rt_{Cr} > Rt_{Sb} > Rt_{Pb} > Rt_{Cd}$
- Sous zone 4 (Pente) : $Rt_{Cd} > Rt_{Cr} > Rt_{Pb} > Rt_{Zn} > Rt_{As}$
- Sous zone 5 (Talweg) : $Rt_{Cd} > Rt_{Sb} > Rt_{As} > Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Cr}$
- Sous zone 6 (Dépression) : $Rt_{Zn} > Rt_{Pb} > Rt_{Sb} > Rt_{Cd} = Rt_{As} > Rt_{Cr}$

Les séquences ci-dessus montrent que les RT les plus élevés ont été enregistrés majoritairement dans toutes les sous zones, et ceci pour le Cd et le Cr, au niveau des deux plantes, suivis par le Pb et le Zn, tandis que les plus petites concentrations étaient enregistrées pour le Sb et l'As.

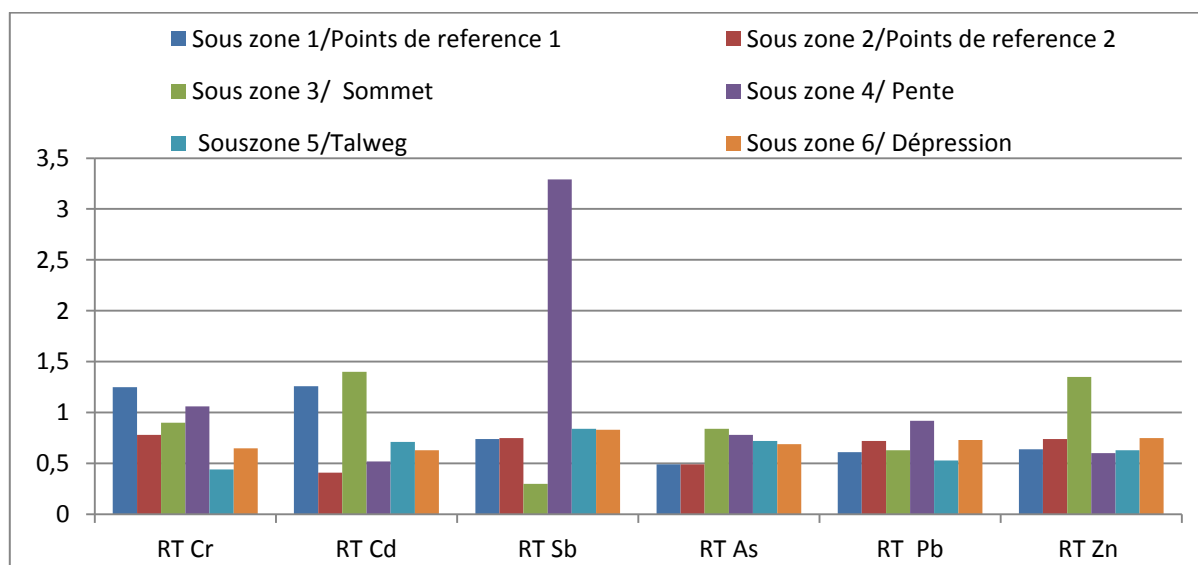


Figure 52 a : Valeurs moyennes des (RT) des différentes sous zones chez *S.chamaecyparissus*

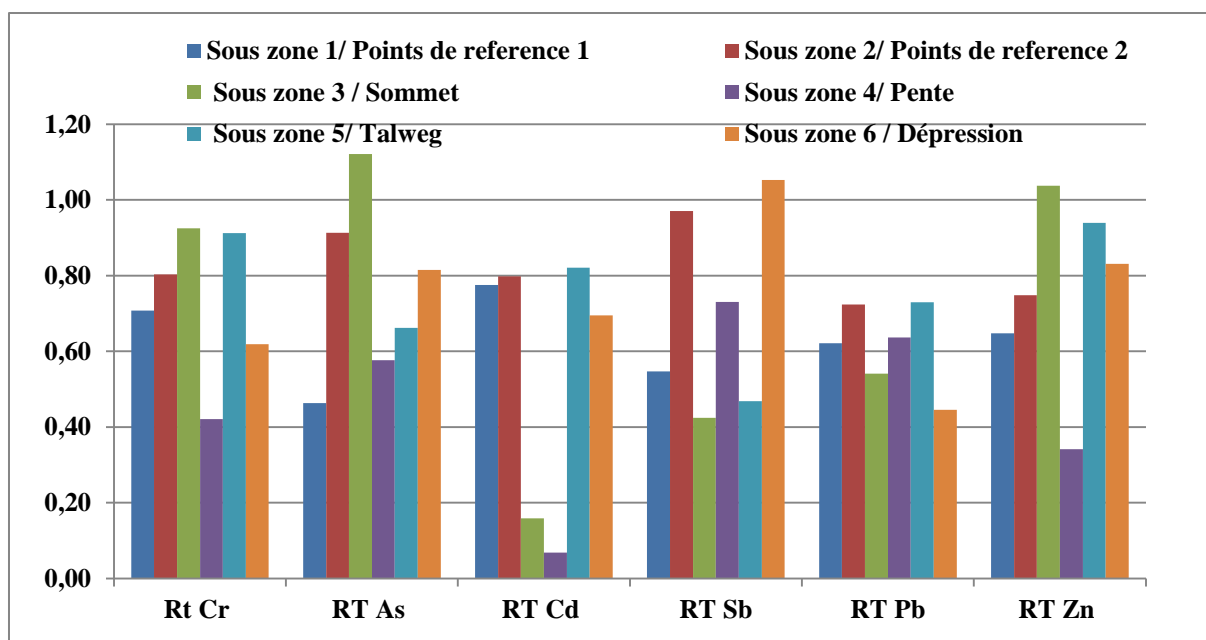


Figure 52 b : Valeurs moyennes des RT des différentes sous zones chez *S.atropurpurea*

III.1.1.3.5. Discussion des corrélations et des résultats relatifs aux ETM dans la végétation

La contamination métallique des sols, dans la région d'étude s'avère critique et pourra affecter les quantités des métaux lourds puisées à partir de ses sols par la végétation, et provoquer ainsi des toxicités. D'après Lee et al. (2001), les concentrations élevées des métaux lourds dans les sols influencent leur absorption par les plantes, et par conséquent, être toxique pour toute la chaîne alimentaire.

Les résultats des teneurs métalliques, des deux espèces, au niveau des deux parties aériennes et souterraines, et dans les différentes sous zones révèlent leurs présences, par le même ordre d'abondance suivant : $Sb > As > Zn > Pb > Cr > Cd$.

Nos résultats montrent que *S.Chamaycyparissus* présente une concentration en ETM, légèrement supérieure à celle de *S. atropurpurea L.*

Nos résultats montrent que les deux espèces ont tendance à accumuler tous les ETM dans leurs parties racinaires plus que dans leurs parties aériennes, et ceci, presque pour toutes les sous zones. Et c'est au niveau de la sous zone 6 (dépression), ainsi que la sous zone 3 (sommet) que les deux espèces absorbent le plus d'ETM, tandis qu'au niveau de la sous zone

2 (point de référence 2), les mêmes espèces enregistrent les plus faibles concentrations en ETM.

En se référant aux normes rapportées par Kabata-Pendias et Pendias (1992) et Reeves et Baker (2000), 100% des valeurs obtenues pour Sb, As, Cd et Cr se trouvent au dessus du seuil de contamination, aussi pour les mêmes éléments, 100% des teneurs se positionnent dans la gamme des concentrations tolérées, proposé par MATF(1998). Cependant, pour le Zn, les deux espèces présentent des teneurs moyennes inférieures aux normes proposées par les mêmes auteurs, donc, il n'y a pas de risque de contamination par le zinc via la végétation. En outre, une forte absorption du Cr par les plantes peut réduire la concentration de macronutriments majeurs tels que potassium, phosphore, fer, magnésium et zinc (Kabata- Pendias et Pendias, 2001). Ce qui explique les faibles concentrations en Zn chez les espèces au cours de cette étude. Certains ETM sont requis dans des quantités minimales et d'autres en concentrations plus élevées. Le problème apparaît lorsque des éléments non essentiels sont absorbés en grandes proportions ; ces métaux deviennent alors toxiques, car leur caractère stable les rend persistants et non dégradables (Srivastava et al. 2017). *Grosso modo*, les résultats moyens obtenus pour le Zn ne semblent pas présenter un danger de toxicité. Cependant, la présence par endroit, de teneurs élevées en Zn (les teneurs maximales), particulièrement les sous zones 1 (point de référence 1) et Sous zone6 (dépression), où l'on a enregistré des valeurs qui dépassent les valeurs seuils, (Reeves et Baker, 2000), et pourraient constituer une source de contamination par le Zn, pour les deux plantes.

Pour le Pb, nous constatons que 100% des teneurs dans les différentes parties et chez les deux espèces se positionnent dans la gamme des concentrations critiques (30- 300 mg/kg) proposées par Kabata-Pendias et Pendias (1992) tandis que 100% des valeurs obtenues dépassent les seuils de contamination proposés par Reeves et Baker (2000). De tels résultats sont similaires aux travaux réalisés au Maroc, dans plusieurs sites miniers proche de la ville de Midelt par Saidi (2015), qui a travaillé sur une espèce tolérante aux métaux lourds (*Vetiveria zizanioides*) où il a enregistré des teneurs en Pb de 55,75mg/kg et qui dépassent les seuils de contamination proposés par Reeves et Baker (2000).

Les teneurs totales en Sb dépassent de loin les teneurs trouvées habituellement au voisinage des sites miniers (700 µg g⁻¹) (Flynn *et al.*, 2003).

Par ailleurs, les teneurs moyennes en Sb et As des deux plantes étudiées au niveau des deux parties aériennes et souterraines sont largement supérieures aux valeurs de références limites dans lesquelles les effets de toxicité sont possibles (5 à 10 mg/kg pour le Sb, entre 0,02

à 7 mg/kg pour l'As, Kabata-Pendias, 1985 ; Levresse et al., 2012 ; Alloway and Alloway., 1995). Des résultats similaires ont également été obtenus dans l'étude de Bentellis (2014) menée dans le même site d'étude qu'on a prospecté sur *Hedysarum pallidum* et *Lygeum spartum* L, elle a enregistré des teneurs qui sont de l'ordre de 32,52µg/g pour l'As et 160,97µg/g pour le Sb chez *Hedysarum pallidum* et 47,56 µg/g pour l'As et 47,57 µg/g pour le Sb chez *Lygeum spartum* L et qui dépassent largement les seuils de toxicité.

Aussi, les teneurs en Sb trouvés dans les deux espèces sont nettement supérieures à celles trouvés par Rached–Mosbah *et al.* (1992), qui ont réalisé des analyses chimiques, lors d'une précédente étude au niveau de la mine de Ain Babouche chez *H. pallidum* et *L. spartum* (respectivement 17.5 et 53 µg g⁻¹). Les concentrations de Sb dans les deux plantes ont été multipliées par un facteur de l'ordre de 11 et 3,64 respectivement pour la *S. Chamaycyparissus* et respectivement de l'ordre de 8 et 2,66 pour la *S. atropurpurea* L.

Deux corrélations significatives ont été découvertes entre les teneurs en Pb de la *S. atropurpurea* L. et les teneurs en Pb dans le sol ($r=0,655$ $p=0,05$) et entre les teneurs en Pb de la *S. atropurpurea* L. et les teneurs en Pb de la *S. Chamaycyparissus* ($r=0,593$ $p < 0,05$). Ces corrélations sont approuvées par les travaux de Kabata-Pendias et Pendias (1992) qui ont également rapporté une relation linéaire entre la concentration en Pb dans le sol et la concentration dans la plante. De tels résultats sont similaires à ceux de Ratcliffe et Beeby (1984) et de Panayotova (2000) qui ont montré que les teneurs en plomb des parties supérieures des végétaux diminuent avec l'augmentation des teneurs en Pb du sol. Le plomb est un métal à très faible mobilité ; l'essentiel de sa portion est retenue dans le sol au niveau de la racine (Oropeza-Garcia et al. 2014). Une fois transporté dans la plante, il peut endommager les membranes, les enzymes et divers composants protéiques. De petites proportions de Pb peuvent inhiber la respiration et la photosynthèse en raison de la perturbation de la réaction en chaîne par transfert d'électrons (Doğanlar et Atmaca, 2011).

Fait et al. (2018), dans leur étude visant à caractériser les teneurs en ETM (Cr, Pb, Cu...) dans 14 espèces végétales ce-ci dans le but d'identifier les plantes pouvant être utilisées à des fins de phytoremédiation des sols pollués au Maroc. Ils ont trouvé que les concentrations au niveau des racines, sont supérieures à celles trouvées au niveau aérien. Ces résultats concordent avec ceux trouvés au cours de cette étude.

Les résultats auxquels ont abouti les recherche de Bentellis et al. (2014) sont similaires aux nôtres, elle a signalé une accumulation plus importante au niveau des racines chez *L.*

spartum et *H. Pallidum* respectivement de l'ordre de 43,47 et 89,33 $\mu\text{g/g}$ pour le Sb et de 43,45 et 21,77 $\mu\text{g/g}$ pour l'As. Tandis que, les résultats obtenus par Rached-Mosbah *et al.*(1992) au niveau de la même mine ont montré que *H. pallidum* accumulait le Sb alors que *L. spartum* l'excluait.

Pour les mêmes deux métalloïdes, plusieurs auteurs qui travaillent dans des régions minières, comme Chatain (2004) et Bentellis *et al.* (2014), ont remarqué que certains végétaux ont non seulement accumulé des niveaux élevés de ces deux métalloïdes dans leurs racines, mais aussi qu'elles ont restreint leurs translocations vers les parties aériennes. Et ils ont conclu que ces espèces ont une bonne capacité d'accumulation du Sb et l'As, et qu'elles peuvent être utilisées dans la phytostabilisation de ces éléments. Les résultats obtenus lors de cette étude sont comparables à tous les travaux précédents.

La répartition de Sb, As, Cr et Zn à l'intérieur des deux plantes montre que la majorité de ces éléments se trouvent piégés dans les racines. Nos résultats concernant les pourcentages d'accumulation au niveau racinaire qui varient entre 54% et 60% pour les deux plantes, sont en accord avec les travaux de Sbartai *et al.*, (2012) qui ont trouvé des pourcentages d'accumulation au niveau racinaire qui dépassent les 70% pour le Zn et 62% pour le Cr, et aussi s'accorde avec les travaux de Zoghlami *et al.*,(2006) et Young *et al.*,(2009).

L'ensemble de ces constatations permet de confirmer l'hypothèse, selon laquelle les racines de quelques plantes peuvent être considérées comme des organes puits, piégeant et s'interposant au transfert des différents éléments métalliques vers les parties aériennes, lieux de divers processus physiologiques vitaux (Zoghlami *et al.*,2006 ; Djebali *et al.*,2002 ; Jarvis *et al.*,1976 ; . Dong *et al.*, 2006).

Les résultats d'accumulation du Sb et As, ainsi que leur transfert vers les parties aériennes, indiquent que les deux plantes les tolèrent. Par le biais des membranes cellulaires, l'As est transféré du sol vers les plantes, par les mêmes transporteurs que ceux du phosphate (Asher and Reay, 1979). Une forte compétition s'établit entre le phosphate et l'As, ce qui traduit sa faible accumulation par rapport à l'antimoine. Et qui explique les deux corrélations significatives et positives entre le Sb de la *S. atropurpurea L.* et l'As de la *S. atropurpurea L.* et entre le Sb de la *S. Chamaycyparissus* et le Sb du sol. ($r=0,701$, $p=0,05$) ($r=0,599$, $p=0,05$) respectivement.

Selon Kabata-Pendias et Pendias (2001), le végétal présente différents comportements par rapport aux teneurs du sol, d'une part, il peut prélever proportionnellement les métaux lourds présents

dans le sol, d'autre part il peut contrôler leur non-absorption au niveau de la racine, comme il peut activer les mécanismes d'absorption. Et par la suite, développé des stratégies de défense cellulaire contre la phytotoxicité des métaux lourds, qui permet de tolérer de grandes quantités des ETM dans leurs tissus.

Il apparait ainsi que les concentrations les plus élevées en Cd ont été enregistrées dans la partie aérienne à l'inverse du reste des métaux analysés. Hart et al. (2002) ont attribués la forte concentration du Cd au niveau de la partie supérieure à la compétition qui existe au niveau du plasmalemme entre le transport du Zn et du Cd, parce que ces deux derniers vont disputer les mêmes transporteurs. Aussi le Cd chez la *S.Chamaycyparissus* montre une corrélation positive et significative avec le Zn pour la même espèce ($r=0.658$ $p=0,05$). Cette interaction est couramment observée et toutes ces conclusions nous mènent au fait que le Zn réduit l'absorption du Cd par le système racinaire (Kabata-Pendias, 2011).

Les deux plantes ont tendance à accumuler et à supporter des concentrations élevées de ces toxiques (Sb et As), tout en parvenant à croître normalement dans toutes les sous zones, du fait qu'elles seraient, probablement, comme le suggèrent Paul-Henri *et al.* (1998), capables d'éliminer les éléments toxiques de ses tissus par leur volatilisation, ou par leur excrétion, par voie aérienne. Une telle aptitude peut être également, comme l'expliquent Baker et Walter (1989), la conséquence d'un processus de résistance, selon lequel la plante développe un mécanisme de tolérance biochimique, rendant les éléments non toxiques par chélation. Ceci serait dû aussi probablement, au fait qu'au bout de quelques décennies, les populations de ses espèces deviendraient plus résistantes au Sb et As.

Cependant, on peut dire que les deux espèces semblent s'être adaptées à la toxicité en limitant la translocation des quatre éléments (Sb, As, Zn, Cr et le Pb) vers leurs parties supérieures, tandis qu'elles se seraient adaptées, en tolérant le Cd à des concentrations plus élevées dans leurs parties aériennes.

Selon Sterckeman et Fismes (2005), il y a une relation assez paradoxale entre la mobilisation de métal non disponible et la phytoaccumulation de la plante : la plante qui concentre le plus de métal est celle qui le mobilise le moins dans le sol alors que celle qui le mobilise le plus, est aussi celle qui l'exclut, au moins dans ses parties aériennes.

Donc on peut qualifier les deux plantes comme accumulatrices pour le Sb, As, Zn, Cr et le Pb, suite à leurs concentrations élevées dans les racines par rapport à leurs parties

aériennes, et les considérer comme excluantes pour le Cd. Selon Conesa et al. (2011), en diminuant leur lessivage, de telles plantes, sont idéales pour le « phytomanagement » des sols pollués par les métaux lourds.

Enfin, ce que suggèrent ces résultats, c'est que deux stratégies extrêmes, deux homéostasies, permettent aux plantes de survivre dans le sol où les quantités des métaux disponibles sont les plus élevées : d'un côté l'exclusion des parties aériennes, qui suppose des freins à la translocation vers celles-ci ; de l'autre l'hyperaccumulation, qui se décline en translocation, tolérance et stockage accrus des ETM, dans les parties aériennes.

Concernant le rapport d'accumulation, les RA sont légèrement plus élevés pour la *S.atropurpurea* que pour la *S.chamaecyparissus*.

L'étude conduite par Belhiouani (2019) travaillant sur plusieurs zones, caractérisées par des activités anthropiques relativement importantes, a fait état des RA dans la zone industrielle d'El Hadjar, dans l'espèce *Drimian maritima* suivant : 2,08 pour le Cd, 0,57 pour le Cr, 0,03 pour le Pb, et enfin, 0,10 pour le Zn. Nos résultats sont en concordance avec ces derniers, et surtout que cet auteur a enregistré les RA les plus élevés pour le Cd.

Cependant, Fait et al. (2018), en calculant le RA pour plusieurs espèces herbacées dans des sols très pollués, ont rapporté pour l'espèce *Drimian maritima*, une valeur de 0,51 pour le Cr, 0,17 pour le Cd, 0,92 pour le Cu, 0,08 pour le Pb, et enfin, 0,07 pour le Zn. Tous ces résultats concordent relativement bien avec les nôtres, excepté pour le Cd. Selon Yoon et al. (2006), un $RA > 1$ indique que l'espèce végétale a la capacité d'absorber les ETM du sol par les racines et de limiter leur mobilité aux pousses, elle peut, en conséquence, être utilisée dans la phytostabilisation de ces derniers.

Les RA supérieures à la valeur de 1 ont tous été enregistrés pour l'élément cadmium, pour les deux espèces, ce qui confirme, que non seulement, il y a contamination par le Cd au niveau de ces sous zones, surtout au niveau de la sous zone 1 (point de référence 1) et la sous zone 2 (point de référence 2), mais aussi que *S.chamaecyparissus* et *S.atropurpurea* sont des espèces dotées de fortes capacités accumulatrices.

Les auteurs ayant investigué les zones alentours ont fait état d'une moyenne de RA en Sb de 0,02 (Rached-Mosbah et al., 1992) et encore d'une moyenne de RA en Sb de 0,003 à 0,011 et de 0,012 en As pour *Lygeum spartum* L. (Bentellis, 2014). Ces résultats concordent avec ceux de la présente étude, puisque nous avons obtenus des valeurs de RA relativement

similaires et très faibles pour les deux éléments. Bien que ces deux métalloïdes présentent les concentrations les plus élevées au niveau du sol, ces variations observées dans les teneurs en Sb et en As des deux plantes et dans leurs rapports d'accumulations, en fonction des sous zones, peuvent s'expliquer non seulement par la variation des concentrations de ces métalloïdes dans les sols, mais aussi par celle des autres paramètres physico-chimiques et biologiques, qui peuvent agir sur le prélèvement métallique des deux espèces. La faculté des espèces végétales à prélever ou non de grandes quantités d'ETM peut également être la conséquence de leurs associations à des microorganismes spécifiques de leurs rhizosphères. En effet, selon Cuypers *et al.* (2013), les racines des plantes peuvent interagir avec les microorganismes de la rhizosphère pour augmenter la biodisponibilité des minéraux et les transformer en une forme appropriée pour l'absorption par les transporteurs.

Pour le rapport de translocation, les RT sont légèrement plus élevés pour la *S.chamaecyparissus* que pour la *S.atropurpurea*, et cette première espèce transfère plus d'ETM, de sa partie souterraine vers sa partie aérienne que *S.atropurpurea*. Cependant, la sous zone 4 (pente) présente le RT le plus important au niveau des deux plantes, tandis que, la sous zone 2 (Points de référence 2) présente les RT les moins élevés pour *S.chamaecyparissus* et c'est au niveau de la sous zone 3 (sommet) que les RT les moins élevés ont été enregistrés pour *S.atropurpurea*.

Au niveau des deux plantes, les RT les plus élevés ont été enregistrés majoritairement dans toutes les sous zones, pour le Cd et le Cr, suivis par le Pb et le Zn, tandis que les plus petites valeurs étaient enregistrées pour les deux métalloïdes (Sb et l'As).

D'après nos résultats, la totalité des ETM analysés présentent des RT inférieurs à 1 à l'exception du Cd, chez les deux plantes. On peut dire que ces espèces semblent être adaptées à la toxicité, en limitant la translocation du Cr, AS, Sb, Pb et le Zn vers leurs parties aériennes.

Selon Conesa *et al.* (2011), les plantes qui présentent des RT inférieurs à 1 sont considérées comme plantes d'exclusion, c'est le cas de nos deux plantes étudiées pour le Sb, As, Zn et Pb et le Cr indiquant une tendance à exclure ces ETM des parties supérieures. Une autre hypothèse rapporte que la translocation de certains ETM, tels que le Sb et l'As des racines vers les parties aériennes, est peut être limitée par sa précipitation au niveau des barrières membranaires des racines, qui contrôlent le transport des ETM dans les parties aériennes de quelques plantes (Perz-Sirvent *et al.*, 2012 ; Shtangeeva *et al.*, 2011). Ce qui

explique nos résultats pour le Sb, As, Zn et Pb et le Cr. Aussi, Kumar et *al.*, (1995), ont constaté chez les Brassicaceae qu'environ 90% du plomb s'accumulent au niveau des racines. Ainsi Hamid et Hossner (2000), ont indiqué que le Cr est surtout immobilisé au niveau des racines. Ce qui confirme nos résultats pour ces éléments.

Nos résultats sont proches des travaux réalisés par Bentellis (2014) avec des RT pour le Sb qui varient entre 0.017 et 0.839 pour *Lygeum spartum* L, par contre elle a enregistré des RT entre 0.021 et 4.57 pour *Hedysarum pallidum* Desf, ce qui dépasse légèrement nos résultats.

Comme nous l'avons cité précédemment, le Cd présente des RT supérieurs à 1 pour les deux espèces. Ghosh et Singh (2005a, b) considèrent cette aptitude comme favorable pour la phytoextraction, car elle réduit la toxicité du métal au niveau des racines. Donc, on peut qualifier les deux espèces comme accumulatrices au Cd car, elles présentent une forme de résistance aux concentrations élevées de ce métal dans le sol.

III.2. Effet des métaux lourds sur le système antioxydant des plantes étudiées

III.2.1. Catalase (CAT)

La catalase est l'une des enzymes antioxydantes, puissante chez les végétaux. Elle est localisée dans les peroxysomes et permet l'élimination de H₂O₂ (Sayantan., 2013 ; shahid 2017). Le tableau 14 résume les statistiques de la mesure de l'activité de la catalase chez les deux plantes étudiées.

Les résultats de l'activité de la catalase de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* sont illustrés dans la figure 53.

L'enzyme présente en général, une activité plus importante chez *S.atropurpurea* par rapport à la *S. chamaycyparissus*. La plus grande activité pour ces dernières, est de 15.431mMH₂O₂/min/mg pro et 15,280mMH₂O₂/min/mg prot respectivement et la plus faible est de 6.851mMH₂O₂/min/mg prot et 8.993mMH₂O₂/min/mg prot respectivement

Tableau 14 : Données Statistiques de l'activité de la catalase chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

	<i>S.chamaycyparissus</i>	<i>S.atropurpurea</i>
S/Zone 1 : point de référence 1	Min= 4,62	Min= 7,06
	Max = 9,15	Max = 12,80
	Moy= 6,85	Moy= 8,99
	ET= 1,86	ET= 2,58
S/Zone 2 : point de référence 2	Min= 6,08	Min= 7,22
	Max = 11,47	Max = 13,17
	Moy= 8,70	Moy= 10,30
	ET= 2,66	ET= 3,15
S/Zone 3 : Sommet	Min= 6,89	Min= 9,68
	Max = 17,44	Max = 19,53
	Moy= 10,07	Moy= 12,37
	ET= 4,97	ET= 4,79
S/Zone 4 : Pente	Min= 6,55	Min=6,82
	Max = 17,90	Max =18,63
	Moy= 10,36	Moy= 10,38
	ET= 5,11	ET= 5,52
S/Zone 5 : Talweg	Min= 6,56	Min= 7,06
	Max = 19,16	Max = 20,26
	Moy= 15,28	Moy= 16,35
	ET= 5,91	ET= 6,23
S/Zone 6 : Depression	Min= 8,25	Min= 9,68
	Max = 18,56	Max = 19,64
	Moy= 13,98	Moy= 15,43
	ET= 5,05	ET= 4,58

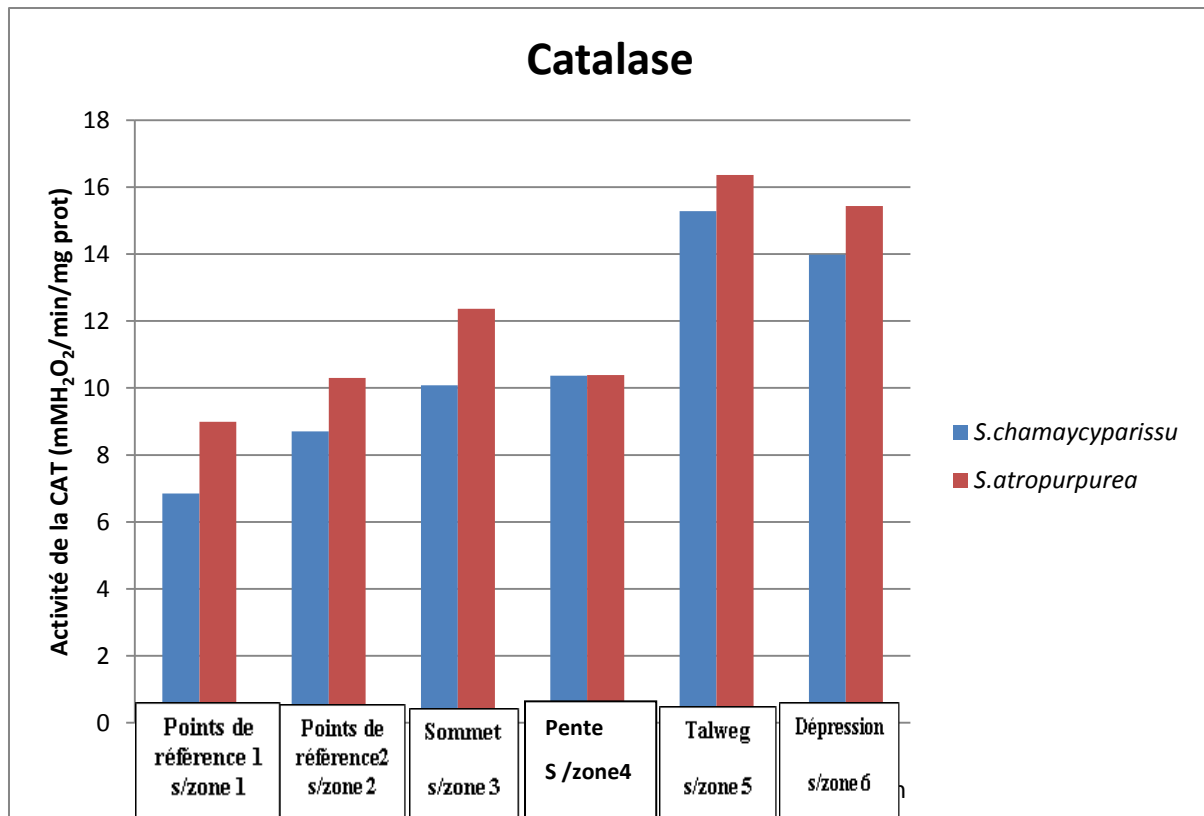


Figure 53 : Activité de la catalase de *S. chamaycyparissus* et *S. atropurpurea*

On remarque une certaine homogénéité entre les différentes valeurs de la catalase pour *S. chamaycyparissus*. Cette homogénéité est mise en évidence par le fait que l'analyse de la variance (ANOVA) ne révèle aucune signification d'effet s/zone avec ($F= 1,655$, $P=0,196$).

L'examen des teneurs de la catalase de *S. atropurpurea* L montre que les valeurs sont très proches. Cette homogénéité est confirmée par le test d'Anova qui a révélé un effet s/zone non significatif ($F= 2,00$, $P=0,127$).

III.2.1.1. Effet du Cadmium sur la catalase

La variabilité et l'augmentation de l'activité des antioxydants sont le résultat de l'exposition des plantes aux métaux lourds (Zacchini *et al.*, 2003). La présence du cadmium dans le milieu de la plante provoque l'augmentation de l'activité de la catalase. On a remarqué une augmentation graduelle avec l'élévation de la concentration du cadmium dans les deux plantes étudiées, dont l'activité maximale de la CAT est obtenue à 0,905 mg/kg

(*S.atropurpurea*) et à 0,8 mg/kg (*S.chamaycyparissus*) de Cd (cf. chap III.I.I). L'augmentation de l'activité de la catalase est due à la forte production des ROS résultant du stress oxydant induit par le Cd (Iannone *et al.*, 2010). Elle est aussi étroitement liée à l'augmentation de la concentration intracellulaire du peroxyde d'hydrogène et du Ca^{2+} ; en situation de stress. Une augmentation de la teneur en calcium entraîne une stimulation de l'activité de cette enzyme suite à la fixation de l'ion calcique à une protéine cytosolique appelée calmoduline, formant un complexe Ca^{2+} calmoduline qui joue le rôle d'une molécule signal, stimulant l'activité de la catalase (Yang et Poovaiah, 2002).

Nos résultats sont en accord avec les résultats trouvés dans le cas du concombre, *Plantago arenariale* blé, l'haricot, l'arachide, le radis, la fève et *Arabidopsis* (Aravind *et al.*, 2005 ; Remon *et al.* , 2006 métaux ; Gonçalves *et al.*, 2007 ; Liu *et al.*, 2007b ; Muñoz *et al.*, 2008 ; Dinakar *et al.*, 2009 ; El-Beltagi *et al.*, 2010 ; Souguir, 2012 ; Skórzyńska-Polit *et al.*, 2010). Et également similaires à ceux obtenus chez *Lycopersicon esculentum* L par Sbartai et al. (2012) et chez *Hibiscus cannabinus* L par LI Feng-Tao et al. (2013) qui ont trouvé que le Cd provoquait l'activation de la CAT dans les racines. L'activité accrue d'enzymes antioxydantes (telles que CAT et SOD) sous stress de Cd chez des espèces hyperaccumulatrices comme *N. caerulea*, *Brassica juncea*, *S. alfredii* et *S. nigrum* a pour résultat une faible accumulation de ROS et une capacité accrue de détoxification de Cd par rapport aux espèces non hyperaccumulatrices, tels que *N. tabacum*, *S. alfredii* et *S. melongena* (Tian *et al.* , 2011 ; Semane *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2008).

Cependant au delà d'une certaine concentration de cadmium, l'activité de la catalase a diminué chez les deux plantes (13,984mMH₂O₂/min/mg prot chez *S.chamaycyparissus* et 15,431 mMH₂O₂/min/mg prot chez *S.atropurpurea*) précisément au niveau de la dépression pour *S.chamaycyparissus* et de la dépression et le talweg pour *S.atropurpurea*, qui présente la plus grande concentration en cadmium. Cela est expliqué par l'inhibition de cette enzyme par les concentrations élevées du cadmium (Seregin and Ivanov, 2001). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Bounab et Sahli (2014) qui indiquent que l'activité de la CAT de lentilles diminue souvent après une exposition à des concentrations élevées de Cd. C'est ainsi qu'une réduction de l'activité du CAT a été observée en réponse du Cd chez *B. juncea* par Mohamed et al. (2012). Hossain et al. (2010) et Nahar et al. (2016) rapportent une diminution de l'activité de la catalase de *Vigna radiata* soumise à un stress de cadmium.

Cherif et al (2011) rapportent que le traitement au cadmium a entraîné une diminution significative de l'activité de la CAT de *Solanum lycopersicum*, alors que'après une addition de faible concentration de Zn, l'activité de la CAT était significativement accrue. Lorsque les concentrations de Zn ajouté au Cd étaient élevées, il y avait un effet synergique sur la toxicité du Cd, sur l'activité du CAT, qui était réduite d'environ 27% par rapport au Cd seul.

III.2.1.2. Effet du Plomb sur la catalase

D'après Przymusiński *et al.*(2007) et Wang *et al.* (2007a), un traitement à base de plomb chez les plantes, induit une augmentation de la production d'H₂O₂ et d'O₂. Ces molécules sont estimées indirectement grâce au niveau de production des ERO et par la mesure de l'activité des enzymes du stress oxydatif, comme la catalase (Sharma and Dubey, 2005). Le plomb est un métal lourd qui contrôle l'activité de la catalase et dont la moitié des publications montre une augmentation de l'activité de cette enzyme (Ruley *et al.*, 2004a; Reddy *et al.*, 2005; Mishra *et al.*, 2006b). Ce qui est remarqué chez les deux plantes étudiées dans toutes les sous zones (à l'exception du sommet pour, *S.atropurpurea*) où l'activité de la catalase augmente avec la concentration du plomb (cf. chap III.I.I). Une augmentation de l'activité de la catalase sous l'effet du plomb a été montrée dans le maïs, l'ail, les petits pois et le radis (Ekmekçi *et al.*, 2009 ; Liu *et al.*, 2009 ; Malecka *et al.*,;2009 ; Biteur, 2012), le cuivre dans le radis (Sun *et al.*, 2010) et la tomate (Soydam Aydın *et al.*, 2015). Une augmentation de l'activité de la CAT de *Acalypha indica* L., une plante médicinale, sous la phytotoxicité du Pb pourrait s'expliquer par le mécanisme d'amélioration du substrat chez les plantes, afin de maintenir de faibles niveaux de H₂O₂, comme mécanisme de protection (Venkatachalamet *al.*, 2016).

L'autre moitié rapporte que le plomb inhibe l'activité de la catalase (Dey *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2007; Qureshi *et al.*,2007; Gopal and Rizvi, 2008) qui est le cas de *S.atropurpurea* dans le sommet, qui présente la plus grande concentration en plomb mais, avec une activité réduite de catalase, en comparaison aux activité élevées détectées dans la pente et la dépression. Cette inhibition semble être uniquement dépendante de l'espèce traitée, de la durée ou de l'intensité du traitement.

La CAT étant une métallo-enzyme, son inhibition pourrait être dûe à une interaction directe avec le plomb où les ions du plomb se substituent aux ions du fer, dans les

poryphyrines et ensuite agit sur les ERO. Cette inhibition dite dose-dépendante est rapportée dans plusieurs travaux (Verma and Dubey, 2003;Chen *et al.*, 2007;Wang *et al.*, 2007a). Comme dans l'étude de Pourrut *et al.*(2008) sur *Vicia fabia* qui a été traitée avec une concentration de plomb de 10 μ M pendant 1, 4, 8, 12 et 24 h ; l'activité de la catalase dans les feuilles augmente en fonction du temps jusqu'à 24h de traitement où elle est inhibée et a connu une diminution dans les racines durant toute la période de traitement. L'étude de Dongwu *et al.* (2010) montre que l'activité de la CAT des feuilles du blé a été affectée par le plomb, après 34 jours de traitement. Tugbobo *et al.* (2018) rapporte une inhibition de la catalase du riz sous l'effet du plomb. La toxicité du Pb a déclenché la libération des enzymes clés, impliquées dans le système de défense anti-oxydant, à l'exception du CAT, dans les racines des plantules de *B. juncea*, à cause de la production excessive de ERO dûe au stress du Pb qui a modifié l'activité de la CAT, probablement en inactivant le groupe hème lié à l'enzyme (Dalyan *et al.*, 2018). Shahid *et al.* (2014) montre un déclin observé dans l'activité de la CAT en présence de Pb dans les feuilles de *Vicia faba*.

III.2.1.3. Effet du Chrome sur la catalase

L'estimation de la concentration du chrome chez *S.chamaycyparissus* indique que la sous zone 1 (point de référence 1) était la plus contaminée, quant à *S.atropurpurea* c'est la dépression qui renferme le maximum de chrome (cf. chap III.I.I). L'activité de la catalase des deux plantes s'élève avec l'augmentation de la concentration du chrome et atteint un pic au niveau de la pente pour les deux plantes à 35,775 mg/kg de Cr chez *S.chamaycyparissus* et 32,6225 mg/kg chez *S.atropurpurea*. L'efficacité des activités enzymatiques antioxydantes, explique la plus grande tolérance de *S.chamaycyparissus* et de *S.atropurpurea* au stress des métaux lourds. Chez les plantes, le Cr peut accroître l'activité de la CAT Une augmentation de cette activité, induite par le chrome a été rapportée, chez plusieurs espèces, telles que *Zea mays*(JinHua *et al.*, 2009), *Corchorus olitorius* (Islam *et al.*, 2014), *Gossypium hirsutum* (Daud *et al.*, 2014; Farooq *et al.*, 2016), *Brassicinapus L.* (Gill *et al.*, 2015). Nos résultats sont similaires aux résultats de Chatterjee *et al.*(2015) lors de l'exposition du navet au stress oxydatif, induit par le Cr. On remarque une accumulation de MDA et de H₂O₂, et des augmentations significatives de la CAT. Cette dernière chez la *Scenedesmus quadricauda* a montré une activité significativement élevée, dans un traitement par 10 μ M de Cr(III) et Cr(VI) (Kováčik *et al.*, 2015). Nos résultats corroborent les conclusions de Anjum *et al.*

(2016) qui ont étudié la toxicité du Cr pour le maïs. Le maintien d'une activité de CAT élevée chez les plantules d'*A. philoxeroides* traitées par Cr représente une caractéristique importante de la tolérance et l'accumulation de ce métal (Vajravel *et al.*, 2013).

Au dessus de ces concentrations pour *S.chamaycyparissus* (38,78625 mg/kg de Cr dans la sous zone 1 (point de référence 1) l'activité diminue, un résultat identique à celui trouvé par Dey et al (2009) montre une diminution dans l'activité de la catalase du blé traité avec des concentrations élevées de chrome. La CAT est sensible au chrome et la diminution de son activité antioxydante est due aux concentrations élevées de chrome, qui affecte ses capacités à piéger les ERO et ainsi favorise leur accumulation (Shafaqat *et al.*, 2015). Dans la plupart des études menées, une diminution progressive de l'activité de la CAT a été observée chez les plantes (Bhaduri *et al.*, 2011). Le traitement au Cr (VI) a diminué de manière significative, l'activité du CAT chez *B. juncea L* et *B. oleracea L* (Zaimoglu *et al.*, 2011). Le stress dû au chrome a entraîné une diminution marquée de l'activité de CAT dans les feuilles et les racines de *Triticum aestivum* (Adrees *et al.*, 2015) et chez *Matricaria chamomilla* (Kovacik *et al.*, 2014). Jain et al. (2000) ont observé le déclin de l'activité de CAT de la canne à sucre avec l'augmentation du niveau de concentration en Cr. Une faible activité de CAT a été observée chez *Vigna radiata*. Cela, peut être dûe à une inhibition de la synthèse enzymatique ou à une modification de l'assemblage des sous-unités (Diwan *et al.*, 2010). En outre, après un traitement avec 300 mg/kg de Cr ⁺⁶ pendant 21 jours, une diminution de l'activité de Cat a été observée dans les racines et les feuilles de *Sesbania sesban* L. Merrill. qui peut être interprété comme un signe du cytotoxicité dûe à la surproduction d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) (Mohanty *et al.*, 2015).

III.2.1.4. Effet de l'Antimoine sur la catalase

Le Sb pourrait inhiber ou stimuler l'activité de plusieurs enzymes antioxydantes avant l'apparition de tout symptôme visible de toxicité (Pan *et al.*, 2011). L'activité la plus importante de catalase était dans la sous zone 5 (talweg) pour les deux plantes où la concentration d'antimoine était 76,62mg/kg pour *S.chamaycyparissus* et 174.34 mg/kg pour *S.atropurpurea*, reflétant ainsi l'élévation de l'activité antioxydante de la CAT avec le gradient de concentration en Sb dans la plante (cf. chap III.I.I). De même, l'activité de CAT de *Ficus tikoua* a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'antimoine (Chai *et al.*, 2017). Un autre résultat identique, dans les travaux de Feng et al. (2009) où l'activité de la catalase de quatre plantes (*Pteris cretica*, *Cyrtomium fortunei*, *Cyclosorus dentate*, *Microlepia*

hancei) a connu une augmentation sous un stress d'antimoine à des concentrations >10mg/kg. Il a été rapporté qu'une forte accumulation de Sb dans les plantes stimulait l'activité des enzymes antioxydantes. La catalase (CAT) est un type d'antioxydants enzymatiques destiné à protéger les plantes contre le stress abiotique. Elle agit en tant que donneur d'électrons et forme des composés non toxiques, comme produit final (Shukla *et al.*, 2018; Xue *et al.*, 2015). L'augmentation de l'activité de la CAT chez *B.nivea*, sous une exposition à des concentrations élevées de Sb (80 et 200 mg L⁻¹), confirme son rôle dans la résistance de *B. nivea* à une addition élevée de Sb (Chai *et al.*, 2015). Des concentrations croissantes de Sb ont considérablement amélioré les activités de la CAT des racines de rizière (Feng *et al.*, 2016). L'élévation des niveaux de CAT augmente la tolérance de la plante au stress des métaux lourds (Gill et Tuteja, 2010b). L'activité de CAT chez *Hedysarum pallidum* Desf. et *Lygeum spartum* L. augmente irrégulièrement avec les concentrations croissantes de Sb et As dans le sol (Benhamdi *et al.*, 2014).

La CAT de *S.chamaycyparissus* au niveau de la dépression (la sous zone la plus contaminée par Sb) présente une légère diminution dans son activité. L'altération des activités enzymatiques de plantes sous stress Sb chez plusieurs plantes a été rapportée: *Salix viminalis* (Wyrwicka et Urbaniak, 2018); *Zea mays* (Vaculíková *et al.*, 2014). On a trouvé une corrélation significative et négative avec $p < 0.05$ entre la catalase de *S.chamaycyparissus* et le Sb dans la plante et la teneur en Sb chez *S.atropurpurea*.

III.2.1.5. Effet du Zinc sur la catalase

L'activité de la catalase de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* dépend de la concentration du Zn, pour les deux plantes. L'activité de la CAT augmente proportionnellement avec la concentration du Zn avec un maximum d'activité au niveau de la s/zone5 (talweg), qui contient le plus de Zn (cf. chap III.I.I).

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hafdi et Benniou (2016) où dans leur étude, ils rapportent que sur le système antioxydant de *Lens culinaris*, l'activité de la catalase augmente significativement avec l'augmentation de la concentration du zinc qui est dûe à la forte production des ERO, en présence de concentrations élevées en zinc (inducteur du stress oxydant. Avec Weisany *et al* (2012) leur étude montre que l'activité de la catalase de *Glycine max L.* n'est pas atteinte par son traitement avec le zinc. L'activité de la CAT a augmenté avec la concentration du Zn dans les cotylédons ethypocotyles des plantules de *Jatropha curcas* (Luo *et al.*, 2010). *Brassica juncea* cultivée sous un stress de Zn montre une

activité accrue de CAT (Prasad *et al.*, 1999). Les données de Li *et al.* (2013) indiquent qu'une exposition au Zn des feuilles de blé a augmenté l'activité de la CAT. Ainsi cette dernière, chez la luzerne traitée par Zn a été renforcée dans les racines et les feuilles selon Dai *et al.* (2015). De même, les activités enzymatiques antioxydantes (SOD, CAT et APX) ont augmenté chez *Solanum lycopersicum* traité au Zn (Cherif *et al.*, 2010).

Le Zn est un micronutriment essentiel pour une croissance et un développement normaux. Comme d'autres métaux lourds, l'excès de Zn montre invariablement des altérations marquées dans le transport des électrons, la perméabilité membranaire, absorption et translocation des éléments nutritifs (Wang *et al.*, 2009). Inversement à ce qu'on a trouvé le déclin dans l'activité de la CAT a été signalé dans de nombreuses plantes cultivées sous l'excès de Zn, dont Sbartaï *et al.* (2012) indiquent une diminution de l'activité de la catalase chez *Lycopersicon esculentum* L. en présence du zinc. Chaoui *et al.* (1997) trouve que le zinc inhibe l'activité de la catalase de *Phaseolus vulgaris* L. (Cd and Zn). L'activité de CAT de *Zea mays* L. a diminué avec la concentration de Zn (Cui and Zhao, 2011). Cette diminution pourrait être due à une synthèse enzymatique aberrante ou à un changement de l'assemblage des sous-unités catalytiques (Radic *et al.*, 2010). L'étude de Jayasri *et al.* (2016) indique que, sous l'effet d'un stress métallique, l'activité de la CAT de *Lemna minor* a été augmentée de manière biphasique dans le cas du zinc, c-à-d que lorsque la concentration du Zn augmentait, l'activité diminuait progressivement. Dans la même étude, il est montré que le Pb était plus toxique que le zinc pour *L. minor*, pour la raison qu'à des concentrations relativement faibles (par rapport aux concentrations de Zn testées), le système antioxydant semblait en désordre.

Ces différents résultats de l'activité de la CAT, en présence d'un stress de zinc peuvent être dus à des différences dans les organes de la plante étudiée, telles que les conditions de croissance de la plante, les durées et les concentrations des métaux utilisés et de l'espèce étudiée (Bhaduri *et al.*, 2011).

III.2.1.6. Effet de l'Arsenic sur la catalase

Le suivi de l'activité de la catalase en fonction de la concentration d'As tolérée par la plante indique que les deux plantes présentent le même comportement en présence de ce métal. La s/zone la plus contaminée pour les deux espèces examinées est la dépression avec moy=148,1625mg/kg As/*S.atropurpurea* et moy=68,99mg/kg As/*S.chamaycyparissus*.

L'activité la plus élevée était enregistrée dans la s/zone 5 (talweg) pour les deux plantes avec une petite diminution dans la dépression (cf. chap III.I.I).

Similairement, une augmentation induite par l'arsenic de diverses enzymes antioxydantes telles que la superoxyde dismutase, la peroxydation de l'ascorbate et la catalase a été notée chez *Pteris vittata* L., *Oryza sativa* L., *Brassica juncea*. (Srivastava *et al.*, 2005; Dave *et al.*, 2013; Kanwar and Bhardwaj, 2015). L'activité de CAT a augmenté en fonction de la concentration et de la durée de traitement dans les racines et les pousses de *Vetiveria zizanoides*, aussi chez *Pteris vittata*, la laitue et *Zea mays* traitées par l'As (Singh *et al.* , 2017 ; Tiwari *et al.* , 2017 ; Gusman *et al.*, 2013 ; Duquesnoy *et al.*, 2010) respectivement. Les enzymes antioxydantes telles que la SOD, la CAT, l'APX et la GPX ont également été activées à la fois dans la racine et dans la pousse de *Oryza sativa* L., afin de lutter contre le stress oxydatif induit par l'As (Dixit *et al.*, 2015). De même Bustingorri *et al.* (2017) et Saidi *et al.* (2017) ont constaté que, avec l'augmentation de l'apport en As, les activités des enzymes antioxydantes étaient accrues chez diverses espèces végétales, telles que *Glycine max* L., et *Helianthus annuust*.

En revanche, l'activité de la superoxyde dismutase (SOD) et de la CAT de *Phaseolus aureus* Roxb. ont diminué davantage, sous un traitement par l'As (Malik *et al.*, 2011). La diminution de l'activité de CAT en présence d'un stress des métaux a déjà été rapportée par Kachout *et al.*, 2009, chez d'autres espèces de plantes. Il semble qu'avec l'augmentation de la toxicité de l'As, la capacité antioxydante des cellules a été altérée, probablement en raison des effets inhibiteurs sur les aspects structurels et fonctionnels des enzymes (Sobolev et Begonia, 2008). Les semis de blé en présence d'As, dans leur milieu, n'ont montré aucune différence d'activité de la CAT comparée à celle du contrôle exempt d'As. Ce qui suggère que la CAT n'était pas active pour réduire les molécules de H_2O_2 , quelle que soit la dose d'As (Mirza *et al.*, 2013). Pour tous les métaux lourds étudiés la concentration la plus faible de la CAT est trouvée dans le point de référence1 (sous zone 1) pour *S.atropurpurea* (8.99mMH₂O₂/min/mg prot) et *S.chamaycyparissus* (6.85 mMH₂O₂/min/mg prot). La catalase de *S.chamaycyparissus* présente une corrélation négative et significative avec l'As du sol ($p < 0.05$).

III.2.2.Glutathion S-Transférase (GST)

L'influence des métaux lourds sur les GST des plantes est plutôt mal étudiée par rapport à celle des animaux. La GST est responsable de la détoxification intracellulaire des composés endobiotiques et xénobiotiques mutagènes, carcinogènes et d'autres substances

chimiques nocives, comme les métaux lourds, dans les cellules végétales, par une liaison covalente du glutathion (GSH) à un substrat hydrophobe. (Mohabatkar *et al.*, 2010 ; Kumar *et al.*, 2013a, 2013b). Le tableau suivant rapporte les principales statistiques de l'activité de la GST chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*.

On regroupe les résultats de l'activité de la GST de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* dans la figure ci-dessous.

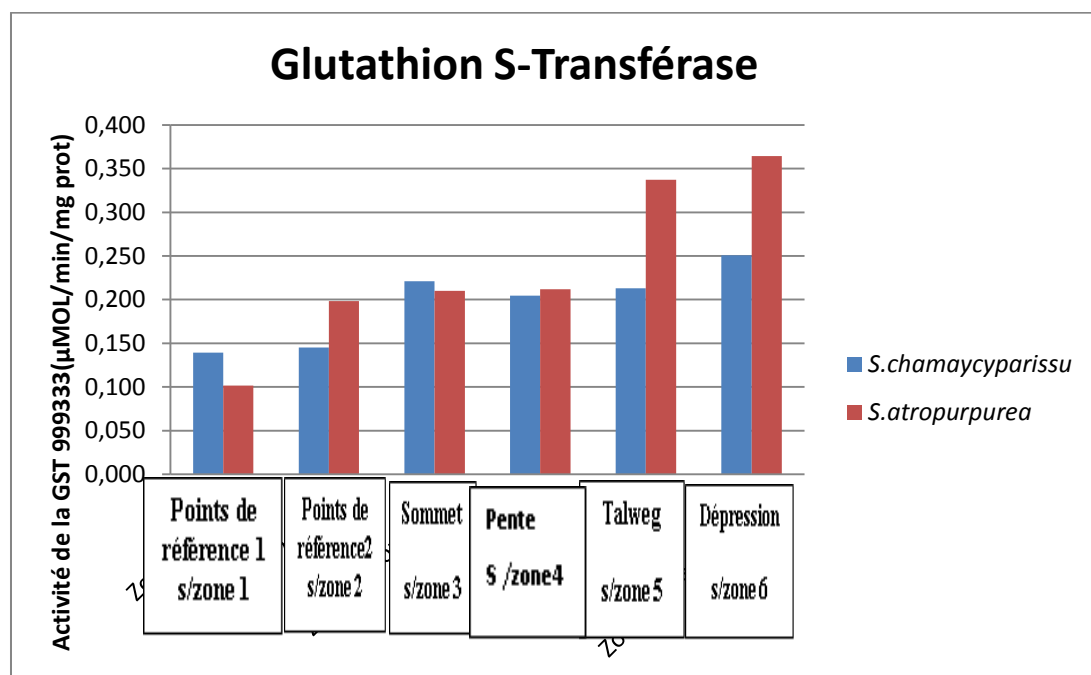


Figure 54 : Activité de la glutathion S-transférérase de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

Tableau 15 : Données Statistiques de l'activité de la Glutathion S-Transférase chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

	<i>S.chamaycyparissus</i>	<i>S.atropurpurea</i>
S/Zone 1 : point de référence 1	Min=0,046	Min= 0,06
	Max = 0,28	Max = 0,20
	Moy= 0,13	Moy= 0,10
	ET= 0,11	ET= 0,07
S/Zone 2 : point de référence 2	Min= 0,09	Min= 0,07
	Max = 0,21	Max = 0,29
	Moy= 0,14	Moy= 0,19
	ET= 0,06	ET= 0,10
S/Zone 3 : Sommet	Min= 0,11	Min= 0,17
	Max = 0,29	Max = 0,27
	Moy= 0,22	Moy= 0,21
	ET= 0,07	ET=0,04
S/Zone 4 : Pente	Min= 0,07	Min= 0,15
	Max = 0,28	Max = 0,25
	Moy= 0,20	Moy= 0,21
	ET= 0,09	ET= 0,04
S/Zone 5 : Talweg	Min= 0,14	Min= 0,08
	Max = 0,28	Max = 0,86
	Moy= 0,21	Moy= 0,33
	ET= 0,05	ET= 0,35
S/Zone 6 : Depression	Min= 0,15	Min= 0,16
	Max = 0,31	Max = 0,86
	Moy= 0,25	Moy= 0,36
	ET= 0,06	ET= 0,33

L'activité de la GST des plantes étudiées ne varie pas considérablement. La GST de *S.atropurpurea* enregistre des valeurs élevées par rapport à celles de *S.chamaycyparissus*, où elle présente une élévation progressive.

Il apparait que la GST de *S. chamaycyparissus* présente des valeurs plus au moins homogènes. ceci a été mis en évidence par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone non significatif ($F=0,877$, $P=0,525$). Par ailleurs, il apparait que les teneurs en GST chez *S. atropurpurea* L ne varie pas considérablement d'une sous

zone à l'autre, l'Anova a d'ailleurs révélé un effet sous zone non significatif ($F=1,841$, $P=0,155$).

III.2.2.1. Effet du Zinc sur la Glutathion S-Transférase

Les résultats de l'activité de la GST montrent qu'elle augmente avec la concentration de Zn et atteint son maximum dans la dépression chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*. La dépression est la deuxième sous zone la plus polluée en Zn après le talweg (cf. chap III.I.I). L'augmentation de l'activité de la GST sous un stress de Zn reflète la capacité de la plante à s'échapper à des concentrations nuisibles du polluant métallique et à neutraliser les ROS générées de ce stress (Komives *et al.*, 2003b)

Wang *et al.* (2009) montrent que l'activité de la GST augmente en réponse au stress métallique chez les plants de colza exposés au zinc. Dans les plantes, tous les piègeurs enzymatiques agissent ensemble pour vaincre le stress salin et améliorer la croissance et le développement. Dans les semis de maïs, la SOD, l'APX, la GST et les GR ont augmenté dans leurs activités spécifiquement dans les racines après traitement au NaCl (Abdelgawad *et al.*, 2016). Par ailleurs, la supplémentation en zinc à des traitements au 100 μM de Cd, a fortement activé la GST, indiquant une augmentation de la détoxification. (Tammam *et al.*, 2016). L'augmentation de l'activité de la GST induite par le Zn peut favoriser la détoxification rapide des radicaux, en plus de son rôle dans l'homéostasie hormonale, la séquestration vacuolaire des anthocyanes, l'apoptose cellulaire et les réponses au stress (Dixon *et al.*, 2010). De plus, l'activité de la GST s'est accrue chez les plantes de *B. juncea* stressées par le sel (Ahmad *et al.*, 2017)

Cependant, la GST de ces espèces présente un déclin dans le talweg. On peut expliquer ceci par l'inhibition de la GST, par les ERO et le Zn (Vranová *et al.*, 2002). Hafdi et Benniou (2016) montrent que l'activité de la GST augmente avec l'augmentation de la concentration du zinc jusqu'à une concentration de 5000 μm où elle commence à diminuer. Bashmakova *et al.* (2016) rapporte le rôle limité de GST comme enzyme antioxydante dans les

plantes de *M. guttatus* traitées au $ZnSO_4$. La teneur en Zn chez *S.chamaycyparissus* présente une corrélation négative et significative avec la GST de *S.atropurpurea* ($p<0.05$)

III.2.2.2. Effet du Cadmium sur la Glutathion S-Transférase

La GST de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* dépend dans son activité, de la concentration du cadmium, elle augmente avec l'élévation de cette concentration. L'activité maximale est constatée dans la sous zone 6 (dépression) la plus contaminée par le Cd (2,76875mg/kg pour *S.atropurpurea* et 3,69125 mg/kg pour *S.chamaycyparissu*).

La GST a également été suggérée comme enzyme principale dans les processus de détoxification chez les plantes, exposées à une concentration élevée de cadmium, et certaines GST végétales ont une activité secondaire de glutathion peroxydase capable de réduire les hydroperoxydes organiques protégeant les cellules lors du stress oxydatif (Flohé, 2012).

Nos résultats sont en accord avec les travaux de Hu et al. (2009) où l'activité de la GST des plantules de riz augmente en présence du Cd. De plus, l'activité de la GST est considérablement accrue par le stress induit, par le cadmium dans les racines et les feuilles de pois (Dixit et al., 2011) et l'excès de Cu stimule de manière significative l'expression de la GST de *Phytolacca americana* (Zhao et al., 2012). Chez *Arabidopsis*, un sur huit de GST analysées, une seule a été régulée positivement par un phytoprotecteur, alors que le Cu en a induit quatre (Smith et al., 2004). L'activité de la GST en tant qu'enzyme importante dans la détoxification du cadmium a augmenté dans les pousses du riz, avec une corrélation positive significative entre l'activité de l'enzyme et le niveau de Cd (Zhang et al., 2008). L'activité de la GST, dans les feuilles et les racines de *Fagopyrum tataricum* (sarrasin tartarien) était augmentée, après l'exposition au Cd (Lu et al., 2019). Dixit et al.(2001) et Iannelli et al. (2002) ont signalé l'effet du stress dû au cadmium, induisant l'activité de la GST chez les pois et les phragmites. En augmentant les concentrations de Cd dans le sol, l'activité de la GST a été significativement accrue, chez le blé (Shahabivand et al., 2016)

Par contre, l'activité de la glutathion s-transférase (GST) était significativement réduite, chez les fèves stressées au Cd et le taux de diminution de l'activité enzymatique dépendait de l'intensité du stress (Tammam et al., 2016). A noter, le rôle limité observé de la GST dans *Ceratophyllum demersum* L traitée au Cd, peut être dû à son inhibition par peroxydation de la protéine GST ou par l'inactivation des gènes de GST (Aravind et Prasad, 2005). L'activité de GST était faible dans les racines de *Brassica campestris* sous un stress dû

au Cd (Wu *et al.*, 2015) et était significativement réduite dans les racines du riz par le traitement au cadmium (Zhang *et al.*, 2008).

III.2.2.3. Effet de l'Antimoine sur la Glutathion S-Transférase

Les niveaux d'activité de la GST observés chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* sont proportionnels à la concentration d'antimoine dans la plante. Le pic de l'activité de la GST est enregistré dans la dépression (sous zone 6) et cela pour *S.atropurpurea* et *S.chamaycyparissus* (la concentration de Sb est de l'ordre de 112,565 mg/kg et de 105,64625mg/kg respectivement). Cette sous zone est le point le plus pollué pour *S.chamaycyparissus* (cf. chap III.I.I).

On peut expliquer ces résultats par le fait que plus ces plantes sont stressées, plus la GST est activée, afin de lutter contre la toxicité du Sb (Dalton *et al.*, 2009), qui était aussi le cas de *H. pallidum* dans l'étude de Benhamdi et al. (2014), menée dans le même site d'étude qu'on a prospecté. Chez *Helianthus annuus* L. soumise au stress de Sb, une expression accrue de la GST était observée, ce qui pourrait indiquer la participation de ce groupe d'enzymes à la désintoxication du Sb (Ortega *et al.*, 2017). L'activité de la GST a augmenté dans les feuilles des plants de tomate après une semaine d'exposition à un stress salin (Csiszar *et al.*, 2014). De plus, l'activité de l'enzyme antioxydante, la peroxydase (POD) augmente en réponse au stress de la sécheresse, chez la fougère *Selaginella tamariscina* (Wang *et al.*, 2010). Des résultats similaires ont également été rapportés chez les légumes et les fruits soumis à un stress métallique ou d'autres types de stress (Shi *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2015; Ashfaque *et al.*, 2017). *S.atropurpurea* présente une diminution dans l'activité de la GST a une concentration de Sb très élevée (moy=174,34375 mg/kg) au niveau du talweg.

III.2.2.4. Effet de l'Arsenic sur la Glutathion S-Transférase

Les glutathions S-transférases réagissent à différents métaux lourds, dont l'arsenic. L'activité de la GST de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* augmente avec l'augmentation de la concentration d'arsenic dans la plante. On remarque que la pointe de l'activité est au niveau de la dépression (s/zone 6) qui est la sous zone la plus contaminée par l'As (moy=148,1625mg/kg pour *S.atropurpurea* et moy=68,99mg/kg pour *S.chamaycyparissus*) (cf. chap III.I.I). Des études suggèrent que l'exposition des plantes à l'As induit la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) conduisant à un stress oxydatif et à la peroxydation des lipides (Shukla *et al.*, 2018). ce qui augmente le contenu en GSH, qui est corrélé avec

l'induction et l'expression accrue des gènes codant pour de la GST sous ce stress (Shri *et al.*, 2009) Similairement, le traitement de *Vetiveria zizanoides* par l'As montre une activité concentrationnelle dépendante de la GST. la GST de cette plante dans ces conditions de stress sert à la détoxification de l'As à un degré élevé, expliquent la nature tolérante de cette plante (Singh *et al.*, 2017). Ainsi que, le traitement par l'As a nettement amélioré l'activité de la GST de *Triticum aestivum* L. (Mirza *et al.*, 2013). Il a été observé que l'arsenic induisait l'activité de la GST chez *Prosopis* sp. (Mokgalaka Matlala *et al.*, 2009). Les mécanismes de détoxification des métaux tels que les métallothionéines (MTs), les thiols totaux et l'activité de la glutathion-s-transférase (GST) ont augmenté chez *Phaseolus aureus* Roxb, traitée avec de faibles concentrations d'As (Malik *et al.*, 2012). Ce qui concorde avec les études précédentes concernant l'effet des métaux sur *Phaseolus coccineus* (Polit et Krupa, 2006), *Arabidopsis* (Harada *et al.*, 2002) et d'autres espèces de plantes (DalCorso *et al.*, 2008). Le stress oxydatif lié à l'As était atténué par l'activité élevée de la GST chez *Solanum melongena* L. (Singh *et al.*, 2015). En revanche, à des teneurs en As plus élevées, une diminution significative de l'activité de GST de *Phaseolus aureus* Roxb., qui était associée à une toxicité accrue de l'As impliquait qu'à des concentrations élevées d'As, les mécanismes de détoxification/protection pourraient échouer, en raison d'un dysfonctionnement métabolique global, entraînant une inhibition sévère de la croissance (Malik *et al.*, 2012). Il existe une corrélation positivement significative entre la GST de *S.chamaycyparissus* et l'As de *S.atropurpurea* ($p<0.05$).

III.2.2.5. Effet du Plomb sur la Glutathion S-Transférase

La lecture des résultats de l'activité antioxydante de la GST par rapport à la concentration du stress métallique (Pb), nous permet de déduire que l'activité de la GST de *S.chamaycyparissus* s'élève progressivement avec l'élévation de la concentration du Pb, avec un maximum d'activité dans la dépression où la concentration du plomb est de 41,6875mg/kg (cf. chap III.I.I). On peut interpréter, cela par le fait que la plupart des GST est induite à différents degrés par divers stress et peut détoxifier les ions métalliques à un degré élevé, probablement, du fait de l'accumulation élevée de ROS dans les cellules végétales (Soranzo *et al.*, 2004). La GST peut catalyser la conjugaison des ions de plomb au glutathion ou agir directement comme protéine de liaison pour les ions de plomb (Reddy *et al.*, 2005). Dans une autre étude, l'activité de la GST était élevée dans les feuilles et les racines de radis (*Raphanus*

sativus L.) soumis à une contrainte de plomb (El-Beltagi *et al.*, 2010). Le stress dû au plomb a augmenté les activités liées à la GST, dans les feuilles de blé (Hasanuzzaman *et al.*, 2018). Egalement, le plomb a induit une augmentation progressive de l'activité de la GST chez les racines et les feuilles de *Triticum aestivum* L. (Lamhamdi *et al.*, 2011).

La GST de *S.atropurpurea* présente une linéarité dans l'augmentation de son activité par rapport à la concentration du Pb jusqu'à une concentration très élevée de ce dernier, qui provoque sa chute et cela dans la sous zone 3 (sommets) dont la concentration de Pb est 64,035 mg/kg, la plus grande activité est au niveau de la dépression.

Pareillement, selon Haluskova *et al.*, (2009), Certaines isoenzymes de la GST sont spécifiquement activées sous différents stress, ainsi à l'exception du traitement au sel, seule une faible augmentation de l'activité de la GST de *Hordeum vulgare* L. a été observée lors de stress dûs à la chaleur, à la sécheresse et au H₂O₂, tandis que, lors du traitement par le froid, son activité a légèrement diminué.

III.2.2.6. Effet du Chrome sur la Glutathion S-Transférase

A travers les résultats de l'activité de la GST en fonction de la concentration de chrome dans les plantes, on a observé que l'activité GST de *S.atropurpurea* est induite par l'augmentation de la concentration du chrome où la dépression est le point le plus contaminé par le Cr (moy= 35,28625 mg/kg) et qui enregistre l'activité la plus élevée (cf. chap III.I.I). L'augmentation de l'activité de la GST est également importante dans l'élimination des ROS, la détoxification des métaux et la tolérance au stress abiotique (Nahar *et al.*, 2016a). En ce qui concerne l'activité de la GST de *S.chamaycyparissus*, elle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du Cr jusqu'à une concentration limite (moy= 24,04875 mg/kg). Au-dessus d'elle, l'activité a connu un déclin dans les s/zones les plus polluées en Cr (PR1, pente et talweg). L'activité la plus élevée est au niveau de la dépression (concentration limite).

Ainsi, le traitement aux pesticides a influencé les activités de la glutathion-s-transférase où l'activité de la GST la plus élevée a été observée dans les racines, de blé traitées au parathion méthyle, les pousses d'orge traitées au parathion méthyle et les pousses de blé traitées au malathion (Coskun *et al.*, 2002). De manière similaire, une augmentation de l'activité de la GST a été observée après traitement des pousses de blé avec 200 mM de Ni

(Gajewska *et al.*, 2006) la surexpression de la GST augmente la tolérance à Al et Cu (Ezaki *et al.*, 2001) au Cr (Kumar *et al.*, 2013) et au Hg (Choi *et al.*, 2013). L'activité de la GST de *Arabidopsis thaliana* traitée par le Cr montre une augmentation dans l'activité de sa GST et cela dans le type sauvage et les lignées transgéniques *OsGSTU30* (Srivastava *et al.*, 2019). Une activité élevée de la GST des racines du riz exposé à 100 μM de Cr (VI) a effectivement été constatée après 24 heures de traitement (Dubey *et al.*, 2010).

L'activité de la GST dans les feuilles de *Sorghum bicolor* pour toutes les doses de Cr indiquait une augmentation significative par rapport au témoin. Aux doses subséquentes plus élevées, une diminution progressive a été observée (Yilmaz *et al.*, 2017).

III.2.3. Peroxydase (POD)

Les peroxydases sont des protéines à hème, capables de catalyser l'oxydation d'une large gamme de substrats (Welinder, 1992). C'est une enzyme intrinsèque très importante dans la cellule végétale qui contrôle les taux de H_2O_2 en les dégradant en H_2O (Pereira *et al.*, 2002). L'activité de POD est suggérée comme un biomarqueur d'une toxicité d'un métal dans les plantes (Agawalet Pandey, 2004).

Le tableau 16 comprend les principales statistiques de l'activité de la POD chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*.

La figure 55 regroupe les résultats de la mesure de l'activité de la peroxydase de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*.

Les résultats obtenus montrent que l'activité de la POD de *S.chamaycyparissu* est plus évidente que celle de *S.atropurpurea*. L'homogénéité des teneurs en POD de *S.chamaycyparissus* fait apparaître un effet s/zone non significatif ($F=0,939$, $P=0,479$). Et les teneurs en POD pour *S. atropurpurea* L très voisines révèlent un effet s/zone non significatif ($F=1,100$, $P=0,394$). Les POD de *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus* présente une corrélation positive et très hautement significative ($p<0.001$).

Tableau 16 : Données Statistiques de la péroxydase chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

	<i>S.chamaycyparissus</i>	<i>S.atropurpurea</i>
S/Zone1 : point de référence 1	Min= 20,872	Min= 15,197
	Max = 40,592	Max = 38,163
	Moy= 25,93	Moy= 26,63
	ET= 9,77	ET= 10,73
S/Zone 2 : point de référence 2	Min= 14,38	Min= 14,84
	Max = 40,82	Max =33,14
	Moy= 25,34	Moy= 22,73
	ET= 12,47	ET= 7,87
S/Zone 3 : Sommet	Min= 14,12	Min= 18,13
	Max = 55,13	Max = 42,48
	Moy= 30,57	Moy= 28,37
	ET= 18,17	ET= 11,85
S/Zone 4 : Pente	Min= 14,20	Min= 22,68
	Max = 48,19	Max = 40,30
	Moy= 27,32	Moy= 27,88
	ET= 14,75	ET= 8,32
S/Zone 5 : Talweg	Min= 21,53	Min= 15,83
	Max = 72,34	Max = 48,89
	Moy= 37,62	Moy= 28,37
	ET= 23,96	ET= 14,51
S/Zone 6 : Depression	Min= 12,33	Min= 14,92
	Max = 91,88	Max = 90,11
	Moy= 54,41	Moy= 45,50
	ET= 36,76	ET= 31,75

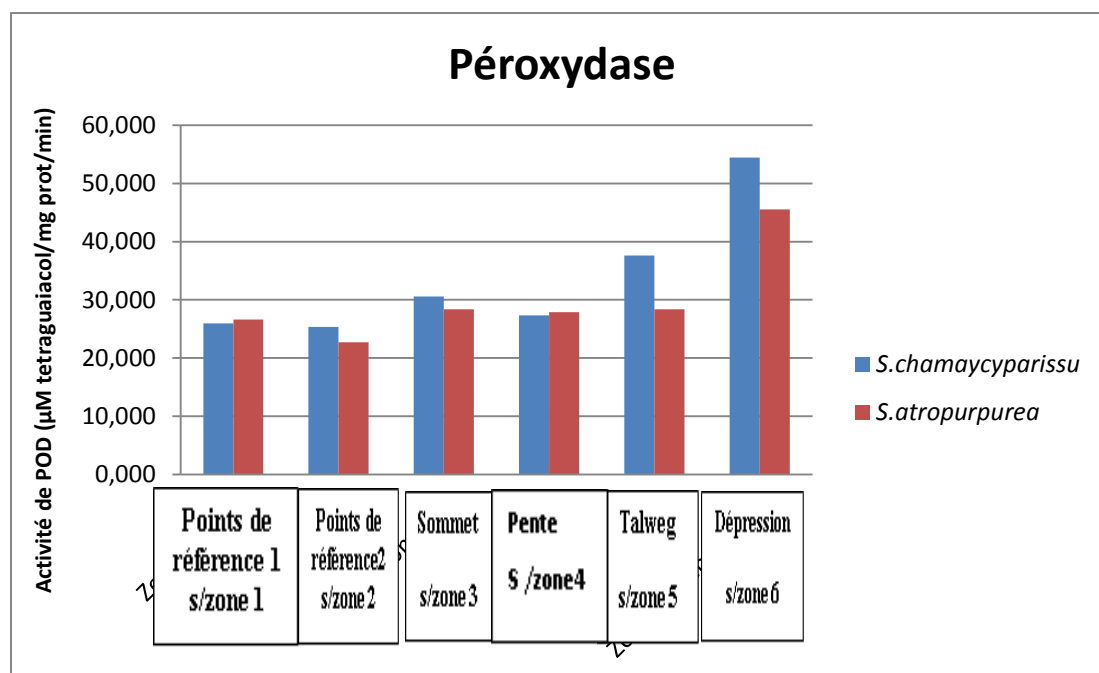


Figure 55 : Activité de la peroxydase de *S.chamaycyparissu* et *S.atropurpurea*

III.2.3.1. Effet du Cadmium sur la Péroxydase

L'activité de la POD des deux plantes *S.chamaycyparissu* et *S.atropurpurea* est déterminée en fonction des concentrations croissantes de Cd dans ces plantes dont elle augmente régulièrement avec ces concentrations. La s/ zone 6 (la dépression) est la s/zone qui enregistre la plus grande activité de POD et la concentration la plus élevée de Cd (cf. chap III.I.I). Il est connu que l'exposition au cadmium perturbe l'équilibre oxydatif et augmente l'activité de la POD (Smeets *et al.*, 2009).

Les mêmes constats ont été trouvés par Tammam *et al.* (2016) dans les racines et les pousses des fèves où il y avait une augmentation de l'activité de la POD, après une exposition au Zn et au Cd. De plus, la POD de *Gossypium hirsutum* a augmenté en activité en présence du Cd comme stress abiotique (Daud *et al.*, 2016). Le stress dû au Cd augmente l'activité de la POD chez le radis (*Raphanus sativus* L.) (El-Beltagi *et al.*, 2010). Les activités de la POD et l'APX ont été significativement augmentées dans les feuilles et les racines du sarrasin tartarien soumises au stress du cadmium (Lu *et al.*, 2019). De même des taux élevés d'enzymes antioxydantes SOD, CAT, GR et POD chez *Chlorella vulgaris* à la suite d'un traitement au Cd dans l'étude de Cheng *et al.* (2016) ont indiqué que ces enzymes pourraient agir en association pour réduire l'impact de la toxicité des métaux. les mêmes résultats ont été

rapportés dans *Acanthophora spicifera*, *Chaetomorpha antennina* et *Ulva reticulata* (Babu *et al.*, 2014).

L'étude de Bounab et Sahli (2014) révèle que l'activité de POD chez *Lens culinaris* augmente avec l'élévation de la concentration de Cd, mais au-delà de 1000 μM , cette activité diminue, cela est expliqué par l'inhibition de la POD par la production excessive H_2O_2 (Asada, 1994).

Mais, chez les plantes de *Phytolacca americana* traitées avec Cu^{3+} , une diminution significative de l'activité du CAT a été observée tandis que les activités SOD, POD et APX ont augmenté d'environ 14,71%, 77,13% et 68,06% respectivement (Zhao *et al.*, 2012). L'activité de la POD diminue avec l'augmentation du niveau de cadmium dans les cultivars du riz (Hassaeen *et al.*, 2006). En outre, une diminution de l'activité de la POD causée par le cadmium a été signalée chez la moutarde (*Brassica juncea*) (Markovska *et al.*, 2009).

III.2.3.2. Effet de l'Antimoine sur la Péroxydase

La POD de *S.chamaycyparissus* s'étale dans son activité avec l'augmentation des concentrations d'antimoine dans la plante et elle atteint son maximum dans la dépression (s/zone 6) avec une concentration en Sb de 105,64mg/kg (cf. chap III.I.I). De nombreux chercheurs ont démontré une augmentation de l'activité de la POD chez les plantes comme *Philadelphus coronarius* et *Vicia faba* en raison de la présence de stress des métaux lourds (Dazy *et al.*, 2009, Kafel *et al.*, 2010; Nadgórska-Socha *et al.*, 2013a). Cependant, l'activité de la POD de *S.atropurpurea* décroît après une certaine concentration limitante de Sb (112,565 mg/kg).

Chai *et al.* (2017) approuvent que l'activité de la peroxydase de *F. tikoua* avec un traitement de 450 $\mu\text{mol/L}$ de Sb durant 24 jours augmente, mais le prolongement de ce traitement à 65-78 jours rend l'enzyme active que sous une concentration de 30 $\mu\text{mol/L}$. Aussi Feng *et al.*, (2009) rapporte l'inhibition de la POD de *Pteris cretica*, *Cyrtomium fortune*, *Cyclosorus dentate* et *Microlepia hancei* par des concentrations élevées de Sb. L'antimoine pourrait inhiber ou stimuler l'activité de plusieurs enzymes antioxydantes avant l'apparition de tout symptôme de toxicité (Pan *et al.*, 2011). Les concentrations élevées de Sb dans le sol ont considérablement réduit la croissance et la biomasse du maïs et ont inhibé les activités de la POD et de la SOD (Dwivedi *et al.*, 2015). Dans l'étude de Rusin *et al.* (2018), le carburant

diesel et l'essence ont provoqué une augmentation de l'activité de POD de blé. La POD de *S.atropurpurea* est corrélée d'une manière positive et significative avec le Sb du sol ($p<0.05$).

III.2.3.3. Effet de l'Arsenic sur la Peroxydase

La POD des espèces étudiées présente une relation proportionnelle dans son activité avec l'augmentation de la concentration d'arsenic dans les plantes (cf. chap III.I.I). D'une façon générale chez les plantes, les enzymes antioxydantes, comme la POD, augmentent dans leurs activités sous un stress d'arsenic (Jin *et al.*, 2010).

L'activité de la POD de *Corchorus olitorius* a augmenté lors de son traitement par l'As (Islam *et al.*, 2014). De même, l'activité de la POD de *Triticum aestivum*L prend de l'ampleur avec l'augmentation de la concentration d'As (Chun-xi *et al.*, 2007). L'activité de la POD chez *Solanum melongena* L. était élevée après son traitement par l'As (Singh *et al.*, 2015) et l'activité de la peroxydase (POD) du blé s'élevait avec l'augmentation des concentrations d'As (Li *et al.*, 2007). L'activité de la POD de *Panax notoginseng* a augmenté pendant un traitement par des concentrations d'arsenic 20 à 260 mg /kg (Zu *et al.*, 2016). Nos résultats sont conformes aux rapports précédents de Diwan *et al.* (2010) et de Dwivedi *et al.* (2010). D'autres auteurs rapportent l'augmentation de l'activité de la peroxydase lors de l'exposition des plantes, à un stress par l'As comme chez *Canavalia ensiformis* (Nascimento *et al.*, 2007) et chez *Cajanus cajan* et *Crotalaria spectabilis* (Felipe *et al.*, 2009).

Toutefois la production du radical superoxyde induit par le stress métallique endommage la structure de la POD par la formation de complexes enzymes-métaux (Hou *et al.*, 2007). Benhamdi *et al.* (2014) mentionnent une diminution de l'activité de la POD de *L. spartum* dans les zones hautement contaminées par l'As, qui peut être dûe aux effets cytotoxiques de la production excessive du H₂O₂, résultant de la concentration excessive de ce métal. Shri *et al.*, (2009) montre que l'activité de la POD des pousses de riz a diminué en présence d'arsenic. Ainsi, le déclin de l'activité de la peroxydase à été signalé dans le cas de *Z. mays* (Duquesnoy *et al.*, 2010) et *O. sativa* (Shri *et al.*, 2009).

III.2.3.4. Effet du Plomb sur la Péroxydase

Le mécanisme de tolérance des plantes à la suite d'un stress oxydatif par le plomb, peut être expliqué par une analyse de différentes enzymes antioxydantes comme la catalase et la peroxydase, qui jouent un rôle en régulant les concentrations des ERO (Lin et Kao, 2000).

A travers les résultats de l'activité de la peroxydases des *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*, on a trouvé que le plomb a induit positivement avec son gradient de concentration la POD où elle atteint son maximum dans la s/zone 6 (cf. chap III.I.I). L'augmentation de l'activité de la POD est corrélée au stress dû au plomb, ce qui suggère qu'il s'agit d'un outil de défense intrinsèque et qui peut être liée à la libération de peroxydase localisé dans les parois cellulaires (Verma *et al.*, 2003). Corrélativement, lors d'un stress au Pb sur *Gossypium hirsutum* cv. TM-1, l'activité de son POD avec d'autres enzymes antioxydantes (CAT, APX et SOD) était élevée (Khan *et al.*, 2016) et celle de la POD a augmenté dans les extraits de feuilles de *Raphanus sativus* L. traitées au Pb (El-Beltagi *et al.*, 2010). Par suite, l'activité de POD de *Triticum aestivum* L. a considérablement augmenté avec l'élévation des concentrations de plomb (Lamhamdi *et al.*, 2011). L'activité de la POD de *Sasa kongosanensis* a augmenté lors son traitement au Pb (Emamverdian *et al.*, 2017). Bah *et al.* (2011) montre que le traitement au Pb de *Typha angustifolia* induit la hausse de l'activité de sa POD.

Néanmoins, chez, *S.atropurpurea* après une certaine concentration de Pb, la POD décroît et cela dans la sous zone 3 (sommets) (la zone la plus polluée par le Pb). L'inhibition provoquée par le plomb est la conséquence, généralement, d'une interaction entre le plomb et les groupements -SH de l'enzyme (Seregin and Ivanov, 2001; Sharma and Dubey, 2005). Cette inactivation enzymatique est due, soit à une liaison au niveau du site catalytique, soit ailleurs sur la protéine, entraînant une modification de sa structure tertiaire. Le plomb peut également se lier aux groupements -COOH de la protéine et provoquer les mêmes effets. La POD de *S.atropurpurea* est corrélée positivement et significativement avec le Pb du sol ($p < 0.05$).

III.2.3.5. Effet du Zinc sur la Péroxydase

L'effet de la concentration de zinc dans la plante, sur l'activité enzymatique de la peroxydases chez *S.atropurpurea* et *S.chamaycyparissuse* se résume en deux phases ; la première est celle, pendant laquelle l'activité est dépendante de la concentration et d'une

pointe dans la sous zone 6 (dépression). La deuxième phase est une phase de déclin pour les deux plantes dans la sous zone 5, dont le point est extrêmement affecté par le Zn (cf. chap III.I.I). Chez les plantes tolérantes, l'activité de la POD s'est révélée plus élevée, pour les protéger contre le stress oxydatif (Sreenivasulu *et al.*, 1999).

En accordance, l'excès de Zn et de Cu augmentait l'activité de la POD de *Phytolacca americana*, alors que l'excès de Mn l'inhibait (Zhao *et al.*, 2012). Ainsi l'activité de la POD de *Sasa kongosanensis* a augmenté en présence de Zn (Emamverdian *et al.*, 2017). Cela a été également signalé pour l'activité de la POD de *Astragalus neo-mobayeniin* sous stress de Cu, dans l'étude de Karimi *et al.*, (2012). Les feuilles de *Olea europaea* L traitées par une combinaison de zinc et de cuivre, avec des concentrations qui augmentent progressivement, montrent une augmentation de l'activité de la POD en réponse au stress métallique (Liang et Yang, 2019). Chez la canne à sucre et les feuilles de blé, les concentrations élevées en Zn ont entraîné, la stimulation de l'activité de la POD (Jain *et al.*, 2010 ; Li *et al.*, 2013)

Par contre, une diminution des activités de POD et de CAT, en réponse à un excès de Zn, a été observée dans les feuilles et les racines de diverses plantes (Ozdener et Aydin, 2010). L'exposition du maïs à des concentrations élevées de zinc n'augmente pas l'activité de la POD (Saeidnejad et Kafi, 2013). Selon Hodžić *et al.*(2019), un traitement prolongé (plus de 30 jours) par le Zn, des feuilles de deux plantes médicinales *Melissa officinalis* L. et *Valeriana officinalis* L. diminue l'activité de leur POD. Xie *et al.* (2000) ont étudié les effets de la pollution par le Hg^{2+} sur l'activité de la peroxydase de *Euryale ferox Salisb* ; ces résultats ont suggéré que l'activité de la POD des racines, diminuait avec l'augmentation de la concentration en Hg^{2+} .

III.2.3.6. Effet du Chrome sur la Peroxydase

Les données de l'activité de la POD relativement au chrome, présentent une divergence entre les deux plantes. Quant à la POD de *S.atropurpurea*, son activité est dépendante de sa concentration, dont son extrémum est situé dans la sous zone 6(dépression) qui présente le consortium de Cr (cf. chap III.I.I). Pour *S.chamaycyparissus*, la peroxydase montre une variabilité d'activité et donne une courbe triphasique : une limite maximale dans la sous zone 6 (dépression), un déclin dans les sous zones 1 et 4 et vers la fin, une montée à nouveau dans la sous zone 5. Les résultats de l'activité de la POD de *S.chamaycyparissus* indiquent qu'elle est impliquée dans la défense anti-oxydante à un certain niveau, à faible concentration de Cr (Mahabubur Rahman *et al.*, 2010).

Lorsque *Hordeum vulgare* L. était exposée à un stress lié au Cr, les activités de SOD, POD, APX, CAT augmentaient considérablement (Ali *et al.*, 2013). Les résultats d' Islam et al. (2014) montrent que l'activité de POD de *Corchorus olitorius a* augmenté sous un stress dû au chrome. L'activité de la POD de *Typha angustifolia*, sous contrainte de Cr s'est élevée (Bah *et al.*, 2011). De même, Zaheer et al. (2015) ont constaté que la POD dans les racines et les feuilles de *B. napus* L. avait considérablement augmenté, sous traitement au Cu. Liu et al. (2008) ont aussi constaté que, lorsque les semis d'*Amaranthus viridis* L. étaient traités avec le Cr⁶⁺, à des concentrations de 10⁻⁵ M et 10⁻⁴ M, l'activité de la POD s'était significativement accrue.

À l'inverse, Dey et al. (2009) ont rapporté que, dans les plants de blé, les conditions de stress du Cr diminuaient l'activité de la POD. Et à des concentrations élevées de Cr, l'activité de la POD a diminué à la fois, dans les feuilles et les racines de *Kandelia candel* L. (Mahabubur Rahman *et al.*, 2010). Les activités de la POD, l'APX et la GR des plantes ont été altérées par les concentrations élevées de chrome (Islam *et al.*, 2014). Ces dernières ont provoqué la diminution de l'activité de la POD chez *Vigna radiata* L. Sous l'effet du Cr, les ROS se sont accumulés dans les plantes et par conséquent, une concentration accrue de H₂O₂ est observée chez les plantes et les activités de la POD se sont modifiées lorsque les concentrations de Cr se sont avérées plus élevées dans les plantes (Jabeen *et al.*, 2016). La tolérance au Cr diffère considérablement d'une espèce végétale à l'autre et d'un génotype à l'autre (Sinam *et al.*, 2012).

III.2.4. La polyphénoloxydase (PPO)

La polyphénoloxydase joue un rôle clé dans le système photosynthétique et peut fournir une base pour l'accumulation et la détoxification de métaux lourds dans les plantes (Lavid *et al.*, 2001). Le tableau 17 montre les statistiques de l'activité de la GST chez *S. chamaycyparissus* et *S. atropurpurea*.

Tableau 17 : Données Statistiques de l'activité de la polyphénol-oxydase chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

	<i>S.chamaycyparissus</i>	<i>S.atropurpurea</i>
Zone1 : point de référence 1	Min= 0,0024	Min= 0,0013
	Max = 0,0059	Max = 0,0099
	Moy= 0,0046	Moy= 0,0055
	ET= 0,0016	ET= 0,0035
Zone 2 : point de référence 2	Min= 0,0041	Min= 0,002
	Max = 0,0151	Max = 0,0126
	Moy= 0,008	Moy= 0,0066
	ET= 0,0049	ET= 0,0045
Zone 3 : Sommet	Min= 0,0023	Min= 0,0024
	Max = 0,0259	Max = 0,0248
	Moy= 0,0125	Moy= 0,0108
	ET= 0,0212	ET= 0,0098
Zone 4 : Pente	Min= 0,0052	Min= 0,0064
	Max = 0,026	Max = 0,0154
	Moy=0,0109	Moy=0,0105
	ET= 0,01	ET= 0,0041
Zone 5 : Talweg	Min= 0,0048	Min= 0,0091
	Max = 0,0434	Max = 0,428
	Moy= 0,024	Moy= 0,0201
	ET= 0,0212	ET= 0,0153
Zone 6 : Depression	Min= 0,0162	Min= 0,0035
	Max = 0,047	Max = 0,302
	Moy= 0,0259	Moy= 0,0851
	ET= 0,0142	ET= 0,1448

La figure 56, illustre les résultats de l'activité enzymatique antioxydante de la PPO de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*.

En général, l'activité de la polyphénoloxydase est différente entre les plantes, celle de *S.chamaycyparissus* présente des taux plus élevés que celle de *S.atropurpurea* L. La corrélation entre la polyphénoloxydase de *S.chamaycyparissus* et la peroxydase de *S.atropurpurea* est positivement significative ($p < 0.05$).

L'analyse des teneurs de la PPO pour *S. chamaycyparissus*, montre une variation très faible, une telle constatation fait apparaître un effet sous zone non significatif ($F = 1,065$, $P = 0,411$). Les fluctuations des valeurs de la PPO pour *S. atropurpurea* L. sont peu remarquables et l'anova n'a pas révélé d'effet sous zone significatif ($F = 2,042$, $P = 0,120$).

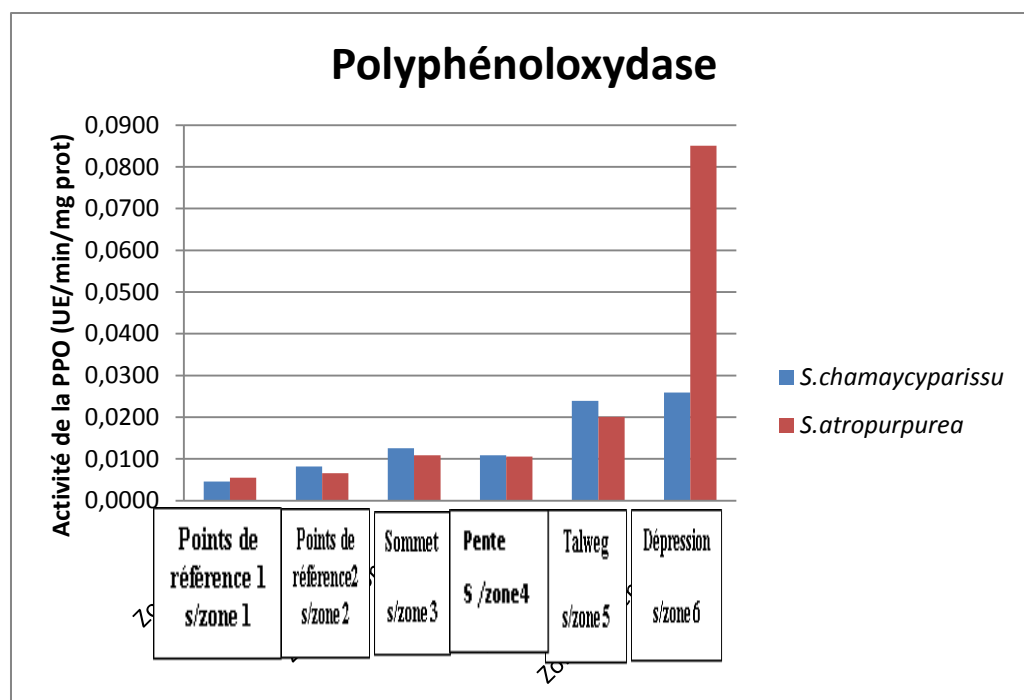


Figure 56 : Activité de la polyphénoloxydase de *S. chamaycyparissus* et *S. atropurpurea*

III.2.4.1. Effet du Cadmium sur la polyphénoloxydase

L'augmentation de la concentration du cadmium induit l'augmentation de l'activité de la PPO de *S. chamaycyparissus* et de *S. atropurpurea*, dont une pointe d'activité est trouvée au niveau de la dépression (cf. chap III.I.I). Cette hausse induite par le stress de Cd est une réponse de détoxification et de défense de la plante (Cratao *et al.*, 2005).

Egalement, l'activité de la PPO chez *Arabidopsis thaliana*, était constante lors de son traitement, par des concentrations de 50 et 80 μM de Cd, mais à une concentration de 100 μM , une augmentation significative a été observée (Saffar *et al.*, 2009). L'activité de la PPO de *Pisum sativum* L. a augmenté d'une manière significative avec l'augmentation de la concentration d'actétate de cadmium (El Beltagi *et al.*, 2013). Après un traitement de 5 jours avec le Cd, on constate une induction significative de la PPO d'haricot mungo (Biyani *et al.*, 2019). Un résultat similaire a été rapporté par Amin-Mohamed *et al.* (2009) lors d'une activité élevée de la polyphénol oxydase de *Raphanus Sativus* L. et après un traitement au cadmium où il a été démontré dans les feuilles et les racines, qu'une augmentation a eu lieu. Sharma *et al.* (2014) ont observé que l'activité de la PPO augmentait considérablement sous stress de Cd

durant une expérimentation de 60 jours, chez des plantes de *Raphanus sativus* L. avec une valeur maximale observée, à une concentration de 1,0 mM de Cd.

Néanmoins, après 14 jours d'exposition au Ni, Song *et al.* (2018) ont rapporté une augmentation initiale, suivie d'une diminution de l'activité de PPO qui a été observée chez *Hydrilla verticillata*, avec une concentration croissante de Ni. La PPO des racines principales du radis et de la carotte a progressivement perdu son activité avec la concentration croissante de Cd, dans le liquide de culture (Chen *et al.*, 2003). Le stress osmotique a entraîné une réduction de l'activité de la PPO chez le soja (Radhakrishnan *et al.*, 2012). Zheng *et al.* (2010) ont démontré que l'activité de la PPO de *Glycyrrhiza uralensis* diminuait avec l'augmentation de la concentration en Cd. La présence du cadmium dans le milieu de croissance des cultivars de blé, conduit à une décroissance dans l'activité antioxydante de la PPO (Taie *et al.*, 2019). Chez le concombre, le traitement au cadmium à 12, 24 et 48 h a significativement diminué l'activité de la PPO (Wang *et al.*, 2019). L'étude statistique indique une corrélation positive et très hautement significative ($p < 0.001$) entre la PPO de *S.atropurpurea* et la concentration de Cd dans cette plante.

III.2.4.2. Effet du Chrome sur la polyphénoloxydase

On résume l'activité de la POD par rapport au chrome par une activité maximale dans la dépression, pour *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*. Cette activité diminue chez *S.chamaycyparissus* dans le Point de référence1, qui est le point le plus contaminé en chrome (cf. chap III.I.I). La polyphénol oxydase joue un rôle important dans la réponse de défense de la plante contre le stress au Cr et dans celle antioxydante adaptative (Sullivan *et al.*, 2014).

L'activité de la PPO de *Plantago ovatoa* a augmenté avec l'augmentation de la concentration du Cr, puis a progressivement diminué avec des concentrations plus grandes (Kundu *et al.* 2018). Des résultats similaires, ont été trouvés chez *Jatropha curcus* L., où l'activité de la polyphénol oxydase, était élevée sous un traitement au Cr (VI) (Chinmayee *et al.*, 2014). Mittler (2002) a signalé que le stress dû au Cr, exposé à 196 μ M, pendant 4 jours en culture hydroponique, renforçait l'activité des enzymes antioxydantes, dans les cultivars de haricot mungo. Une étude a été entreprise sur le tournesol (*Helianthus annuus*) pour définir l'effet du triadiméfon (TDM) couplé à un stress hydrique, et il a été observé que l'activité de la PPO augmentait dans ce cas par rapport au témoin (Manivannan *et al.*, 2008). La PPO de

Raphanus sativus L. a montré une augmentation d'activité lors d'un stress au Hg (Sharma *et al.*, 2012b). Egalement, chez *Brassica napus*, (Gill *et al.*, 2016) le stress provoqué par le Cr a induit l'activité de la PPO de *Phaseolus vulgaris* (Karthik *et al.*, 2016).

Nos résultats pour *S.chamaycyparissus* confirment, les conclusions de Jaleel *et al.* (2007) qui avaient constaté que l'activité de la PPO était réduite par l'effet d'un stress hydrique et celles de Kovacik *et al.* (2013), qui ont également constaté une diminution sur l'activité de la PPO, sous l'effet des hautes concentrations de Cr chez *Matricaria chamomilla* L.

III.2.4.3. Effet de l'Arsenic sur la polyphénoloxydase

La concentration d'arsenic influe, toujours sur l'augmentation de l'activité de la PPO chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* et le pic de cette activité est enregistré dans la sous zone 6 (dépression) comme, étant la sous zone la plus contaminée par l'As (cf. chap III.I.I). *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* lorsqu'elles sont soumises à un stress d'arsenic dans l'environnement, s'adaptent en augmentant l'activité de la PPO qui oxyde les composés phénoliques toxiques et augmente ainsi la résistance du végétal au stress oxydant (Subhashini *et Reddy*, 1990).

Par conséquent, les traitements par de grandes concentrations d'arsenic et à de hautes températures peuvent provoquer des stress additifs et améliorer l'activité de la PPO chez *Basella alba* (Siddika *et al.*, 2015). Des cultivars de *Brassica napus* (ZS 758 et Zheda 622) soumis à un gradient ascendant de concentration d'As présentent une augmentation dans l'activité de leur PPO (Farooq *et al.*, 2016). En augmentant l'ampleur du stress salin dans les feuilles et les racines de *Phaseolus vulgaris* L.cv.Derakhshan, on note une augmentation de l'activité de la PPO (Farhangi-Abriz *et al.*, 2017). Un stress au cobalt provoque l'élévation de l'activité de la PPO chez *Vigna radiata* (Jayakumar *et al.*, 2008). De la même façon, le stress hydrique stimule l'activité de la PPO chez *Populus spp.* (Popović *et al.*, 2016)

Les activités enzymatiques de la CAT et la POX de *Lemna gibba* diminuent avec l'exposition à des concentrations élevées d'arsenic (Leão *et al.*, 2014)

III.2.4.4. Effet de l'Antimoine sur la polyphénoloxydase

La mesure de l'activité de la PPO, en fonction de la concentration d'antimoine dans la plante indique que, l'augmentation de la concentration de Sb provoque l'augmentation de l'activité de la PPO de *S.chamaycyparissus* et de *S.atropurpurea* et atteint un plafond dans la sous zone 6 (dépression) (cf. chap III.I.I). L'augmentation de l'activité de la PPO sous un stress abiotique traduit sa capacité d'oxyder et de dégrader les substances toxiques telles que les composés phénoliques qui sont généralement accumulées lors du stress (Zawistowski *et al.*, 1991).

La PPO du maïs sous un stress salin présente une augmentation dans son activité antioxydante (Gholizadeh *et al.*, 2010). Celle de la SOD et l'APX chez *Helianthus annuus* L. a connu une diminution avec l'élévation des concentrations de Sb (Ortega *et al.*, 2017).

La PPO de *S.atropurpurea* a connu un décroissement dans le talweg qui présente la concentration la plus élevée de Sb, un résultat similaire à celui de krishnan *et al.* (2014) a montré une augmentation de l'activité de la PPO de *Salicornia brachiata*, dans un état de faible salinité, ainsi qu'une diminution durant une forte salinité. Ainsi Feng *et al.* (2011), Pan *et al.* (2011) et Chai *et al.* (2016) ont décrit une diminution progressive de l'activité de la SOD en réponse à l'augmentation des concentrations de Sb.

III.2.4.5. Effet du Zinc sur la polyphénoloxydase

Le comportement des PPO de *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*, en présence du zinc, se récapitule en deux phases pour les deux plantes. Dans un premier temps, l'activité de l'enzyme s'élève parallèlement avec l'augmentation de la concentration du zinc et il en résulte une activité maximale au niveau de la sous zone 5 (dépression). Et dans un deuxième temps l'activité commence à décroître sous l'influence de la grande concentration en Zn, dans la sous zone 5 (talweg) (cf. chap III.I.I).

L'augmentation de l'activité de la polyphénol oxydase, sous stress de zinc, indique la dégradation des substances toxiques accumulées, lors d'un stress métallique. La diminution de l'activité est le résultat de son altération ou inhibition par les concentrations élevées de Zn (Weisany *et al.*, 2012).

En parallèle, la PPO du péricarpe de litchi présente une diminution dramatique dans son activité, une fois soumise à un stress thermique à 60°C (Mizobutsi *et al.*, 2010). Chez *Arachis hypogaea* L. un traitement avec des concentrations élevées de Zn, provoque l'élévation de l'activité de la PPO (Bodar *et al.*, 2018). Kheirizadeh *et al.* (2016), Babaei *et al.* (2017) et Foroutan *et al.* (2018) rapportent l'augmentation de l'activité de la PPO chez le triticale, *Triticum aestivum* et *Moringa peregrina* respectivement, lors d'un traitement par des concentrations élevées par le ZnO. *Kandelia obovata* exposée à un gradient de concentration de Zn, présente une augmentation dans l'activité de la PPO (Chen *et al.*, 2019). De plus, Wadhwa *et al.* (2014) rapportent une augmentation de l'activité de la PPO chez *Cyamopsis tetragonoloba*, lors de son traitement par des concentrations élevées en Zn.

Inversement, la PPO de *Carthamus tinctorius* L. traitée par le ZnO, montre une activité diminuée à des concentrations élevées de ZnO (Hafizi *et al.*, 2018). Ainsi *Vigna unguiculata*, exposée à des concentrations très élevées de Zn, décroît l'activité de la PPO (Michael *et al.*, 2014).

III.2.4.6. Effet du Plomb sur la polyphénoloxydase

Globalement, l'augmentation de la concentration du plomb, induit l'augmentation de l'activité de la PPO de *S.chamaycyparissus* et de *S.atropurpurea*. On enregistre une pointe d'activité dans la sous zone 6 (dépression) pour les deux plantes (cf. chap III.I.I). Donc, la PPO joue un rôle substantiel dans l'adaptation et la survie ultime de la plante, sous stress de Pb en tant qu'une enzyme liée à la défense (Shu *et al.*, 2012).

Similairement, l'activité de la PPO chez *Ceratophyllum demersum* L. et *Hydrilla verticillata* a eu une réponse significative à la concentration en plomb et a augmenté progressivement avec l'augmentation de la concentration en Pb (Li *et al.*, 2018). L'exposition au Pb a augmenté l'activité de la PPO chez *Coronopus didymus* L., d'une manière dose-dépendante (Sidhu *et al.*, 2017). De même, Wang *et al.* (2011) ont rapporté que le stress induit par le Pb, augmentait l'activité de la PPO dans les feuilles de *Vallisneria natans*. Singh *et al.* (2011) ont observé une augmentation de l'activité de la PPO en réponse à des niveaux élevés de Pb dans les racines de *B. campestris*. Le traitement au cuivre provoque une augmentation de l'activité de la PPO de *Brassica juncea* (Kaur *et al.*, 2015). Kohli *et al.* (2018) rapportent

qu'à la suite de l'induction positive de l'activité de la PPO de *Brassica juncea* L. une réponse de défense vis-à-vis un stress au plomb a été découverte.

Puisque des ROS en excès ont été détectés chez des plantes exposées au Pb, la diminution de l'activité enzymatique pourrait également être attribuée au stress oxydatif, induit par le Pb (Yan *et al.*, 2006; Huang et Huang, 2008) ; ce qui est le cas de la PPO de *S.atropurpurea* qui a diminué sous une concentration plus élevée de Pb (sommet). Ce résultat est en accord avec les résultats de Rivero et al. (2001) qui indiquent que le stress par le froid a provoqué une diminution significative de l'activité totale de la PPO, chez la pastèque, lorsqu'elle est transférée de 35 à 15 ° C. L'activité de la PPO de *Ceratophyllum demersum* L. tend à baisser graduellement à mesure que la concentration du plomb augmente (Chen *et al.*, 2015). Jiang et al. (2018) trouvent que l'activité de la PPO de *Populus alba*, diminue avec l'augmentation progressive du Pb. Egalement, la PPO du blé montre une diminution d'activité lors de sa culture en présence de plomb, dans le milieu de croissance (Taie *et al.* , 2019).

III.2.5. La phénylalanine-ammonia-lyase (PAL)

La phénylalanine-ammonia-lyase, est une enzyme essentielle dans les voies métaboliques des phénylpropanoïdes, peut refléter la capacité de défense de la plante et le taux de synthèse des métabolites (Macdonald *et al.*, 2007).

On résume les principales statistiques de l'activité de la PAL chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea* dans le tableau 18. Selon la figure 57, nous constatons, une fois de plus que c'est la *S.atropurpurea* qui présente le taux le plus élevé de la PAL que celle de *S.chamaycyparissus*.

Il existe une corrélation positive et très hautement significative ($p < 0.001$) entre la PAL de *S.chamaycyparissus* et de *S.atropurpurea* et une corrélation positivement significative ($p < 0.05$) entre la PAL et la glutathion s-transférase de *S.atropurpurea*. On remarque aussi que la PAL de *S.atropurpurea* et la catalase de *S.chamaycyparissus* ont une corrélation négative très significative ($p < 0.01$). En outre, on a trouvé une corrélation entre la PAL et la catalase de *S. atropurpurea*, négative et très significative ($p < 0.01$). Et en dernier, une corrélation positive et significative ($p < 0.05$) apparaît entre la PAL et la peroxydase de *S.chamaycyparissus* et une corrélation positive et significative entre la PAL et la POD de *S.atropurpurea* ($p < 0.05$).

Tableau 18 : Données Statistiques de l'activité de phénylalanine-ammonia-lyase chez *S.chamaycyparissus* et *S.atropurpurea*

	<i>S.chamaycyparissus</i>	<i>S.atropurpurea</i>
Zone1 : point de référence 1	Min= 12,34	Min= 2,76
	Max = 34,21	Max = 36,81
	Moy= 18,34	Moy= 16,88
	ET= 10,60	ET= 14,68
Zone 2 : point de référence 2	Min=0,075	Min= 12,78
	Max = 0,28	Max = 45,20
	Moy= 0,20	Moy= 29,55
	ET= 0,09	ET= 13,66
Zone 3 : Sommet	Min= 18,27	Min= 24,47
	Max = 44,135	Max = 78,14
	Moy= 33,7574	Moy= 50,16
	ET= 10,96	ET= 24,61
Zone 4 : Pente	Min= 18,19	Min= 32,14
	Max =76,61	Max =54,72
	Moy= 47,97	Moy= 45,39
	ET= 26,01	ET= 9,71
Zone 5 : Talweg	Min= 10,81	Min= 12,47
	Max = 101,47	Max = 117,35
	Moy= 49,63	Moy= 51,90
	ET= 40,60	ET= 47,11
Zone 6 : Depression	Min= 60,96	Min= 54,86
	Max = 86,12	Max = 84,81
	Moy= 74,91	Moy= 65,47
	ET= 13,06	ET= 13,23

Les résultats de l'activité de la PAL de *S.chamaycyparissus* et de *S.atropurpurea* sont indiqués dans la figure 57.

Il apparait que la PAL de *S.chamaycyparissus* présente des valeurs plus au moins homogènes, d'une sous zone a l'autre. Ceci a été mis en évidence, par l'analyse de la variance qui a révélé un effet sous zone, non significatif ($F= 2,063$, $P=0,117$).

Les teneurs en PAL pour *S.atropurpurea* L. présentent une variation plus au moins importante, une telle variation a été clairement mise en évidence par l'analyse de la variance (ANOVA), en faisant ressortir un effet sous zone significatif ($F= 6,031$, $P=0,001$). A la suite de cette analyse ; une application du test de newman-keuls permet de déterminer les différences significatives entre les moyennes des groupes, dans une analyse de la variance. Les résultats de ce test, nous permettent de distinguer quatre groupes homogènes :

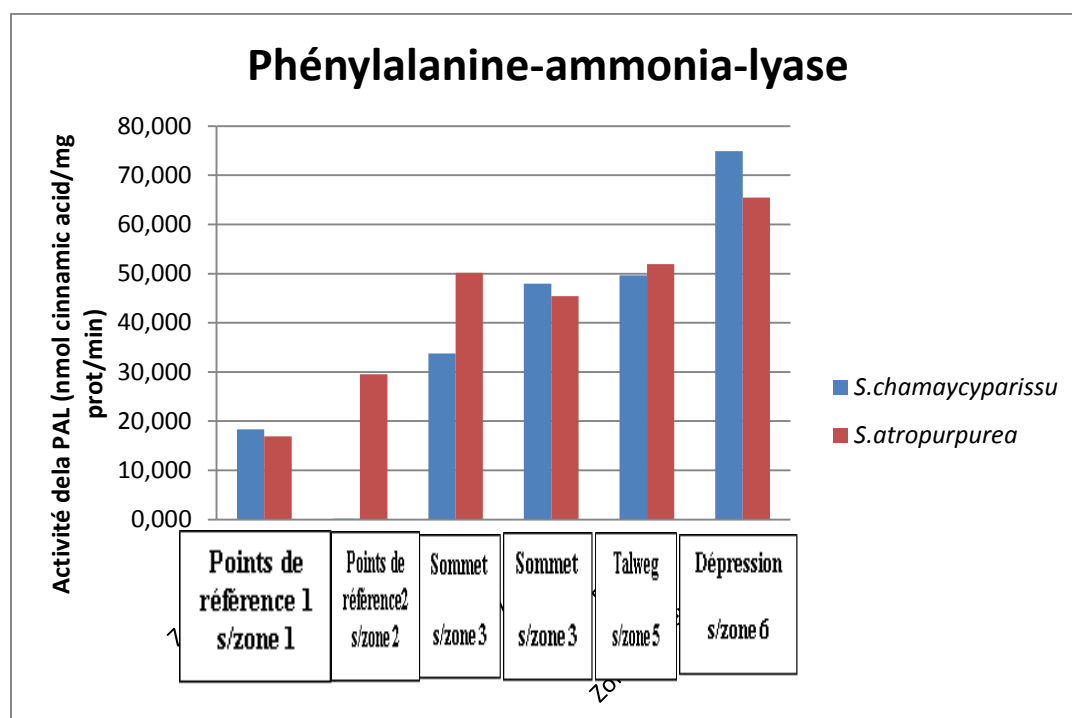


Figure 57 : Activité de la phénylalanine-ammonia-lyase de *S. chamaycyparissus* et *S.*

→ **groupe « a »** correspond à une seule sous zone, c'est une pente, qui présente la valeur moyenne de PAL, elle est de l'ordre de 0,204...

→ **groupe « b »** correspond à une seule sous zone, c'est un point de référence 2, qui présente la valeur moyenne d PAL qui est de l'ordre de 18,340...

→ **groupe « ab »** correspond à trois sous zone : point de référence 1, sommet, talweg, présentant des valeurs moyennes de PAL comprise entre 33,757 et 49,630...

→ **groupe « c »** correspond à une seule sous zone, c'est une dépression dont la valeur moyenne de la PAL est de 74,919.

III.2.5.1. Effet du Cadmium sur la phénylalanine-ammonia-lyase

La PAL de *S. atropurpurea* et de *S. chamaycyparissus* a une activité concentration-dépendante par rapport au cadmium, l'activité la plus élevée est détectée dans la sous zone 6 (dépression) (cf. chap III.I.I). En réponse aux stimuli biotiques et abiotiques, l'activité de la

PAL des plantes sera augmentée pour catalyser la synthèse de l'acide cinnamique, à partir de phénylalanine pour protéger la plante (Ngadze *et al.*, 2012).

De même Kovacik et Backor (2007) rapportent que sur la base d'essais enzymatiques, il a été démontré que l'activité PAL de la camomille était induite significativement par l'exposition au cadmium et était corrélée à l'espèce végétale et à la concentration du Cadmium. L'activité de la PAL augmente en réponse au stress par la chaleur et le froid (Levine *et al.*, 1994 ; Leyva *et al.*, 1995). *Prosopis glandulosa*, traitée avec des concentrations élevées de cadmium montre une augmentation dans l'activité de la PAL (González-Mendoza *et al.*, 2018). Un traitement au Cd de *Brassica juncea* L. induit l'activité antioxydante de la PAL (Kaur *et al.*, 2017). La stimulation de l'activité de la PAL a déjà été notée dans des plantes exposées au cuivre et au cadmium (Jouili et Ferjani, 2003; Kovacik et Klejduš, 2008).

Pawlak-Sprada *et al.* (2011) trouvent que l'exposition du soja au cadmium, provoque au début, l'augmentation de l'activité de la PAL, qui diminue dans un deuxième temps, avec l'élévation des concentrations du Cd. Une diminution de l'activité de la PAL a été signalée dans les frondes de *Azolla imbricate*, exposées au cadmium (Dai *et al.*, 2006).

III.2.5.2. Effet du Chrome sur la phénylalanine-ammonia-lyase

Le stress dû, au chrome, induit la PAL des plantes. On a trouvé que l'activité de la PAL de *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus*, augmente régulièrement avec l'élévation de la concentration du Cr, dans la plante, provoquant un pic dans la sous zone 6 (dépression) (cf. chap III.I.I). L'activité enzymatique dans la plante décrit, la stratégie de survie et la réponse à l'augmentation du stress, dû au Cr, renforçant ainsi le rôle de cette enzyme dans la lutte contre le stress (Kundu *et al.*, 2018).

Selon Kundu *et al.* (2018) l'activité de la PAL de *Plantago ovata* a augmenté progressivement avec l'élévation de la concentration de Cr (à partir 0,3 mM) et elle a été saturée à des concentrations plus élevées (1,5 mM et au-dessus). Suthar *et al.* (2014) rapportent, qu'un traitement pendant, une semaine à une concentration de 200 µM de Cr, des plantes de *Vigna radiata* a provoqué un stress. Des concentrations élevées de cobalt augmentent l'activité de la polyphénoloxydase chez *Raphanus sativus* (Jayakumar *et al.*, 2007) et chez *Vigna unguiculata* (Vijayarangan, 2011).

Cependant la PAL de *S.chamaycyparissus* en dessus de la concentration de Cr dans la sous zone 6 (dépression) fait un déclin au niveau de la sous zone 5 et la sous zone 1 vu son inhibition par les hautes concentrations du Cr dans ces zones. Un résultat similaire chez *Glycine max.L.*, où l'activité de la PAL diminue en présence de NaCl 100 mM (Simaei *et al.*, 2012) et chez *Matricaria chamomilla L.* dont l'activité de la PAL diminue avec l'augmentation des concentrations du Cr (Kovacik *et al.*, 2013).

III.2.5.3. Effet de l'Arsenic sur la phénylalanine-ammonia-lyase

La PAL de *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus*, présente une droite dans son activité, en fonction de la concentration d'As. L'activité maximale est notée dans la sous zone 6 (dépression) comme étant le point le plus concentré en As (cf. chap III.I.I). Les composés toxiques, comme l'arsenic, favorisent une augmentation de la génération de ROS, ce qui entraîne des dommages oxydatifs dans les biomolécules et les structures subcellulaires. Et pour éviter ces effets néfastes, les plantes développent des mécanismes de tolérance tels que l'activation des systèmes antioxydants enzymatiques (Mishra *et al.*, 2011). Les changements dans l'activité des enzymes antioxydantes, lors du stress, peuvent expliquer la capacité d'une plante à tolérer le stress et à atténuer les effets (Kertulis-Tartar *et al.*, 2009).

Les concentrations élevées du cobalt a favorisé de manière significative l'activité de la PAL chez *Ocimum basilicum L.* (Azarakhsh *et al.*, 2015). L'exposition à l'arsénite (As^V) et l'arséniate (As^{III}), provoque une augmentation dans l'activité de la SOD, la POX et l'APX chez *Lactuca sativa L.* (Gusman *et al.*, 2013). Chez *Brassica napus L.* l'exposition à des concentrations élevées d'As, augmente l'activité de la PAL (Farooq *et al.*, 2016). Après une exposition au Cu pendant 96h, l'activité de la PAL de *Prosopis glandulosa* montre une augmentation (González-Mendoza *et al.*, 2018). En parallèle, l'exposition de *Triticum aestivum* aux rayonnements UV stimule l'activité de la PAL (Chen *et al.*, 2019). Cette dernière chez la *S.atropurpurea* et l'arsenic du sol présentent une corrélation positive et significative entre eux ($p<0.05$).

III.2.5.4. Effet de l'Antimoine sur la phénylalanine-ammonia-lyase

Selon les données de l'activité antioxydante de la PAL *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus*, on a constaté que cette activité était dépendante de la concentration de Sb dans la plante. La plus grande activité est obtenue au niveau de la sous zone 6 (dépression) (cf. chap III.I.I). Alors qu'à des concentrations de Sb plus grandes notamment dans le talweg, chez *S.atropurpurea*, cette activité diminue. La PAL joue un rôle clé dans la liaison du métabolisme primaire au métabolisme phénylpropanoïde et pourrait remplir des fonctions liées à la défense. Le déclin de l'activité de la PAL est attribué à l'inactivation de la protéine dûe à l'activité délétère des ERO. (MacDonald et D'Cunha, 2007).

Similairement, chez *Populus spp.*, le stress hydrique provoque une augmentation dans l'activité de la PAL (Popović *et al.*, 2016). et chez *Brassica napus* (Rezayian *et al.*, 2018). La PAL du maïs présente une activité élevée lors d'un stress salin (Gholizadeh *et al.*, 2010). De plus, le stress provoqué par les concentrations élevées de l'acide acétique et de l'acide salicylique, augmente l'activité de la PAL chez la tomate (Al-Wakeel *et al.*, 2013). Chez *Fagopyrum esculentum* l'activité antioxydante de la PAL a augmenté sous l'effet du stress de l'aluminium (Simrnov *et al.*, 2015). Le stress provoqué par les UV induit positivement l'activité de la PAL chez *Vigna radiata* (Goyal *et al.*, 2014). La PAL et l'antimoine de *S.chamaycyparissus* ont une corrélation positivement significative entre eux ($p < 0.05$).

III.2.5.5. Effet du Zinc sur la phénylalanine-ammonia-lyase

La variation de l'activité de la PAL de *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus*, en présence du Zn dans la plante est bi-phasique. Dans la première phase l'activité augmente avec celle de la concentration du zinc et atteint un plafond dans la sous zone 6 (dépression) (cf. chap III.I.I). Et dans la deuxième phase où la concentration de Zn est plus élevée (sous zone 5(talweg)), la PAL décline.

Caryopteris mongolica et *Lactuca sativa*, exposées aux rayonnements UV présentent une induction dans l'activité de leur PAL (Liu *et al.*, 2012 ; Lee *et al.*, 2014). Un taux élevé de cobalt a augmenté l'activité de polyphénoloxydases chez *Raphanus sativus* (Jayakumar *et al.*, 2007) et chez *Vigna unguiculata* (Vijayarangan, 2011). Le stress provoqué par le Zn

stimule l'activité de la PAL chez *Jatropha curcas* (Luo *et al.*, 2010). En outre, *Cyamopsis tetragonoloba* traité par un gradient ascendant de Zn dans son milieu de croissance présente, une augmentation dans l'activité antioxydante de la PAL (Wadhwa *et al.*, 2014). Le stress dû au froid conduit à une augmentation dans l'activité de la PAL chez *Prunus persica* (Wang *et al.*, 2019)

III.2.5.6. Effet du Plomb sur la phénylalanine-ammonia-lyase

Les résultats de l'activité antioxydante de la PAL de *S.atropurpurea* et de *S.chamaycyparissus*, indiquent que cette activité est contrôlée par la concentration de Pb, et qu'elle augmente constamment avec la hausse de la concentration, avec une activité maximale dans la dépression (cf. chap III.I.I). Comme les métabolites de la PAL sont des précurseurs de nombreuses molécules de défense, les modifications de son activité peuvent refléter l'état oxydant des cellules végétales. Les recherches ont montré que lorsque les plantes sont soumises à un stress métallique, l'activité PAL augmente, la synthèse de la lignine est induite, le métabolisme secondaire s'accélère et la résistance à l'oxydation est renforcée, pour lutter contre la toxicité des métaux lourds (Kovacic et Backor, 2007).

L'activité PAL dans *Ceratophyllum demersum* L. et chez *Hydrilla verticillata* augmentait progressivement avec l'élévation de la concentration en plomb et atteignait un maximum à 40 μ M et à 80 μ M de Pb respectivement (Li *et al.*, 2018). L'activité de la PAL de *Vallisneria natans* a augmenté de manière significative, après traitement de 25 à 100 μ M de Pb (Wang *et al.*, 2011). De même Ali *et al.* (2006) ont signalé que le stress oxydo-métal dû au cuivre, entraînait une augmentation de l'activité de la PAL dans les racines en suspension de *Panax ginseng*. L'activité de la PAL a clairement augmenté dans toutes les plantes traitées de *Ceratophyllum demersum* L. et a augmenté durant 14 jours d'exposition à des concentrations croissantes en plomb jusqu'à ce que le maximum soit atteint à 40 mM (Chen *et al.*, 2015). Des concentrations élevées de cobalt ont provoqué l'augmentation de l'activité de la PPO dans *Ocimum basilicum* L. (Azarakhsh *et al.*, 2015). L'activité de la PPO de *Prosopis farcta* (Zafari *et al.*, 2016) et de *Brassica juncea* L.(Kohli *et al.*, 2017) a augmenté avec le stress métallique provoqué par le Pb.

Quoique la PAL de *S.atropurpurea* décroisse, dans la sous zone 5 (talweg), on remarque un point où la concentration de Pb est très élevée. L'inhibition de l'activité enzymatique peut être reconnue comme une interaction entre le stress oxydatif induit par le Pb et les protéines riches en thiol, contenant des sites de liaison du zinc (Magyar *et al.*, 2005).

L'augmentation de la concentration du plomb, lors du traitement des feuilles de *Populus alba*, résulte en une diminution dans l'activité de la PAL (Jiang *et al.*, 2018). Les concentrations élevées du Pb, diminuent l'activité de la PAL du soja (Pawlak-Sprada *et al.*, 2011). On a déterminé une corrélation positivement significative ($p < 0.05$) entre la PAL et le Pb de *S.atropurpurea* et la corrélation entre la PAL de *S.chamaycyparissu* et le Pb du sol est positivement significative ($p < 0.05$).

Cette étude, nous a permis d'accéder à des connaissances fines sur le devenir des polluants métalliques, dans les sols contaminés par l'ancienne exploitation du minerai d'antimoine, du Djebel Hamimat. Ceci a généré d'importantes quantités de déblais, et a permis d'évaluer leur transfert sur la végétation en place.

Dans un premier temps, nous avons commencé par l'établissement de la typologie des sols, par une caractérisation physico-chimique ainsi que par les teneurs en ETM dans différentes sous zones. Notre recherche a concerné les sols, et les deux espèces végétales *Scabiosa atropurpurea L.* et *Santolina chamaycyparissus*. Les ETM étudiés étaient les suivants : Sb, As, Cd, Cr, Pb et Zn. À partir des résultats obtenus, nous avons pu évaluer la contamination métallique des sols, en calculant les indices de pollution mono et pluri-élémentaires. Nous avons complété cette évaluation par des représentations cartographiques, visant à mieux visualiser cette contamination métallique, en fonction des sous zones et des ETM étudiés. De plus, nous avons déterminé des indices de contamination et de translocation au niveau de la végétation, pour mieux comprendre les voies de contamination et le transfert de ces ETM à travers les compartiments sol-plante.

Enfin, à travers une approche de bioindication active, on s'est intéressé au niveau cellulaire, à la façon dont les plantes s'adaptent à leur environnement pollué par l'évaluation de l'activité antioxydante.

À l'issue de cette étude, les principales conclusions peuvent être résumées ainsi :

Pour la typologie physico-chimique des sols :

Les résultats obtenus ont révélé des caractères communs ; à savoir une texture majoritairement limono-sableuse, le pH étant modérément alcalin, ils sont faiblement salins, ils sont moyennement à légèrement riche, en matière organique. Pour ce qui est du calcaire total, les sols analysés correspondent à des sols fortement calcaires avec des taux de calcaire actif élevés. Par contre les taux du phosphore assimilable sont considérés comme faibles.

Cependant, on peut constater que nos sols ne sont pas de véritables sols au sens agronomique du terme mais, plutôt un ensemble de remblais et de résidus miniers, mêlés à une terre moyennement grossière limono-sableuse. Ils semblent être un remaniement « anthropique » et naturel.

L'analyse de la matrice des corrélations des différents paramètres physico-chimiques a montré que ces éléments sont faiblement liés les uns aux autres, par contre ils sont plus au moins liés aux teneurs en ETM dans le sol.

-Pour la typologie et l'évaluation de la contamination métallique des sols :

Les résultats révèlent la présence d'éléments par ordre d'abondance comme suit : Sb > As > Pb > Zn > Cr > Cd.

Ils montrent aussi, en général, que les déblais de la mine et des sols, au voisinage des districts miniers, ont des teneurs en métaux très élevées, comparées aux teneurs du sol de référence ou aux seuils de contamination proposés par plusieurs auteurs, et il existe une grande variabilité dans le degré de contamination entre les différentes sous-zones étudiées.

En se référant à la littérature, 100% des teneurs pour le Sb, l'As et le Pb, dépassent les seuils de tolérance maximale.

Cependant, les résultats obtenus concernant l'indice de contamination /pollution (C/p), nous indiquent que, 95% à 75% des sols, présentent une pollution sévère, très sévère à excessive, par le Sb et l'As respectivement, tandis que 100% des sols sont excessivement pollués par le Cr, le Zn et le Pb.

Pour ce qui est de l'index de la pollution (IP), les résultats obtenus, confirment la contamination polymétallique des sols dans l'ensemble de la zone du site minier. Les IP extrêmement élevés enregistrés, soulignent le caractère néfaste de ces substrats abandonnés, sans réhabilitation. Ils constituent une source pérenne de contamination par les métaux lourds, pour l'environnement et l'agriculture de la région. Ces contaminants polymétalliques sont ainsi disséminés par les voies hydriques et éoliennes, à partir des résidus miniers et atteignent les sols proches et même lointains, via les mécanismes éoliens et hydriques d'érosion et de dépôt. Ceci ayant été d'ailleurs, confirmé par une étude précédente sur les sols des bordures de l'oued Dahimine se situant en contrebas de la zone minière.

Les résultats de l'étude convergent vers un constat de contamination plus ou moins élevé par les métaux lourds d'une zone qui dépasse la zone minière proprement dite. Des mesures de remédiation doivent être prises afin d'immobiliser les polluants métalliques

résiduels des rejets miniers et limiter leur transport, responsable de l'extension de la zone contaminée, au-delà du site minier.

Pour l'évaluation des teneurs en ETM chez *S.Chamaecyparissus* et *S. atropurpurea* L.

Nos résultats montrent que *S.Chamaecyparissus* présente une concentration en ETM, légèrement supérieure à celle de *S. atropurpurea* L. et indiquent aussi que les deux espèces ont tendance à accumuler tous les ETM dans leurs parties racinaires plus que dans leurs parties aériennes, et varient faiblement d'une sous zone à une autre. Toutefois, c'est au niveau de la sous zone 6 (dépression) ainsi que de la sous zone 3 (sommets) que les deux espèces absorbent le plus d'ETM, tandis qu'au niveau de la sous zone 2 (point de référence 2) les mêmes espèces enregistrent les plus faibles concentrations en ETM. Finalement, les deux plantes ont dépassé de loin, les taux réglementaires proposés par la littérature pour le Sb, l'As, le Cd, le Cr et le Zn. Bien que, les teneurs en Pb se positionnent dans la gamme des concentrations tolérées, proposées par la littérature, il apparaît ainsi que les concentrations les plus élevées en Cd ont été enregistrées dans la partie aérienne, à l'inverse du reste des métaux analysés. Cependant, on peut dire que les deux espèces semblent être adaptées à la toxicité car elles limitent la translocation des cinq éléments (Sb, As, Zn, Cr et Pb) vers leurs parties supérieures. En contrepartie, elles se seraient adaptées en tolérant le Cd à des concentrations plus élevées dans leurs parties aériennes.

Concernant le rapport d'accumulation, les RA sont légèrement plus élevés pour la *S.atropurpurea* que pour la *S.chamaecyparissus*. En effet, les RA les plus élevés ont été enregistrés au niveau de toutes les sous zones pour le Cd au niveau des deux plantes, suivis par le Pb et le Zn, alors que les plus faibles étaient enregistrés pour le Sb et l'As.

Pour le rapport de translocation, les RT sont légèrement plus élevés pour la *S.chamaecyparissus* que pour la *S. atropurpurea*, sachant que la première espèce transfère plus d'ETMs de ses parties souterraines, vers ses parties aériennes, que la deuxième espèce. Cependant, la sous zone 4 (pente) présente le RT le plus important au niveau des deux plantes, par contre, la sous zone 2 (Points de référence 2) présente les RT les moins élevés pour *S. chamaecyparissus*. C'est au niveau de la sous zone 3 (sommets) que les RT les moins élevés ont été enregistrés pour *S. atropurpurea*, les RT les plus élevés ont été relevés majoritairement dans toutes les sous zones, pour le Cd et le Cr, au niveau des deux plantes, suivis par le Pb et le Zn. En revanche les plus petites valeurs étaient enregistrées pour les deux métalloïdes (Sb et As).

Cependant, la totalité des ETM analysés présentent des RT inférieurs à 1, à l'exception du Cd, chez les deux plantes. On peut dire que ces espèces semblent s'être adaptées à la toxicité, en limitant la translocation du Cr, de l'As, du Sb, du Pb et du Zn vers les parties aériennes, et sont considérées comme plantes d'exclusion, qui peuvent être utilisées dans la phytostabilisation. Toutefois, le Cd présente des RT supérieurs à 1, pour les deux espèces, traduisant une réduction de la toxicité du métal au niveau des racines. Ces deux espèces peuvent être qualifiées comme accumulatrices du Cd, et présentant une forme de résistance aux concentrations élevées en ce métal dans le sol. De ce fait, on peut considérer cette aptitude comme favorable pour la phytoextraction.

Pour l'évaluation des activités antioxydantes chez *S.Chamaycyparissus* et *S. atropurpurea* L. :

L'étude des activités enzymatiques et non enzymatiques, met en évidence des différences significatives dans la réponse au stress oxydatif induit par les ETMs dans le sol, entre les deux espèces. Car, le stress a lieu quand la balance entre la production des radicaux libres et leur destruction physiologique est positive.

Les activités antioxydantes sont maximales dans la sous zone la plus polluée (la sous zone 6 (dépression)) pour les deux espèces. *S.Chamaycyparissus* présente une activité supérieure à celle de *S. atropurpurea* L., dans presque toutes les sous zones. Cela peut être dû au fait que *S.Chamaycyparissus* accumule plus les ETM dans ses tissus que *S. atropurpurea* L. Ce qui permet de déduire que cette même espèce a développé un meilleur système de défense antioxydant par rapport à *S. atropurpurea* L.. La mesure enzymatique de la CAT montre une activité accrue de celle-ci en fonction du gradient de concentration en ETMs et atteint un pic au niveau de la sous zone 4 (talweg), pour les deux plantes. Au delà d'une certaine concentration en Cd et As, l'activité de la CAT a diminué chez les deux plantes. Cela est expliqué par l'inhibition de cette enzyme par des concentrations élevées de ces deux métaux lourds.

Les résultats des mesures de la PPO et de la PAL, montrent des activités simultanées qui peuvent être dûes à leurs co-régulations. Elles présentent aussi une linéarité dans l'augmentation de leurs activités par rapport aux concentrations des six métaux étudiés, jusqu'à des concentrations très élevées de ces derniers qui provoquent par la suite, la chute des activités enzymatiques. Ce déclin est attribué à l'inactivation de la protéine due à l'activité délétère des ERO.

Les pics des activités antioxydantes étudiées sont enregistrés au niveau de la dépression (sous zone 6), qui est la plus contaminée, à l'exception de la CAT dont le pic est enregistré dans le talweg.

Plus nos plantes sont stressées, plus la GST et la POD sont activées, afin de lutter contre la toxicité des ETMs. Ainsi, ces deux enzymes répondent de la même manière au stress et présentent une chute seulement pour le Zn et le Pb.

En conclusion, les deux modèles *S.Chamaycyparissus* et *S. atropurpurea L.* possèdent de nombreux avantages, plus particulièrement, l'acquisition d'un mode de tolérance spécifique et une accumulation différente des ETMs dans leurs organes. Par conséquent, elles peuvent être utilisées dans la phytoextraction, dans la phytostabilisation ou bien dans la phytoremédiation des sols pollués, pour certains ETMs, afin de réduire leurs toxicités ainsi que la contamination des sols avoisinants. De plus, ces deux espèces, développent un système antioxydant puissant, mais au-delà d'une certaine concentration il devient inefficace et la plante entre dans un état de stress.

Comme perspectives, Il serait intéressant de quantifier d'autres ETMs, comme le Hg, Al, Co, Ni, Mn, etc..., dans les sols, et dans d'autres espèces végétales, dont les populations étaient très denses au niveau du site minier, en identifiant et en quantifiant les perturbations physiologiques et biochimiques occasionnées par les ETMs ;

De plus, Il serait nécessaire d'observer, d'une part, l'évolution du couvert végétal et sa dynamique dans la durée et, d'autre part, d'étudier l'évolution de la spéciation chimique des ETM sur un cycle annuel, ainsi que sur plusieurs cycles de végétation. Par ailleurs, l'étude des interactions entre les micro-organismes et les plantes permettrait de mieux appréhender la spéciation des ETMs au niveau rhizosphérique. Il serait aussi, pertinent de connaître les mécanismes conduisant à la génotoxicité des ETMs, par l'utilisation d'inhibiteurs des phospholipases, et de plusieurs antioxydants, qui pourraient permettre de déterminer la responsabilité relative des ERO, dans la génotoxicité des ETMS.

Références bibliographiques

Abdelgawad H., Zinta G., Hegab M., Pandey R., Asard H. Et Abuelsoud W. 2016 .High salinity induces diferent oxidative stress and antioxidant responses in maize seedlings organs, *Frontiers in Plant Science*, vol. 7, p. 580.

ADEME. 2006. Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation, 92 p.

Adriano D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. (2nd ed.). Springer-Verlag. New York, 866 p.

AFNOR. 1994. Qualité des sols. Environnement. Recueil des normes françaises. Ed., AFNOR. Paris 154p.

Ahmad P., Jaleel C.A., Salem M.A., Nabi G., Sharma S. 2010. Roles of enzymatic and non-enzymatic antioxidants in plants during abiotic stress. *Crit. Rev. Biotechnol*, 30, 161-175.

Ali M.B., Singh N., Shohael A.M., Hahn E.J. Et Paek K.Y. 2006. Phenolics metabolism and lignin synthesis in root suspension cultures of *Panax ginseng* in response to copper stress. *Plant Sci*. 171, 147–154.

Ali S., Farooq M.A., Jahangir M.M., Abbas F., Bharwana S.A. Et Zhang G.P. 2013. Effect of chromium and nitrogen form on photosynthesis and anti-oxidative system in barley. *Biologia Plantarum* 57 (4): 758-763.

Alloway B.J. 1995. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: Alloway B.J. (Ed.). *Heavy metals in soils*. Chapman ., Hall, London, pp. 11-35.

Alloway B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. Chapman & Hall, London, p. 368.

Alvarenga P., Gonçalves A.P., Fernandes R.M., Varennes A., Vallini G., Duarte E. Et Cunha-Queda A.C. 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Science of The Total Environment*, vol. 406 (1-2), p. 43-56.

Al-Wakeel S.A. M., Moubasher H., Gabr M.M. Et Madany M.M.Y. 2013. Induced systemic resistance: an innovative control method to manage branched broomrape *Orobanche ramosa* L. in tomato. *IUFS J Biol*, 72(1):9-21.

Aoun M. 2009. Action du cadmium sur les plants de moutarde indienne [*Brassica juncea* (L) Czern] néoformés à partir de couches cellulaires minces et issus de semis. Analyses physiologiques et rôle des polyamines. Thèse de doctorat, université de Bretagne occidentale, p.135.

Aravind P., Prasad MNV. 2005. Cadmium–Zinc interactions in a hydroponic system using *Ceratophyllum demersum* L.: adaptive ecophysiology, biochemistry and molecular toxicology. *Braz. J. Plant Physiol.*,17(1): 3-20.

Arik F. Yaldiz, T. 2010. Heavy Metal Determination and Pollution of the Soil and Plants of Southeast Tavsanlı (Kütahya, Turkey). *Clean Soil, Air, Water*, 38, 11 , 1017–1030.

- Asada K., Foyer C.H., Mullineaux P.M .1994.** Production and action of active oxygen species in photosynthetic tissues: Causes of Photooxidative Stress and Amelioration of Defence Systems in Plants. Boca Raton, CRC Press: 77-104.
- Asher C.J., Reay P.F. 1979.** Arsenic uptake by barley seedlings. *Funct. Plant Biol.* 6, 459-466.
- Ashfaque F., Inam A., Inam A., Iqbal S., Sahay S. 2017.** Response of silicon on metal accumulation, photosynthetic inhibition and oxidative stress in chromium-induced mustard *Brassica juncea* L. *S. Afr. J. Bot.* 111, 153–160.
- Aubert D., Stille P., Probst A. 2001.** REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , vol. 65, p. 387-406.
- Augusto Costa AC., Pereira Duta F. 2001.** Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus* SP., *Bacillus cereus*, *Bacillus speareucus* and *Bacillus subtillus*. *Brazilian Journal of Microbiology*, 32: PP 32-50.
- Azarakhsh M. R., Asrar Z., Mansouri H. 2015.** Effects of seed and vegetative stage cysteine treatments on oxidative stress response molecules and enzymes in *Ocimum basilicum* L. under cobalt stress. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15 (3), 651-662.
- Babaei K., Sharifi R.A., Pirzad A . Et Khalilzadeh R. 2017.** Effects of bio fertilizer and nano Zn-Fe oxide on physiological traits, antioxidant enzymes activity and yield of wheat *Triticum aestivum* L. under salinity stress. *Journal of plant interactions*, vol. 12, no. 1, 381–389.
- Babu M.Y., Palanikumar L., Nagarani N., Devi V.J., Kumar S.R., Ramakritinan C.M. Et Kumaraguru AK 2014.** Cadmium and copper toxicity in three marinemacroalgae: evaluation of the biochemical responses and DNA damage. *Environ Sci Pollut Res* 21(16):9604–9616.
- Bah A.M., Dai H., Zhao J., Sun H., Cao F., Zhang G. Et Wu F.2011.** Effects of Cadmium, Chromium and Lead on Growth, Metal Uptake and Antioxidative Capacity in *Typhaangustifolia*, *Biol Trace Elem Res.* 142 (1), 77.
- Baize B., Jabiol B. 1995.** Guide pour description des sols. Editions Quae, 1995 - 375 p.
- Baize D. 1988.** Guide des analyses courantes en pédologie. Institut national de la recherche agronomique.
- Baize D. 2000.** Guide des analyses en pédologie: 2e édition, revue et augmentée. Editions Quae.
- Baize D. 2000.** guide des analyses en pédologie, 2ème édition revue et augmentée, INRA, Paris, 257 p.
- Baize D., Tercé M. 2002.** Les Éléments Traces Métalliques dans les Sols – Approches Fonctionnelles et Spatiales, INRA Éditions, Paris, France, pp. 570.
- Baker A.J.M.,Walter, PL. 1989.** Physiologie responses of plants to heavy metals and the quantification of tolerance and toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1, 7-17.
- Baker A.J.M., Walker P.L. 1990.** Eco-physiology of metal uptake by tolerant plants, CRC

Press, Boca Raton, p. 155-178.

Bandyopadhyay M., Chakraborty R., Raychaudhuri U. 2007. A process for preparing a natural antioxidant enriched dairy product (Sandesh). *LWT*, 40(5) : 842-51.

Bani A., Echevarria G., Sulce S., Morel J.L. Et Mullai A. 2007. In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania), *Plant and Soil*, 293 :79-89.

Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., van de Velde K., Ferrari C., Veysseyre A. Et Cescon P. 1999. Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double-focusing ICPMS with microconcentric nebulization. *Analytical Chemistry*, 71: 4125–4133. DOI: 10.1021/ac981437g.

Bashmakova E. B., Pashkovskiy P. P., Radyukina N. L. Et Kuznetsov V. V. 2016. Interactive Effects of Zinc and Nickel on the Glutathione System State in *Mimulus guttatus* Plants. *Russian Journal of Plant Physiology*. 63, No. 5, pp. 626–635.

Batista M.J., Abreu M.M. Et Serrano M. 2007. Biogeochemistry in Neves-Corvo mining area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 92, 159-176.

Bech J., Corrales I., Tume P., Barceló J., Duran P., Roca N. Et Poschenrieder C. 2012. Accumulation of antimony and other potentially toxic elements in plants around a former antimony mine located in the Ribes Valley (Eastern Pyrenees). *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 100-105.

Beckman., Kenneth B. et Bruce N Ames. 1997. Oxidative decay of DNA. *Journal of Biological Chemistry*, 272 (32): 19633–19636.

Belhiouani H. 2019. Utilisation intégrée des escargots pour la surveillance de la contamination métallique des sols : approches chimique, biologique et écotoxicologique. Thèse de Doctorat, Université frères mentouri, sciences biologiques, 269p.

Bentellis A. 2014. Etude écologique de la végétation des bordures d'un oued en région semi aride : cas de l'oued Dahimine (Wilaya de Oum El Bouaghi). Thèse de doctorat en Science. Option : Pollution et Ecotoxicologie, Univ. Constantine, 149 p.

Bentellis A., Azzoug R., El Hadeff El Okki M., Rached O. 2014. Trace elements pollution from an abandoned mine and, factors affecting antimony concentrations in the Dahimine Wadi bank soils (northeast Algeria). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9, 95–10.

Biyani K., Kumar Tripathi D., Lee J. H. Et Muneer S. 2019. Dynamic role of iron supply in amelioration of cadmium stress by modulating antioxidative pathways and peroxidase enzymes in mungbean. *AoB PLANTS* 11: 2, plz005.

Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D. Et Raskin, I. 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology*, vol. 3, p. 860-865.

Boisson, M., Neybergh H. 1977. Localisation structurale des gîtes d'antimoine du Djebel Hamimat (Sud-est du Constantinois, Algérie). *CRC Acad. Sc. Série D*, 284, 409-412.

Bolwell G. P., Bindschedler L.V., Blee K. A., Butt V.S., Davies D.R., Gerdner S. L., Gerrish C. Et Minibayeva F. 2002. The apoplastic oxidative burst in response to biotic stress in plants: a three-component system. *J. Exp. Bot.*, 53,1367-1376.

Boyd R.S. 1998. Hyperaccumulation as a plant defensive strategy. In: Brooks R.R. (Ed.). *Plants that hyperaccumulate heavy metals.* CABI Publishing, Wallingford, pp. 181-200.

Bramley P., Elmadfa I., Kafatos A., Kelly F., Manios Y., Roxborough H., Schuch W., Sheehy P. Wagner K. 2000. Vitamin E. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80(7): 913-938.

Briat J.F., Lebrun M. 1999. Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology*, 322,43-54.

Brooks R., Chambers M., Nicks L., Robinson B. 1998. Phytomining. *Trends Plant Sci.*, vol. 3, p. 359-362.

Brooks R.R. 1998. Biogeochemistry and hyperaccumulators. In: Brooks R.R. (Ed.). *Plants that hyperaccumulate heavy metals.* CABI Publishing, Wallingford, pp. 95-118.

Bustingorri C., Noriega G., Lavado R.S., Balestrasse K. 2017. Protective effect exerted by soil phosphorus on soybean subjected to arsenic and fluoride. *Redox Rep.*, 22, 353–360.

Calvet R. 2003. *Le sol - Propriétés et fonctions - Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces.* France Agricole Ed. Paris, 455 p.

Calvet R. 2013. *Le sol.* Éditions France Agricole.

Cecchi M. 2008. Devenir du plomb dans le système sol-plante : Cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (Fève et Tomate). Thèse de Doctorat, Université Institut National Polytechnique, Toulouse, 215p.

Chai LY., Mubarak H., Yang Z.H., Yong W., Tang C.J. Et Mirza N. 2016. Growth, photosynthesis, and defense mechanism of antimony (Sb)-contaminated *Boehmeria nã* L. *Environ Sci Pollut Res*; 23: 7470-7481.

Chaignon V. 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées : Cas des sols viticoles contaminés par les fongicides. Thèse de l'Université d'Aix-Marseille, 165 p.

Chaignon V. 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.

Chaney R.L., Angle J.S., Baker A.J.M. Et Li Y.M. Method for phytomining of nickel, cobalt and other metals from soil. United States Patent 5711784, 27 Jan. 1998.

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. Ecole doctorale de chimie de Lyon, France. P 182.

- Chen M., Zhang LL., Li J., He X.J., Cai J.C. 2015.** Bioaccumulation and tolerance characteristics of a submerged plant *Ceratophyllum demersum* L. exposed to toxic metal lead. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122:313–321.
- Chen S., Wang Q., Lu H., Li J., Yang D., Liu J., Yan C. 2019.** Phenolic metabolism and related heavy metal tolerance mechanism in *Kandelia obovata* under Cd and Zn stress. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 169, 134–143.
- Chen Y.X., He Y.F., Luo Y.M., Yu Y.L., Lin Q. Et Wong M.H. 2003.** Physiological mechanism of plant roots exposed to cadmium. *Chemosphere* 50 : 789–793.
- Chen Z ., Gallie D.R .2004.** The Ascorbic Acid Redox State Controls Guard Cell Signaling and Stomatal Movement. *Plant Cell* 16(5): 1143-1162.
- Cherif J., Derbel N., Nakkach M., Bergmann H., Jemal F., Lakhdar Z.B. 2010.** Analysis of in vivo chlorophyll fluorescence spectra to monitor physiological state of tomato plants growing under zinc stress. *J. Photochem. Photobiol. B.* 101, 332–339.
- Chiou C.T ., Shoup T.D. 1985.** Soil Sorption of Organic Vapors & Effects of Humidity on Sorptive Mechanism & Capacity. *Env. Sci. Technol.*, vol 18, pp. 4-10.
- Cho U. H., Seo N. H. 2005.** Oxidative stress in *Arabidopsis thaliana* exposed to cadmium is due to hydrogen peroxide accumulation. In Lin R.
- Chun-xi L., Shu-li F., Yun S., Li-na J., Xu-yang L. Et Xiao-li L. 2007.** Effects of arsenic on seed germination and physiological activities of wheat seedlings. *J Environ Sci (China)*. 2007;19(6):725-32.
- Citeau L., Bispo A., Bardy M., King D. 2008.** Gestion durable des sols. Ed Quae, Versailles, 320 p.
- Clemens S., Palmgren M.G., Krämer U. 2002.** A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*, vol. 7 (7), p. 309-315.
- Collin V.C., Eymery F., Genty B., Rey P. Et Havaux M. 2008.** Vitamin E is essential for the tolerance of *Arabidopsis thaliana* to metal-induced oxidative stress. *Plant, Cell and Environment* 31(2): 244-257.
- Conesa H.M., Wieser M., Gasser M., Hockmann K., Evangelou M.W.H. Et Studer B. 2010.** Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 845-850.
- Conesa H.M., Maria-Cervantes A., Álvarez-Rogel J. Et González-Alcaraz M.N .2011.** Influence of soil properties on trace element availability and plant accumulation in a Mediterranean salt marsh polluted by mining wastes: Implications for phytomanagement. *Sci Total Environ* 409: 4470—4479.
- Cooke Marcus S., Mark D., Evans Miral Dizdaroglu. et Joseph Lunec. 2003.** Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease . *The FASEB Journal* 17 (10): 1195–1214.

Coppenet M., Juste J. 1979. Oligoéléments indispensables à la vie des plantes. Phénomènes de toxicité. In Pédologie. 2: Constituants et Propriétés du Sol. M. Bonneau and B. Souchier (eds.). Masson, Paris, pp. 408–415.

Cottenie A., Camerlynk R., Verloo M. Et Dhase A. 1979. Fractionation of trace element in plants, soils and sediments. Pure Appl Chem, 52 : 45—53.

Cuadrado V., Merini L., Giulietti A.M. 2010. Phytostimulation of atrazine degradation by alfalfa (*Medicago sativa*, L.) extracts and exudates, Journal of Biotechnology, vol. 150 (1), p. 251.

Cuyppers A., Remans T., Weyens N., Colpaert J., Vassilev A. Et Vangronsveld, J. 2013. Soil-Plant Relationships of Heavy Metals and Metalloids. In: Alloway B.J. (Ed.), Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer Verlag, New York, pp.161-193.

Csiszar J., Horvath E., Vary Z., Galle A., Bela K. Et Brunner S. 2014. Glutathione transferase supergene family in tomato: salt stress-regulated expression of representative genes from distinct GST classes in plants primed with salicylic acid, Plant Physiol. Biochem, vol. 78, pp. 15–26.

Dahmani-Muller H., Van Oort F., Balabane M. 2001. Metal extraction by *Arabidopsis halleri* grown on an unpolluted soil amended with various metal-bearing solids: a pot experiment. Environmental Pollution, vol. 114, p. 77-84.

Dai L.P., Xiong Z.T., Huang Y., Li M.J. 2006. Cadmium-induced changes in pigments total phenolics and phenylalanine ammonia-lyase activity in fronds of *Azolla imbricate*. Environ. Toxicol. 21, 505–512.

Dalton D.A., Boniface C., Turner Z., Lindahl A., Jeong Kim H., Jelinek L., Govindarajulu M., Finger R.E. Et Taylor C.G. 2009. Physiological roles of glutathione S-transferases in soybean root nodules. Plant Physiol 150:521–530.

Daud M.K., Mei L., Azizullah A., Dawood M., Ali I., Mahmood Q., Ullah W., Jamil M. Zhu S.J. 2016. Leaf-based physiological, metabolic, and ultrastructural changes in cultivated cotton cultivars under cadmium stress mediated by glutathione. Environ Sci Pollut Res. doi:10.1007/s11356-016-6739-5.

Dave R., Tripathi R.D., Dwivedi S. 2013. Arsenate and arsenite exposure modulate antioxidants and amino acids in contrasting arsenic accumulating rice (*Oryza sativa* L.) genotypes. J. Hazard Mater. 262, 1123–1131.

Dazy M., Béraud E., Cotelle S., Grévillet F., Féraud J.F. Et Masfaraud J.F. 2009. Changes in plant communities along soil pollution gradients: responses of leaf antioxidant enzyme activities and phytochemical contents. Chemosphere 77:376–383.

De Gregori I., Fuentes E., Rojas M., Pinochet H., Potin - Gautier M. 2003. Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. Journal of Environmental Monitoring, , 287-295.

Demmig-Adams B., Adams W.W. 1996. The role of xanthophyll cycle carotenoids in the protection of photosynthesis. *Trends in Plant Science* 1(1): 21-26.

Deneux-Mustin S., Roussel-Debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J. Et Leyval C. 2003. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces, influence des micro-organismes du sol. Lavoisier Ed., Paris, 279 p.

Deutsch JC .1997. Ascorbic Acid and Dehydroascorbic Acid Interconversion without Net Oxidation or Reduction. *Analytical Biochemistry* 247(1): 58-62.

Devi Chinmayee M., Anu M., Mahesh B., Mary S., Mini I. Et Swapna T.S. 2014. A comparative study of heavy metal accumulation and antioxidant responses in *Jatropha curcas* L. *IOSR J Environ Sci Bull Food Technol* ,8(7),58,67.

Deyrup-Olsen I., Martin A.W. Et Paine R.T. 1986. The autotomy escape response of the terrestrial slug *Prophysaon foliolatum* (Pulmonata: Arionidae). *Malacologia*, 27: 307–311.

Dey SK., Jena PP., Kundu S. 2009. Antioxidative efficiency of *Triticum aestivum* L. exposed to chromium stress. *J Environ Biol.* 30:539–544.

Dipali Srivastava., Giti Verma., Abhishek Singh Chauhan., Veena Pande. Et Debasis Chakrabarty.2019. Rice *Oryza sativa* L. tau class glutathione S-transferase (OsGSTU30) overexpression in *Arabidopsis thaliana* modulates a regulatory network leading to heavy metal and drought stress tolerance. *Metallomics*, 11, 375-389.

Diwan H., Ahmad A., Iqbal M .2010. Chromium-induced modulation in the antioxidant defense system during phenological growth stage of Indian mustard. *Int J Phytorem.* 12:142-158.

Dixit V., Pandey V., Shyam R.2001. Differential antioxidative responses to cadmium in roots and leaves of pea *Pisum sativum* ,L. cv. Azad. *J Exp Bot*, 52: 1101–1109.

Dixit P., Mukherjee P.K., Sherkhane P.D., Kale S.P., Eapen S.2011. Enhanced tolerance and remediation of anthracene by transgenic tobacco plants expressing a fungal glutathione transferase gene. *J. Hazard. Mater.* 192, 270–276.

Dixit A.P., Singh A., Kumar S., Mishra S., Dwivedi S., Kumar P.K., Trivedi V., Pandey R.D. Et Tripathi. 2015. Reduced arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) shoot involves sulfur mediated improved thiol metabolism, antioxidant system and altered arsenic transporters, *Plant Physiology et Biochemistry*.

Dixon D.P, Skipsey M., Edwards R. 2010. Roles for glutathione transferases in plant secondary metabolism. *Phytochem.* 71:338–350.

Djebali W., Chaibi W., Ghorbel M.H. 2002. Croissance, activité peroxydasique et modification ultrastructurales induites par le cadmium dans la racine de tomate, *Can. J. Bot.* 80 , 942–953.

Dogbo O.D., Bekro J.A.M., Bekro Y.A., Gogbeu S.J. 2007. Influence de l'acide salicylique sur l'activité des polyphénoloxydases et l'accumulation des composés phénoliques chez le Manioc (*Manihot esculenta* Crantz). *Afrique science* 03(2), ISSN 1813-548X. 243-258.

Doke N. 1997. The oxidative burst: role in signal transduction and plant stress. In: Scandalios JG, ed. Oxidative stress and the molecular biology of antioxidant defenses. Cold Spring Harbour: Cold Spring Harbour Laboratory Press, 785-813.

Dong J., Wu F., Zhang G. 2006. Influence of cadmium on antioxidant capacity and four microelement concentrations in tomato seedling (*Lycopersicon esculentum*), *Chemosphere* 64 1659–1666.

Douay F., Roussel H., Pruvot C. Et Waterlot C. 2008. Impact of a smelter close down on metal contents of wheat cultivated in the neighbourhood. *Environmental Science and Pollution Research*, 15, 162–169.

Drouet Th. 2010. Pédologie [.https://www2.ulb.ac.be/sciences/lagev/](https://www2.ulb.ac.be/sciences/lagev/)

Dubey S., Misra P., Dwivedi S., Chatterjee S., Sumit K., Mantri S., Asif M.H., Rai A., Kumar S., Shri M., Tripathi P., Tripathi R. D., Trivedi P.K., Chakrabarty D. Et Tuli R. 2010. Transcriptomic and metabolomic shifts in rice roots in response to Cr (VI) stress. *BMC Genomics*, 11:648.

Dubourguier H. C., Petit D., Deram A. Et Logeay, C. 2001. Le phytomanagement, Eléments de synthèse. Pôle de compétence Sites et Sédiments pollués, Lille, 50 p.

Duchaufour P. 1965. Précis de pédologie. 2^{ème} Ed, MASSON, Paris, 481 p.

Duchaufour P. 1991. Pedology: soil, vegetation, environment. 4^{ème} édition. Masson.

Duchaufour P. 1991. Pédologie, Sol, Végétation, Environnement. Ed. Masson, Paris (France), 289 p.

Duquesnoy I., Champeau G.M, Evray G., Ledoigt G. Et Piquet-Pissaloux A. 2010. Enzymatic adaptations to arsenic-induced oxidative stress in Zea mays and genotoxic effect of arsenic in root tips of Vicia faba and Zea mays, *C. R. Biol.* 333. 814e824.

Dwivedi S., Tripathi R.D., Tripathi P., Kumar A., Dave R., Mishra S., Singh R., Sharma D., Rai UN., Chakrabarty D., Trivedi PK., Adhikari B., Bag M.K., Dhankher OP. Et Tuli R. 2010. Arsenate exposure affects amino acids, mineral nutrient status and antioxidants in rice *Oryza sativa* L. genotypes. *Environ Sci Technol.* 44:9542-9549.

Dwivedi A.K., Srivastava S., Dwivedi S. Et Tripathi V. 2015. Natural bioremediation of arsenic contamination: a short review. *Hydrol. Curr. Res.* 6, 1–4.

El Hachimi M.L., Fekhaoui M., Abidi A.E., Rhoujatti A. 2014. Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées : le cas des mines Aouli-Mibladen-Zeïda au Maroc. *Cah Agric* 23 : 213-9. doi : 10.1684/agr.2014.0702.

Emamverdian A., Ding Y. 2017. HMs Induced Changes on Growth, Antioxidant Enzyme's Activity, gas Exchange Parameters and Protein Structures in *Sasa Kongosanensis* f. Aureo – Striatus. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 26, No. 2, 585-592.

Emberger L. 1955. Une classification biogéographique des climats. *Revue des Travaux des Laboratoires de Botanique, Géologie et Zoologie. Faculté des Sciences, série botanique*, 7, 3-43 p.

EPA.1998. A Citizen's Guide to Phytoremediation, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-F-98-011, 2 p.

Ernst W.H.O. 1974. Schwermetallvegetation der Erde. Fischer Verlag, Stuttgart, 194 p.

Espiau P. 1994. Le complexe absorbant. In: M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), pédologie, tome II, Constituants et propriétés du sol. Paris, France : Masson, pp. 489-510.

Evangelou M.W.H., Ebel M., Schaeffer A. 2007. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Chemosphere, Vol. 68 (6), p. 989-1003.

Ewers U. 1991. Standards, Guidelines, and Législative Régulations Concerning Metals and their Compounds, pp 687-711. In: Merian E (ed.), Metals and their Compounds in the Environment, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Ezaki B., Katsuhara M., Kawamura M. Et Matsumoto H. 2001. Different mechanisms of four aluminium(Al)-resistant transgenes for Al toxicity in Arabidopsis. Plant Physiol. 127:918-927.

Fait S., Fakhi S., El-Mzibri M., Malek O.A., Rachdi B., Faiz Z., Fougrach H., Badri W., Smouni A. Et Fahr M. 2018. Behaviour of As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn at the soil/plant interface around an uncontrolled landfill (Casablanca, Morocco). Remediation Journal 28: 65–72.

Farhangi-Abriz S., Torabian S. 2017. Antioxidant enzyme and osmotic adjustment changes in bean seedlings as affected by biochar under salt stress. Ecotoxicology and Environmental Safety 137. 64–70.

Farooq MA., Gill RA., Islam F., Ali B., Liu H., Xu J., He S . Et Zhou W. 2016. Methyl jasmonate regulates antioxidant defense and suppresses arsenic uptake in *Brassica napus* L. Front. Plant Sci. 7:468.

Faucon P.M. 2009. Ecologie et biologie de la conservation des métallophytes : Le cas de *Crepidiorhopalon perennis* et *C. tenuis* (Scrophulariaceae) des sols cupro-cobaltifères du Katanga. Thèse de l'Université Libre de Bruxelles, 220 p.

Favier A. 2003. Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. Actualité Chimique, 108-15.

Felipe R.T.A., Oliveira J.A., Leão G.A. 2009. Potencial de *Cajanus cajan* e *Crotalaria spectabilis* para fitorremediação: absorção de arsênio e respostas antioxidativas, Rev. Árvore 33 245e254.

Feller C., Fritsch E., Poss R., Valentin C. 1991. Effet de la texture sur le stockage et la dynamique des matières organiques dans quelques sols ferrugineux et ferrallitiques (Afrique de l'ouest, en particulier). Cah. ORSTOM, sér. Pédol, vol. XXVI, 1 : 25-36.

Feng RW., Wei CY, Tu SX., Tang SR. Et Wu FC. Simultaneous hyperaccumulation of arsenic and antimony in Cretan brake fern: evidence of plant uptake and subcellular distribution. Microchem J; 97: 38– 43.

Flohé L. 2012. Glutathione peroxidases. Selenoproteins and mimics. Berlin, Heidelberg, p. 1–25.

Flynn H.C., Meharg A.A., Bowyer P.K. Et Paton G.I. 2003. Antimony bioavailability in mine soil. *Environmental Pollution*, 124,1, 93-100.

Foroutan L., Solouki M., Abdossi V. Et Fakheri B.A. 2018. The Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Enzymatic and Osmoprotectant Alternations in Different *Moringa peregrina* Populations Under Drought Stress. *International Journal of Basic Science in Medicine*. Volume 3, Issue 4.

Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. 1978. The Physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 29, 511-566.

Foyer CH., Theodoulou F.L. Et Delrot S .2001. The functions of inter- and intracellular glutathione transport systems in plants. *Trends in Plant Science* 6(10): 486-492.

Foyer C.H ., Noctor G. 2003. Redox sensing and signalling associated with reactive oxygen in chloroplasts, peroxisomes and mitochondria. *Physiologia Plantarum* 119: 355-364.

Franková H., Čmielova L., Klimko T., Lacková E. Et Andráš P. 2012. Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits L'ubietova and Spania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, 4, 79-88.

Fryer M.J .1992. The antioxidant effects of thylakoid Vitamin E (alpha-tocopherol). *Plant, Cell and Environment* 15(4): 381-392.

Gaetani G., Ferraris A., Rolfo M., Mangerini R., Arena S. Et Kirkman H. 1996. Predominant role of catalase in the disposal of hydrogen peroxide within human erythrocytes. *Blood* 4: 1595–9.

Gajewska E., Sklodowska M., Slaba M., Mazur J. 2006. Effect of nickel on antioxidative enzyme activities, proline and chlorophyll contents in wheat shoots, *Biol, Plant*. 50, 653–659.

Gandois L., Probst A., Dumat C. Et 2010. Modeling trace metal extractibility and solubility in French forest soils by using soil properties. *Eur J Soil Sci.*, vol, 61, p. 271-286.

Garret R.R. 2000. Natural sources of metals to the environment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 6, 945-963.

Gholizadeh A ., Kohnehrouz B.B. 2010. Activation of phenylalanine ammonia lyase as a key component of the antioxidative system of salt-challenged maize leaves. *Braz. J. Plant Physiol.*, 22(4): 217-223.

Ghosh M., Singh S. P. 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. *Asian Journal on Energy and Environment*, 6(04), 214-231.

Ghosh M., Singh S.P. 2005. A comparative study of cadmium phytoextraction.

Ghosh M., Singh S.P. 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by products. *Applied Ecology and Environmental Research*, vol. 3, p. 1-18.

- Gil R.A., Zhang N., Ali B., Farooq M.A., Xu J., Gill M.B., Mao B. Et Zhou W. 2016.** Role of exogenous salicylic acid in regulating physio-morphic and molecular changes under chromium toxicity in black and yellow-seeded *Brassica napus* L. Environ Sci Pollut Res.
- Gill S. S., Tuteja N. 2010.** Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. Plant Physiol. Biochem, 48, 909-930.
- Gill S.S., Anjum N.A., Hassanuzzaman M., Gill R., Trivedi D.K., Ahmad I., Pereira E., Tuteja N. 2013.** Glutathione and glutathione reductase: a bon in disguise for plant abiotic stress defense operations. Plant Physiol. Biochem. 70, 204-212.
- Göd R., Heiss G. 1996.** Die Arsenanomalie Feistritz am Wechsel (Niederösterreich). Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt. 139, 437-444.
- Gong J.M., Lee D.A. Et Schroeder J.I. 2003 :** Long-distance root-to-shoot transport of phytochelatin and cadmium in Arabidopsis. Proc. Natl. Acad. Sci. 100 : 10118-10123.
- Goodarzi F.H., Sanei M., Labonte. Et Duncan W.F. 2002.** Sources of lead and zinc associated with metal smelting activities in the Trail area, British Columbia, Canada. Journal of Environmental Monitoring, 4, 400-407.
- Goyal A., Siddiqui S., Upadhyay N., Soni J. 2014.** Effects of ultraviolet irradiation, pulsed electric field, hot water and ethanol vapours treatment on functional properties of mung bean sprouts. J. Food Sci. Technol. 51, 708-714.
- Gratao P.L., Polle A., Leaand P.J. Et Azevedo R.A. 2005.** Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. Funct. Plant Biol., 32 : 481-494.
- Greger M. 1999.** Metal availability and bioconcentration in plants. In: Prasad M.N.V., Hagemayer J. (Eds.). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-27.
- Guinochet M. 1973.** La phytosociologie. Masson. Paris, 227 p.
- Gupta A.K., Sinha S. 2006.** Role of *Brassica juncea* (L.) Czern. (var. Vaibhav) in the phytoextraction of Ni from soil amended with fly ash: Selection of extractant for metal bioavailability. Journal of Hazardous Materials, vol. 136 (2), p. 371-378.
- Gusman G.S., Oliveira J.A., Farnese F.S. Et Cambraia J. 2013.** Mineral nutrition and enzymatic adaptation induced by arsenate and arsenite exposure in lettuce plants. Plant Physiology and Biochemistry, 71. 307-314.
- Gutteridge J.M., Mitchell J. 1999.** Redox imbalance in the critically ill. Br Med Bull, 55(1) : 49-75.
- Habig W.H., Jakoby W.B. 1981.** Assays for differentiation of glutathione S-transferases. Methods enzymol. 77, 398.
- Hafdi R., Benniou M H. 2016.** Effet du Zn sur la croissance et le système antioxydant de *Lens culinaris* cultivée sur milieu gélosé. Mémoire de Master, Université es Frères Mentouri Constantine. 24-25p.

Hafizi Z .,Nasr N. 2018. Effect of zinc oxide nanoparticles on safflower plant growth and physiology. Engineering, Technology & Applied Science Research Vol. 8, No. 1, , 2508-2513.

Haliwell B., Gutteridge J. M. C. 1986. Oxygen free radicals and iron in relation to biology and medicine : some problems and concepts. Arch. Biochem. Biophys. 246; 501-514.

Halliwell B .2006. Reactive Species and Antioxidants. Redox Biology Is a Fundamental Theme of Aerobic Life. Plant Physiology 141(2): 312-322.

Haluskova L., Valentovicova K., Huttova J., Mistrik J. Et Tamas L. 2009. Effect of abiotic stresses on glutathione peroxidase and glutathione S-transferase activity in barley root tips. Plant Physiology and Biochemistry. 47 : 1069–1074.

Hanan A.A., Taie Mohamed A., Seif El-Yazal., Safia M.A Ahmed . Et Mostafa M. Rady. 2019. Polyamines modulate growth, antioxidant activity, and genomic DNA in heavy metal–stressed wheat plant. Environmental Science and Pollution Research.

Harada E., Yamaguchi Y., Koizumi N. Et Hiroshi S. 2002. Cadmium stress induces production of thiol compounds and transcripts for enzymes involved in sulfur assimilation pathways in Arabidopsis. J. Plant Physiol. 159, 445–448.

Hart J.J., Welch R.M., Norvell W.A.Et Kochian L.V.2002. Transport interaction between Cd and Zn in roots of bread wheat and durum wheat seedling, Physiol. Plant 116 (1) 73–78.

Hasanuzzaman M., Hossain M.A., Fujita M. 2012. Exogenous selenium pretreatment protects rapeseed seedlings from cadmium-induced oxidative stress by upregulating antioxidant defense and methylglyoxal detoxification systems. Biol. Trace Elem. Res. 149, 248–261. <http://dx.doi.org/10.1007/s12011-012-9419-4>.

Hasany S.M. Chaudhary M.H. 1996. Sorption potential of Haro River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solutions. Applied Radiation Isotopes, 47, 467-471.

Havaux M., Eymery F., Porfirova S., Rey P. Et Dormann P. 2005. Vitamin E Protects against Photoinhibition and Photooxidative Stress in *Arabidopsis thaliana*. Plant Cell 17(12): 3451-3469.

Hazelton P., Murphy B. 2007. Interpreting soil test results: what do all the numbers mean? CSIRO Publ, Collingwood, Vic.

Heber U., Miyake C., Mano J., Ohno C. Et Asada K.1996. Monodehydroascorbate Radical Detected by Electron Paramagnetic Resonance Spectrometry Is a Sensitive Probe of Oxidative Stress in Intact Leaves. Plant Cell and Physiology 37(8): 1066-1072.

He M ., Yang J. 1999. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. Science of the Total Environment. 243, 149-155.

Heo HJ., Kim YJ., Chung D. Et Kim DO. 2007. Antioxidant Capacities of Individual and Combined Phenolics in a Model System. Food Chem, 104(1) : 87-92.

Hettiarachchi G.M., Pierzynski G.M. 2002. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide : Influence of plant growth. Journal of Environmental

Quality, vol. 31, p. 564-572.

Himanshu N.B., Kandoliya UK., Lakhani H. 2018. Effect of interspecific protoplast fusions strain (*Trichoderma viride* and *Trichoderma koningii*) on *Arachis hypogaea* L. for zinc tolerance using physiological and biochemical traits. *International Journal of Chemical Studies.*; 6(2): 1586-1591.

Hlavackova P. 2005. Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 207p.

Hodžić E., Balaban M., Nevena Suškalo., Semira Galijašević., Dino Hasanagić. Et Biljana Kukavica. 2019. Antioxidative response of *Melissa officinalis* L. and *Valeriana officinalis* L. leaves exposed to exogenous melatonin and excessive zinc and cadmium levels. *J. Serb. Chem. Soc.* 84 (1) 11–25 .

Hong-gui D., Teng-Feng G., Ming-hui L. Et Xu D. 2012. Comprehensive assessment model on heavy metal pollution in soil. *Int J Electrochem Sci* 7, 5286-5296.

Hooda P. 2010. Trace elements in soils. John Wiley & Sons.

Horemans N., Foyer C.H., Potters G. Et Asard H .2000. Ascorbate function and associated transport systems in plants. *Plant Physiology and Biochemistry* 38(7-8): 531-540.

Hossain M.A., Fujita M .2012. Regulatory role of components of ascorbate-glutathione (AsA-GSH) pathway in plant tolerance to oxidative stress. In: Anjum N.A., Umar S., Ahmed A. (Eds.), oxidative stress in plant: Causes, Consequences and tolerance. IK International Publishing house Pvt. Ltd., INDIA, pp. 81-147.

Hossam S., El-Beltagi., Heba I. Mohamed. 2013. Alleviation of Cadmium Toxicity in *Pisum sativum* L. Seedlings by Calcium Chloride. *Not Bot Horti Agrobo*, 41(1):157-168.

Hough R. L., Young S. D. 2003. Modelling of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn uptake, by winter wheat and forage maize, from a sewage disposal farm. *Soil Use Manage*, 19, 19-27.

Hou W., Chen X., Song G., Wang Q., Chang C.C. 2007. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted water body restoration by duckweed (*Lemnaminor*) .*Plant Physiol Biochem* 45:62–69.

Huang T.L., Huang H.J. 2008. ROS and CDPK-like kinase-mediated activation of MAP kinase in rice roots exposed to lead. *Chemosphere* 71, 1377–1385.

Huang L., Hu H., Li X. Et Li L.Y. 2010. Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, vol. 49 (3), p. 281-287.

Hubert G., Schaub C. 2011. La fertilisants des sols. L'importance de la matière organique. *Chambre d'Agriculture, BasRhin. Service Environnement-Innovation*, 46.

Huijun Zhao., Liangqi Wu., Tuanyao Chai., Yuxiu Zhang., Jinjuan Tan. Shengwen Ma. 2012. The effects of copper, manganese and zinc on plant growth and elemental

accumulation in the manganese-hyperaccumulator *Phytolacca americana*. *Journal of Plant Physiology*. 169, 1243–1252.

Hui-Ping Dai., Chang-Juan Shan., Hua Zhao., Jun-Chao Li., Gen-Liang Jia., Hai Jiang ., San Qiao Wu . Et Qi Wang. 2015. The difference in antioxidant capacity of four alfalfa cultivars in response to Zn. *Ecotoxicology and Environmental Safety* .114 :312–317.

Iannelli M.A., Pietrini F., Fiore L., Petrilli L. Et Massacci A. 2002. Antioxidant response to cadmium in *Phragmites australis* plants. *Plant Physiol Biochem*, 40: 977–982.

Iannone M.F., Rosales E.P., Groppa M.D., Benavides M.P. 2010. Reactive oxygen species formation and cell death in catalase deficient tobacco leaf disks exposed to cadmium. *Protoplasma*, 245: 15-27.

Im Choi Y., Noh E.W., Kim H.J. Et Shim D . 2013. Overexpression of poplar GSTU51 confers selective tolerance to both mercury and methyl violagen but not to CdNB or cadmium in transgenic poplars. *Plant Biotechnol Rep* 7:174-184.

Jabeen N., Abbas Z., Iqbal M., Rizwan M., Jabbar A., Farid M., Ali S., Ibrahim M. Et Abbas F. 2016. Glycinebetaine mediates chromium tolerance in mung bean through lowering of Cr uptake and improved antioxidant system. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 62 (5), 648.

Jahid A., Malik Shilpa Goel ., Navneet Kaur ., Shuchi Sharma ., Inderjit Singh ., Harsh Nayyar . 2012. Selenium antagonises the toxic effects of arsenic on mungbean (*Phaseolus aureus* Roxb.) plants by restricting its uptake and enhancing the antioxidative and detoxification mechanisms. *Environmental and Experimental Botany* 77, 242–248.

Jain R., Srivastava S., Madan V.K. 2000. Influence of chromium on growth and cell division of sugarcane, *Indian Journal of Plant Physiology* ,5. 228–231.

Jain R., Srivastava S., Solomon S., Shrivastava A.K., Chandra A. 2010. Impact of excess zinc on growth parameters, cell division, nutrient accumulation, photosynthetic pigments and oxidative stress of sugarcane *Saccharum* spp. *Acta Physiol. Plant*. 32, 979–986.

Jaleel C.A., Manivannan P., Kishorekumar A., Sankar B., Gopi R., Somasundaram R. Et Panneerselvam R . 2007. Alterations in osmoregulation, antioxidant enzymes and indole alkaloid levels in *Catharanthus roseus* exposed to water deficit. *Colloids Surf B Biointerfaces* 59:150–157.

Jaouhra Cherif., Chamseddine Mediouni., Wided ben ammar. Et Fatma Jemal. 2011. Interactions of Zinc and Cadmium Toxicity in Their Effects on Growth and in Antioxidative Systems in Tomato Plants (*Solanum lycopersicum*). *Journal of Environmental Sciences* 23(5):837-44.

Jarvis S.C., Jones L.H.P., Hopper M.J. 1976. Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots, *Plant Soil* 44 179–191.

Jayakumar K., Jaleel CA., Vijayarengan P. 2007. Changes in growth, biochemical constituents and antioxidant potentials in radish *Raphanus sativus* L. under cobalt stress. *Turkish Journal of Biology*. 31, 127-136.

Jayakumar K., Abdul Jaleel C., Azooz M.M. 2008. Phytochemical Changes in Green Gram *Vigna radiata* under Cobalt Stress. *Global Journal of Molecular Sciences* 3 (2): 46-49.

- Jiang D., Wang Y.-y., Dong X.-w., Yan S.-c. 2018.** Inducible defense responses in *Populus alba berolinensis* to Pb stress. *South African Journal of Botany* 119 295–300.
- Jin J.W., Xu Y.F., Huang Y.F. 2010.** Protective effect of nitric oxide against arsenic induced oxidative damage in tall fescue leaves. *Afr J Biotechnol.* 9:1619-1627.
- Jinfeng Cheng., Hongchen Qiu., Zhaoyang Chang., Zaimin Jiang. Et Wenke Yin. 2016.** The effect of cadmium on the growth and antioxidant response for freshwater algae *Chlorella vulgaris*. *SpringerPlus* ,5:1290.
- Johnson C.A., Moench H., Wersin P., Kugler P. Et Wenger C. 2005.** Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 34, 248-254.
- Jouili H., Ferjani EE. 2003.** Changes in antioxidative and lignifying enzyme activities in sunflower roots *Helianthus annuus* L. stressed with copper excess. *CR Biologies* 326: 639–644.
- Julia Krasensky ., Claudia Jonak. 2012 .** Drought, salt, and temperature stress-induced metabolic rearrangements and regulatory networks. *J Exp Bot.* February ; 63(4): 1593–1608.
- Jung MC. 2001.** Heavy metal contamination of soil and water in and around the Imcheon Au-Ag mine. Korea. *Applied Geochemistry* ,16 : 1369-75.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M. Et Mocquot B. 1995.** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, Convention ADEME-INRA, ADEME éd, pp. 209.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1992.** Trace elements in soils and plants, 2nd edition. Boca Raton (Florida) : CRC Press.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001.** Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.
- Kachout S.S., Mansoura A.B., Leclerc J.C., Mechergui R., Rejeb M.N., Oueghi Z. 2009.** Effects of heavy metals on antioxidant activities of *Atriplex hortensis* and *A. rosea*. *J. Appl. Bot. Food Qual.* 83, 37–43.
- Kafel A., Nadgórska-Socha A., Gospodarek J., Babczyńska A., Skowronek M., Kandziora M. Et Rozpendek K .2010 .**The effects of *Aphis fabae* infestation on the antioxidant response and heavy metal content in field grown *Philadelphus coronarius* plants. *Sci Total Environ* 408:1111–1119.
- Kamrul Islam M., Mst. Khanam S., Lee S.Y., Alam I. Et Ryong Huh M. 2014.** The interaction of arsenic (As) and chromium (Cr) influences growth and antioxidant status in tossa jute *Corchorus olitorius*. *Plant Omics Journal* 7(6):499-509.
- Kamrun Nahar., Mirza Hasanuzzaman., Md.Mahabub Alam., Anisur Rahman., Toshisada Suzuki. Et Masayuki Fujita.2016.** Polyamine and nitric oxide crosstalk: Antagonistic effects on cadmium toxicity in mung bean plants through upregulating the metal detoxification, antioxidant defense and methylglyoxal detoxification systems .*Ecotoxicology and Environmental Safety.* 126:245–255.

Kanwar M.K., Bhardwaj P.R. 2015. Arsenic induced modulation of antioxidative defense system and brassinosteroids in *Brassica juncea*. L. Ecotox. Environ. Saf. 115, 119–125.

Karimi P., Khavari-Nejad R.A., Niknam V., Ghahremaninejad F. Et Najafi F.2012. The effects of excess copper on antioxidative Enzymes, Lipid Peroxidation, Proline, Chlorophyll, and Concentration of Mn, Fe, and Cu in *Astragalus neo-mobayenii*. The Scientific World Journal. 6, 615670.

Karthik C., Oves M., Thangabalu R., Sharma R., Santhosh S.B., Indra Arulselvi P. 2016. Cellulosimicrobium funkei-like enhances the growth of *Phaseolus vulgaris* by modulating oxidative damage under Chromium(VI) toxicity. Journal of Advanced Research 7, 839–850.

Kaur R., Poonam, Bhardwaj R. Et Sirhindig. 2015. Castasterone regulated polyphenolic metabolism and photosynthetic system in *Brassica juncea* plants under copper stress. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry; 4(4): 282-289.

Kaur P., Bali S., Sharma, A., Vig A.P. Et Bhardwaj R. 2017. Effect of earthworms on growth, photosynthetic efficiency and metal uptake in *Brassica juncea* L. plants grown in cadmium-polluted soils. Environ. Sci. Pollut. Res., 24, 13452–13465.

Kertulis-Tartar G.M., Rathinasabapathi B., Ma L.Q. 2009. Characterization of glutathione reductase and catalase in the fronds of two Pteris ferns upon arsenic exposure, Plant Physiol. Biochem. 47, 960e965.

Khan M., Daud M.K., Basharat A., Khan M.J., Azizullah A., Muhammad N., Muhammad N., Rehman Z. Et Zhu S.J 2016. Alleviation of leadinduced physiological, metabolic, and ultramorphological changes in leaves of upland cotton through glutathione. Environ Sci Pollut Res. doi:10.1007/s11356-015-5959-4.

KheirizadehArough Y., SeyedSharifi R., Sedghi M. Et Barmiki M. 2016. Effect of zinc and bio fertilizers on antioxidant enzymes activity, chlorophyll content, soluble sugars and proline in *Triticale* under salinity condition. Not Bot Horti Agrobo.;44(1):116-124.

Koller E. 2004. Traitement des pollutions industrielles, Ed. Dunod, Paris, pp. 424.

Koskinen W., Harper S. 1990.The retention process : mechanisms In: H. Cheng (ed), pesticides in the soil environment: processes, impacts and Modeling. Madison, Wisconsin,USA: Soil science society of Ammerica inc , 51-77.

Kloke A .1979. Contents of Arsenic, Cadmium, chromium Fluorine, Lead, Mercury and Nickel in plants grown on contaminated soil. Paper presented at United Nations –ECE Symposium, Geneva, on effects of Air-borne pollution on vegetation, Warsaw, August 20.

Kohli S.K., Handa N., Sharma A., Kumar V., Kaur P. Et Bhardwaj R. 2017. Synergistic effect of 24-epibrassinolide and salicylic acid on photosynthetic efficiency and gene expression in *Brassica juncea* L. under Pb stress. Turk. J. Bio, 41, 943–953.

Kohli S.K., Handa N., Sharma A., Gautam V., Arora S., Bhardwaj R., Wijaya L., Alyemeni M.N. Et Ahmad P. 2018. Interaction of 24-epibrassinolide and salicylic acid regulates pigment contents, antioxidative defense responses, and gene expression in *Brassica juncea* L. seedlings under Pb stress. Environ Sci Pollut Res 25: 15159.

Komárek M., Van_k. A., Mrnka L., Sudová R., Száková J., Tejnecký V. Et Chrastný V. 2010. Potential and drawbacks of EDDS-enhanced phytoextraction of copper from contaminated soils. *Environmental Pollution*, vol. 158 (7), p. 2428-2438.

Komives T., Gullner G., Rennenberg H. Et Casida J.E. 2003. Ability of poplar *Populus spp.* to detoxify chloroacetanilide herbicides. *Water Air Soil Pollut Focus* 3:277–283.

Kotrba P., Najmanova J., Macek T., Ruml T. Et Mackova M. 2009. Genetically modified plants in phytoremediation of heavy metal and metalloid soil and sediment pollution. *Biotechnology Advances*, vol. 27 (6), p. 799-810.

Kováčik J., Backor M. 2007. Phenylalanine ammonia-lyase and phenolic compounds in chamomile tolerance to cadmium and copper excess. *Water Air Soil Pollut.*, 185, 1–4.

Kovacik J., Klejdus B. 2008. Dynamics of phenolic acids and lignin accumulation in metal-treated *Matricaria chamomilla* roots. *Plant Cell Rep* 27: 605–615.

Kovacik J., Babula P., Klejdus B. Et Hedbavny J. 2013. Chromium uptake and consequences for metabolism and oxidative stress in chamomile plants. *J. Agric. Food Chem.*, 61, 7864–7873.

Kowalska J.B., Mazurek R., Gasiorek M. Et Zaleski T. 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination-A review. *Environmental geochemistry and Health* 40, 2395-2420.

Krämer U. 2010. Metal Hyperaccumulation in Plants. *Annual Review of Plant Biology*, vol. 61, p. 517-534.

Krieger-Liszkay A., Trebst A. 2006. Tocopherol is the scavenger of singlet oxygen produced by the triplet states of chlorophyll in the PSII reaction centre. *Journal of Experimental Botany* 57(8): 1677-1684.

Krishna D.S., Perumal R.K., Chandrasekaran B. 2014. Effect of tannery soaking water on antioxidant enzymes of *Salicornia brachiata*. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.*, 3(2): 359-367.

Kumar N.P.B.A., Dushenkov V., Motto H., Raskin, I. 1995. -Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1232-1238.

Kumar S., Asif M.H., Chakrabarty D., Tripathi R.D., Dubey R.S., Trivedi P.K. 2013. Differential expression of rice lambda class GST gene family members during plant growth, development, and in response to stress conditions. *Plant Mol. Biol. Report.* 31, 569–580.

Kumar S., Asif M.H., Chakrabarty D., Tripathi R.D., Dubey R.S., Et Trivedi P.K., 2013. Expression of a rice Lambda class of glutathione S-transferase, OsGSTL2 Arabidopsis provides tolerance to heavy metal and other abiotic stresses. *J. Hazard. Mater.* 248, 228–237.

Kumpiene J., Guerri G., Landi L., Pietramellara G., Nannipieri P. Et Renella G. 2009. Microbial biomass, respiration and enzyme activities after *in situ* aided phytostabilization of a Pb and Cu-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72 (1), p. 115-119.

Kundu M., Dey S., Raychaudhuri S.S. 2018. Chromium (VI) induced stress response in the plant *Plantago ovata* Forsk in vitro. *Genes and Environment*, 40,21.

Lacatusu R .2000. Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals. *Europ Soil Bureau Res Report 4* : 393—402.

Lamb C., Dixon R. A. 1997. The oxidative burst in plant disease resistance. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 48; 251-271.

Lambinon J., Auquier P. 1963. La flore et la végétation des terrains calaminaires de la Wallonie septentrionale et de la Rhénanie aixoise. *Types chorologiques et groupes écologiques. Natura Mosana*, vol. 16, p. 113-130.

Lavid N., Tel-Or E. 2001. The involvement of polyphenols and peroxidase activities in heavy metal accumulation by epidermal glands of the waterlily (nymphaeaceae). *Planta*, 212, 323–331.

LeãoG A., de Oliveira J.A., Arantes Felipe R.T., Farnese F.S. Et Gusman G.S. 2014 .Anthocyanins, thiols, and antioxidant scavenging enzymes are involved in Lemnagibba tolerance to arsenic, *Journal of Plant Interactions*, 9:1, 143-151.

Lee CG., Chon HT. Et Jung MC.2001. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au–Ag–Pb–Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry*, 16 :1377-86.

Lee M.J., Son J.E., Oh M.M. 2014. Growth and phenolic compounds of *Lactuca sativa* L. grown in a closed-type plant production system with UV-A, -B, or -C lamp. *J. Sci. Food Agric.*, 94, 197–204

LegrosJ. 2007. Les grands sols du monde. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 574 p.

Le Tacon F. 1978. La présence de calcaire dans le sol. Influence sur le comportement de l'Epicéa commun (*Picea excelsa* Link.) et du Pin noir d'Autriche (*Pinus Nigra nigricans* Host.). *Annales des Sciences Forestières*, 35: 165–174.

Levine A., Tenhaken R., Dixon R., Lamb C. 1994. H₂O₂ from the oxidative burst orchestrates the plant hypersensitive disease resistance response, *Cell* 79.583 593.

Levresse G., Lopez G., Tritlla J., Lopez E.C., Chavez A.C., Salvador E.M., Soler A., Corbella M., Sandoval L.G., Corona-Esquivel R. 2012. Phytoavailability of antimony and heavy metals in arid regions : The case of the wadley Sb district (San Louis, Potosi, Mexico). *Sci. Total environ*, 427, 115-125.

Lewandowski I., Schmidt U., Londo M. Et Faaij A. 2006. The economic value of the phytoremediation function – Assessed by the example of cadmium remediation by willow (*Salix* ssp) *Agricultural Systems*, Vol. 89 (1), p. 68-89.

Leyva A., Jarrillo J.A., Salinas J., MartõÁnez-Zapater M. 1995. Low temperature induces the accumulation of phenylalanine ammonia-lyase and chalcone synthase mRNA of *Arabidopsis thaliana* in light-dependent manner, *Plant Physiol.* 108. 39 46.

Liang J ., Yang W. 2019. Effects of zinc and copper stress on antioxidant system of olive leaves. *Earth Environ. Sci.* 300 : 052058.

Li X., Thornton I. 1993. Multi-element contamination of soils and plants in old mining areas, U.K. *Applied Geochemistry*, 2: 51-56.

Li X., Thornton I. 2001. Chemical partitioning of trace and major element in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* ,16 : 1693-706.

Li X., Yang Y., Jia L., Chen H. Et Wei X. 2013. Zinc-induced oxidative damage, antioxidant enzyme response and proline metabolism in roots and leaves of wheat plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 89, 150–157.

Li D., Zhang L., Chen M., He X., Li J. Et An R. 2018. Defense Mechanisms of Two Pioneer Submerged Plants during Their Optimal Performance Period in the Bioaccumulation of Lead: A Comparative Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 2844
Macdonald, J.M.J.; D’Cunha, G.B.D.B. Erratum: A modern view of phenylalanine ammonia lyase. *Biochem. Cell Biol.* 2007, 85, 759–759.

Livens FR.1991. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, 70: 183–208.

Liu J. H., Nada K., Honda C., Kitashiba H., Wen X.P., Pang X. M. Et Moriguchi T. 2006. : Polyamine biosynthesis of apple callus under salt stress : importance of the arginine decarboxylase pathway in stress response. *J. Exp. Bot.* 57 : 2589-2599.

Liu D., Zou J., Wang M. Et Jiang W. 2008. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L, *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 7, pp. 2628–2636

Liu M., Cao B., Zhou S. Et Liu Y. 2012. Responses of the flavonoid pathway to UV-B radiation stress and the correlation with the lipid antioxidant characteristics in the desert plant *Caryopteris mongolica*. *Acta Ecol. Sin.* 32, 150–155.

López M., Gonzalez I. Et Romero A. 2008. Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environmental Geology*, 54, 805-818.

Lowry O.H., Rosebroug N.J., Farr A.L. Et Randall R.J. 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *J Biol Chem* 193, 265-275

Luo Z.B., He X.J., Chen L., Tang L ., Gao S. Et Chen F.2010. Effects of zinc on growth and antioxidant responses in *Jatropha curcas* seedlings. *Int. J. Agric. Biol.*, 12: 119–124.

MacDonald M.J., D’Cunha G.B. 2007. A modern view of phenylalanine ammonia-lyase. *Biochem. Cell Biol.*, 85: 273–282.

Magyar J.S., Weng T.C., Stern C.M., Dye D.F., Rous B.W., Payne J.C., Bridgewater B.M., Mijovilovich A., Parkin G., Zaleski J.M., Penner-Hahn J.E. Et Godwin H.A .2005. Reexamination of lead (II) coordination preferences .

- Maksymiec W., Krupa Z. 2006.** The effect of short-term exposition to Cd, excess Cu ions and jasmonate on oxidative stress appearing in *Arabidopsis thaliana*. Environ. Exp. Bot., 57, 187-194.
- Manivannan P., Jaleel C.A., Somasundaram R. Et Panneerselvam R. 2008.** Osmoregulation and antioxidant metabolism in drought-stressed *Halianthus annuus* under triadimefon drenching. C R Biol.; 418-25.
- Marchiol L., Assolari S., Sacco P. Et Zerbi G. 2004.** Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. Environmental Pollution , 132: 21–27.
- Marin C., Tudorache A., Oana Teodora Moldovan O.T., Povara I. Et Rajka, G. 2010.** Assessing the contents of arsenic and some heavy metals in surface flows and in the hyporheic zone of the aries stream catchment area, Romania. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 5, 1, 13-24.
- Markovska Y., Gorinova N., Nedkovska M. Et Miteva K. 2009.** Cadmium-induced oxidative damage and antioxidant responses in *Brassica juncea* plants. Biologia Plantarum 53: 151–154.
- Martin H.W., Young T.R., Kaplan D.I., Simon L. Et Adriano D.C. 1996.** Evaluation of three herbaceous index plant species for bioavailability of soil cadmium, chromium, nickel and vanadium. Plant and Soil ,182: 199-207.
- MATF (ministère de l'Aménagement du Territoire français). 1998.** Teneurs limites de concentration en ETM dans le sol. Arrêté du 8 janvier 1998. Journal Officiel de la République Française du 31 janvier 1998.
- Matthews, H. 1982.** The distribution of cadmium and associated elements in the soil-plant system at sites in Britain contaminated by mining, smelting and metal-rich bedrock. Ph.D. thesis. University of London.
- Matthews H.J., Thornton A.K. 1982.** Seasons and species variation in the content of cadmium and associated metals in pasture at Shipham. Plant Soil, 66: 191-193.
- May M ., Vernoux T., Leaver C., Van Montagu M. Et Inze D. 1998.** Review article. Glutathione homeostasis in plants: implications for environmental sensing and plant development." Journal of Experimental Botany 49(321): 649-667.
- Mazurek R., Kowalska J., Gasiorek M., Gasiorek M., Zaleski T., Kepka W., Tymczuk M. Et Orłowska K .2017.** Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. Chemosphere 168,839-850.
- Mc Bride M.B., Richards B., Steenhuis T., Russo J. Et Sauvé S. 1997.** Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. Soil Science, vol. 162 (7), p. 487-500.
- McClung C.R.1997.** Regulation of catalases in Arabidopsis. Free Radic Biol Med.;23(3):489-496.

McGowen S.L., Basta N.T. Et Brown G.O. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, vol. 30, p. 493-500.

McGrat S.P. 1998. Phytoextraction for soil remediation. Plants that hyperaccumulate heavy metals. R.R. Brooks. Wallingford, CAB International, p. 261-287.

McLaughlin M.J., Palmer L.T., Tiller K.G., Beech T.A. Et Smart M.K. 1994. Increased soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato tubers. *Journal of environmental quality* ,23, 1013–1018.

McLaughlin M.J., Zarcinas B.A., Stevens D.P. Et Cook N. 2000. Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 31 (11-14), p. 1661-1700.

Mebirouk O. 2015. Étude du mode de tolérance de *Thymus algeriensis* et *Artemisia herba alba* aux sols métallifères dans la zone minière du Djebel Hamimat (Oum el Bouaghi). Magister en Ecologie et Environnement. Thèse de magistère, Université frères mentouri Laboratoire de Biologie et Environnement. 108 p.

Medfouni E. 2008. Alimentation en eau potable de la ville d'Ain Babouche . wilaya d'Oum El Bouaghi. These d'Etat. Université , Larbi Ben M'hidi, O.E.B, Fac . Hydraulique, 125p.

Medina-Navarro R., Durán-Reyes G., Díaz-Flores M. Et Vilar-Rojas C. 2010. Protein Antioxidant Response to the Stress and the Relationship between Molecular Structure and Antioxidant Function. *PLoS ONE*, 5(1) : e8971.

Meharg A.A., Macnair M.R. 1990. An altered phosphate uptake system in arsenate tolerant *Holeus lanatus*. *New Phytologist*, vol. 16, p. 29-35.

Meharg A.A., Macnair M.R. 1992. Suppression of the high affinity phosphate uptake system: a mechanism of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. *Journal of Experimental Botany*, vol. 43, p. 519-524.

Mench M., Bussiere S., Boisson J., Castaing E., Vangronsveld J., Ruttens A., De Koe T., Bleeker P., Assuncao A. Et Manceau A. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatment. *Plant and Soil*, vol. 249, p. 187-202.

Mench M., Vangronsveld J., Lepp N., Bleeker P., Ruttens A., Geebelen W. 2005. Phytostabilisation of metal - contaminated sites. in T. N. Springer Editor *Phytoremediation of metal - contaminated soils*, Echevarria G., Morel J. L., Goncharova N. (Eds), Trest, Czech Republic, p. 109-190.

Mench M., Vangronsveld J., Beckx C. Et Ruttens A. 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution*, vol. 144 (1), p. 51-61.

Michael P.I ., Krishnaswamy M. 2014. Membrane damage and activity of antioxidant enzymes in response to zinc and high irradiance stress in cowpea plant *Int.J.Curr. Res.Aca.Rev.* 2(0) :11-128.

- Michel F., Bonnefont-Rousselot D., Mas E, Drai J. Et Thérond P. 2008.** Biomarqueurs de la peroxydation lipidique: aspects analytiques. In *Annales de Biologie Clinique*, 66:605–620.
- Miller N.J., Sampson J., Candeias L.P., Bramley P.M . Et Rice-Evans C.A. 1996.** Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Letters* 384(3): 240-242.
- Mirza Hasanuzzaman., Masayuki Fujita.2013.** Exogenous sodium nitroprusside alleviates arsenic-induced oxidative stress in wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings by enhancing antioxidant defense and glyoxalase system. 22:584–596.
- Mirza Hasanuzzaman., Kamrun Nahar., Anisur Rahman., Jubayer Al Mahmud., Hesham., Alharby F. Et Masayuki Fujita. 2018.** Exogenous glutathione attenuates lead-induced oxidative stress in wheat by improving antioxidant defense and physiological mechanisms, *Journal of Plant Interactions*, 13:1, 203-212.
- Mishra S., Jha A.B., Dubey R.S. 2011.** Arsenite treatment induces oxidative stress, upregulates antioxidant system, and causes phytochelatin synthesis in rice seedlings, *Protoplasma* 248 565e577.
- Mittler R. 2002.** Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends Plant Sci.* 7:405–410.
- Mizobutsi G.B., Finger F.L., Ribeiro R.A., Puschmann R., de Melo Neve L.L. Et da Mota W.F. 2010.** Effect of pH and temperature on peroxidase and polyphenoloxidase activities of litchi pericarp. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, v.67, n.2, p.213-217.
- Mleczek M., Rutkowski P., Rissmann I., Kaczmarek Z., Golinski P., Szentner K., Stra_y_ska K. Et Stachowiak A. 2010.** Biomass productivity and phytoremediation potential of *Salix alba* and *Salix viminalis*. *Biomass and Bioenergy*, vol. 34 (9), p. 1410-1418.
- Mohapatra D., Mishra D., Chaudhury G.R., Das R.P. 2008.** Removal of arsenic from arsenic rich sludge by volatilization using anaerobic microorganisms treated with cow dung. *Soil Sediment Contam. Int. J.*, vol. 17, p. 301-311.
- Mokgalaka-Matlala N.S., Flores-Tavizo'n E., Castillo-Michel H., Peralta-Videa J.R. Et Gardea-Torresdey J.L. 2009.** Arsenic tolerance in mesquite (*Prosopis* sp.): Low molecular weight thiols synthesis and glutathione activity in response to arsenic. *Plant Physiol. Biochem.* 47: 822–826.
- Moller Ian M., Poul Erik Jensen. et Andreas Hansson. 2007.** Oxidative modifications to cellular components in plants. *Annu. Rev. Plant Biol.* 58: 459–481.
- Monalisa Mohanty., Chinmay Pradhan ., hemanta Kumar Patra.2015.** Chromium translocation, concentration and its phytotoxic impacts in *in vivo* grown seedlings of *Sesbania sesban* L Merrill. *Acta Biologica Hungarica* 66(1), pp. 80–92., N° 72, 4p.
- Montarges-Pelletier E., Chardot V., Echevarria G., Michot L.J., Bauer A. Et Morel J.L. 2008.** Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X-ray spectroscopic study, *Phytochemistry*, 69: 1695-1709.

Moral R., Cortes A., Gomez I. Et Mataix-Beneyto J. 2002. Assessing changes in Cd phytoavailability to tomato in amended calcareous soils. *Bioresource Technology*, vol 85, n° 1, pp. 63-68.

Morel J.L. 2010. Stratégies de remédiation *in-situ* des sols pollués - la phytoremédiation. GISFI, Communication Académie Lorraine des Sciences, 42 p.

Morreel K., Dima O., Kim H., Lu F., Niculaes C., Vanholme R., Dauwe R., Goeminne G., Inze D., Messens E., Ralph J. Et Boerjan W. 2010. Mass Spectrometry-Based Sequencing of Lignin Oligomers. *PLANT Physiol*, 153: 1464–1478.

Moszkowicz P. 2002. Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués - 2ème phase. Etude N° 00-0505/2A - LAEPSI (INSA de Lyon), RE.CO.R.D, 63 p.

Moughli L. 2000. Les engrais minéraux : caractéristiques et utilisations. Ed. Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Maroc (Bulletin mensuel d'information et de liaison du Programme National de Transfert de Technologie en Agriculture PNTTA).

Mozzo M., Dall'Osto L., Hienerwadel R., Bassi R. Et Croce R. 2008. Photoprotection in the Antenna Complexes of Photosystem II: Role of individual xanthophylls in chlorophyll triplet quenching *Journal of Biological Chemistry* 283(10): 6184-6192.

Muhammad Shahid., Eric Pinelli., Bertrand Pourrut. Et Camille Dumat.2014. Effect of organic ligands on lead-induced oxidative damage and enhanced antioxidant defense in the leaves of *Vicia faba* plants. *J. Geochem. Explor* <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.008>

Nadgórska-Socha A., Kafel A., Kandziora-Ciupa M., Gospodarek J. Et Zawisza-Raszka A. 2013. Accumulation of heavy metals and antioxidant responses in *Vicia faba* plants grown on monometallic contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res* 20 (2):1124–1134.

Nahar K., Hasanuzzaman M., Alam M.M., Rahman A., Suzuki T., Fujita M. 2016. Polyamine and nitric oxide crosstalk: antagonistic effects on cadmium toxicity in mung bean plants through upregulating the metal detoxification, antioxidant defense and methylglyoxal detoxification systems. *Ecotoxicol Environ Saf.* 126:245–255.

Nascimento Fotossíntese K.J.T. 2007. Trocas gasosas e respostas antioxidativas em *Canavalia ensiformis* e *Stizolobium aterrimum* submetidas a níveis tóxicos de arsênio. Dissertação, Universidade Federal de Viçosa.

Navas P., Villalba J. Et Córdoba F .1994. Ascorbate function at the plasma membrane. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes* 1197(1): 1-13.

Njus D., Kelley P.M. 1991. Vitamins C and E donate single hydrogen atoms in vivo. *FEBS Letters* 284(2): 147-151.

Noctor G., Arisi A., Jouanin L, Kunert K., Rennenberg H. Et Foyer C .1998. Review article. Glutathione: biosynthesis, metabolism and relationship to stress tolerance explored in transformed plants. *Journal of Experimental Botany* 49(321): 623-647.

Noctor G., Foyer C.H. 1998. Ascorbate and glutathione: keeping active oxygen under control. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49: 249–279.

Noctor G. 2006. Metabolic signalling in defence and stress: the central roles of soluble redox couples. *Plant, Cell and Environment*, 29: 409-425.

Nriagu J.O.1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47- 49.

Obolev D., Begonia M.F.T. 2008. Effects of heavy metal contamination upon soil microbes: lead-induced changes in general and denitrifying microbial communities as evidenced by molecular markers. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 5, 450–456.

Okkenhaug G., Zhu Y.G., Luo L., Lei M. Et Mulder J. 2011. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159, 2427-2434.

Oliveira C.M., Ferreira A.C.S., de Freitas V., Silva A.M. 2011. Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Res. Int.*, 44, 1115–1126.

Olsen S.R., Dean L.A. 1965. Phosphorus, *Methods of soil analysis*. Part 2, *Agron. Am. Soc. Agron. Madison. Wisconsin*. 9. 539-579.

Oorts K., Smolders E., Degryse F., Buekers J., Gasco G., Cornelis G. Et Mertens J. 2008. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil. *Environmental Science and Technology*, 42, 4378-4383.

Oprea G., Michnea A., Mihali C., Senilă M., Roman C., Jelea S., Butean C. Et Barz C. 2010. Arsenic and Antimony Content in Soil and Plants from Baia Mare Area, Romania. *American Journal of Environmental Sciences*, 6, 33-40.

Ortega A., Garrido I., Casimiro I. Et Espinosa F. 2017. Effects of antimony on redox activities and antioxidant defence systems in sunflower *Helianthus annuus* L. plants. *PLoS ONE* 12(9): e0183991.

.Ozdener Y., Aydin B.K. 2010. The effect of zinc on the growth and physiological and biochemical parameters in seedlings of *Eruca sativa* (L.) (Rocket). *Acta Physiol. Plant* 32, 469–476.

Pan X., Zhang D., Chen X., Bao A., Li L. 2011. Antimony accumulation, growth performance, antioxidant defense system and photosynthesis of *zea mays* in response to antimony pollution in soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, , 215(1-4): 517-523.

Panayotova M .2000. Assessment of lead pollution caused by vehicles emission in a highly inhabited region of Sofia, Bulgaria. *Journal of Environmental Science and health, Part A: Toxic/hazardous substances and rnvironmental Engineering*, 35 (9): 1693-1700.

Pandy U.K., Srivastava R.D.L. 1990. Salinity index in relation to nitrate reductase activity and proline accumulation in paddy genotypes. *Indian j. Plant, Physiol*, 32175- 32177.

Parvaiz A., Ahanger M. A., Alyemeni M. N., WijayaL., Egamberdieva V., Bhardwaj V. Et Ashraf A. 2017. Zinc application mitigates the adverse effects of NaCl stress on mustard *Brassica juncea* (L.) Czern & Coss through modulating compatible organic solutes, antioxidant enzymes, and flavonoid content.*Journal Of Plant Interactions*. 12, NO. 1, 429–437.

- Pansu M., Gautheyrou J. 2003.** L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale, Springer Editions, Paris, 994 p.
- Pantsar-Kallio M., Manninen P. K. G. 1997.** Specification of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Sci Total Environ* , Vol, 204, pp. 193- 200.
- Papadopoulos P., Rowell D.L. 1988.** The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, 39: 23–36.
- Paul-Henri B., Jaques B. Et George P. 1998.** Contamination des sols par les éléments entrace : les risques et leur gestion.Ed.Tec et Doc, 440 p.
- Pauwels M. 2006.** Origine et évolution de la tolérance au zinc chez *Arabidopsis halleri* (Brassicaceae) : Approches phénotypiques et génétiques. Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Lille I, 153 p
- Pawlak-Sprada S., Arasimowicz-Jelonek M., Podgórska M . Et Deckert J. 2011.** Activation of phenylpropanoid pathway in legume plants exposed to heavy metals. Part I. Effects of cadmium and lead on phenylalanine ammonia-lyase gene expression, enzyme activity and lignin content. *Acta Biochimica Polonica.*, Vol. 58, No. 2.
- Perz-Sirvent C., Martinez-Sanchez M.J., Martinez-Lopez S. , Bech J., Bolan N. 2012.** Distribution and bioaccumulation of arsenic and antimony in *Dittrichia viscosa* growing in mining-affected semiarid soils in southeast Spain. *J. Geochem. Explor.*123, 128-135;
- Petrov V.D., Van Breusegem F. 2012.** Hydrogen peroxide- a central hub for information flow in plant cells. *AoB plant*, 10.1093/aobpla/pls014.
- Pignocchi C ., Foyer C.H .2003.** Apoplastic ascorbate metabolism and its role in the regulation of cell signalling. *Current Opinion in Plant Biology* 6(4): 379-389.
- Pilon-Smits E. 2005.** Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*, vol. 56, p. 15-39.
- Polit S., Krupa Z. 2006.** Lipid peroxidation in cadmium-treated *Phaseolus coccineus* plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 482–487.
- Popović BM1., Štajner D., Ždero-Pavlović R., Tumbas-Šaponjac V., Čanadanović-Brunet J.Et Orlović S. 2016.** Water stress induces changes in polyphenol profile and antioxidant capacity in poplar plants (*Populus* spp.). *Plant Physiol Biochem.*105:242-250.
- Potters G., De Gara L., Asard H. Et Horemans N. 2002.** Ascorbate and glutathione: guardians of the cell cycle, partners in crime? *Plant Physiology and Biochemistry* ,40(6-8): 537-548.
- Potters G., De Gara L., Asard H . Et Horemans N. 2002.** Ascorbate and glutathione: guardians of the cell cycle, partners in crime? *Plant Physiology and Biochemistry* 40(6-8): 537-548.
- Pourrut B., Lopareva-Pohu A., Pruvot C., Garçon G., Verdin A., Waterlot C., Bidar G., Shirali P. Et Douay F. 2011.** Assessment of fly ash-aided phytostabilisation of highly contaminated soils after an 8-year field trial: Part 2. Influence on plants. *Science of The Total Environment*, vol. 409 (21), p. 4504-4510.

Prasad M.N.V., Hagemeyer J. (eds.). 1999. Heavy metal stress in plants. From molecules to ecosystems. Springer, 401 p.

Prasad K.V.S.K., Paradha Saradhi P., Sharmila P.1999. Concerted action of antioxidant enzymes and curtailed growth under zinc toxicity in *Brassica juncea*. Environ. Exp. Bot. 42, 1–10.

Qin F., Shinozaki K., Yamaguchi- Shinozaki K. 2011. Achievements and changes in understanding plant abiotic stress responses and tolerance. Plant Cell Physiol, 52, 1569-1582.

Rached-Mosbah O. 1983. Etude de l'influence des sols antimonieux de la région de Djebel Hamimat sur la végétation. Mémoire Magistère en Ecologie. Université de Constantine, 133 p.

Rached-Mosbah O., Gardou C. 1989. Relations sols-plantes dans des zones pastorales à substrat riche en antimoine : exemple du Djebel Hamimat (Algérie). Coll. Phytosociologiques XVI: Phytosociologie et pastoralisme. Paris, 307-320.

Rached-Mosbah O., Gardou C. Et Pauwels J. M. 1992. Accumulator plants in a steppe upon an antimonious contaminated soil. Bulletin de la société botanique de France – Actualités botaniques, 139, 1, 133-139.

Radhakrishnan R., Lee, I.-J. 2012. Spermine Promotes Acclimation to Osmotic Stress by Modifying Antioxidant, Abscisic Acid, and Jasmonic Acid Signals in Soybean. Journal of Plant Growth Regulation, 32(1), 22–30.

Rahman K. 2007. Studies on free radicals, antioxidants, and co-factors. Clin Interv Aging, 2(2) : 219–36.

Rahman M.M., Rahman M.M., Islam K.S . Et Yan. 2010. Chongling Effect of Chromium Stress on Antioxidative Enzymes and Malondialdehyde Content Activities in Leaves and Roots of Mangrove Seedlings *Kandelia Candel* (L.) Druce. Journal of Forest Science. Vol. 26, No. 3, pp. 171179.

Rajakaruna N. 2004. The edaphic factor in the origin of plant species. International Geology Review, vol. 46, p. 471-478.

Rascio N., Navari-Izzo F. 2011. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? Plant Science, vol. 180 (2), p. 169-181.

Raskin I., Kumar N.P.B.A., Douchenkov S. 1994. Phytoremediation of metals. United States Patent 5364451, 15 Nov.

Raskin I., Smith R. D. Et Salt, D. E. 1997. Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment. Current Opinion in Biotechnology, vol. 8, p. 221-226.

Ratcliffe D., Beeby A.N. 1984. Monitoring roadside lead deposition by sampling vegetation-some problems of interpretation. Sci. Tot. Environ, 33: 103-112.

Reddy A. M., Kumar S.G., yothsnakumari G.J, Timmanaik S. Et Sudhakar C. 2005. Lead induced changes in antioxidant metabolism of horsegram *Macrotyloma uniflorum* Lam. Verdc. and bengalgram *Cicer arietinum* L. Chemosphere 60:97-104.

Reilley K.A., Banks M.K., Schwab A.P. 1996. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rizhosphere. *Journal of Environmental Quality*, vol. 25, p. 212-219.

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 l'Université Jean Monnet, 166 p.

Rengel Z.1999. Heavy Metals as Essential Nutrients. In: Prasad, M.N.V., Hagemayer J. (Eds.). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin, pp. 231-251.

Rentel M., Knight M.R. 2004. Oxidative stress-induced calcium signaling in *Arabidopsis*. *Plant Physiol.* 135,1471-1479.

Rezayian M., Niknam V., Ebrahimzadeh H. 2018. Differential responses of phenolic compounds of *Brassica napus* under drought stress. *Iran. J. Plant Physiol.* 8, 2417–2425.

Rieuwerts J., Farago M., Cikr M. Et Bencko V. 1999. Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 58, 317-335.

Rivero RM., Ruiz JM., Garcí'a PC., Lo'pez-Lefebre L., Sa'nchez E. Et Romero L. 2001. Resistance to cold and heat stress: accumulation of phenolic compounds in tomato and watermelon plants. *Plant Science* 160: 315–321.

Rodier J. 1984. Analyse de l'eau : eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer. Ed. Dunod Bordas. Paris. 7ème Ed. 1365 p.

Rodriguez A.A., Ramiro Lascano H., Bustos D. Et Taleisnik E.2007. Salinity-induced decrease in NADPH oxidase activity in the maize leaf blade elongation zone. *Journal of Plant Physiology* ,164(3): 223-230.

Saad EL-Beltagi H., Amal A. Mohamed.2010. changes in non protein tiols, some antioxidant enzymes activity and ultrastructural alteration in radish plant *Raphanus sativus L.* Grown under Lead Toxicity. *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj* 38 (3), 76-85.

Saeidnejad A.H ., Kafi M. 2013. Alleviative effects of Zinc on physiological properties and antioxidants activity of maize plants under salinity stress. *Intl J Agri Crop Sci.* Vol., 5 (5), 529-537.

Saffar A., Bagherich Najjar M.B .,Mianabadi M. 2009 .Activity of antioxidant enzymes in response to cadmium in *Arabidopsis thaliana*.*Journal of Biological Sciences* 9(1) :44-50.

Saidi, I., Yousfi, N., Borgi, M.A. 2017. Salicylic Acid Improves the Antioxidant Ability against Arsenic-Induced Oxidative Stress in Sunflower (*Helianthus annuus*) Seedling. *J. Plant Nutr.*, 40, 2326–2335.

Salomons W., Forestner U. Et Mader P. 1995. Heavy metals: problems and solution. Berlin, Germany: Springer-Verlag , 430p.

Salt D.E., Smith R.D. Et Raskin I. 1998. Phytoremediation, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49: 643-668.

Sanita Di Toppi L., Gabbrielli R. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*, 41, 105-130.

Sappin-Didier V., Vansuyts G., Mench M. Et Briat J.F. 2005. Cadmium availability at different soil pH to transgenic tobacco overexpressing ferritin. *Plant and Soil*, vol. 270, p. 189-197.

Sarita Tiwari., Bijaya Ketan Sarangi.2017. Comparative analysis of antioxidant response by *Pteris vittata* and *Vetiveria zizanioides* towards arsenic stress. *Ecological Engineering* 100, 211–218.

Sasmaz A., Obek E. Et Hasar H. 2008. The accumulation of heavy metals in *Typha latifolia* L. grown in a stream carrying secondary effluent, *Journal Environmental Science & Technology*, Vol 33, PP278-284.

Sas-Nowosielska A., Kucharski R., Malkowski E., Pogrzeba M., Kuperberg J.M. Et Krynski K. 2004. Phytoextraction crop disposal-an unsolved problem. *Environmental Pollution*, vol. 128, p. 373-379.

Sbartai H., Djebbar M.R., Sbartai I. Et Berrabbah H. 2012. Bioaccumulation of cadmium and zinc in tomato (*Lycopersicon esculentum* L.), *Comptes Rendus Biologies*, 335: 585-593.

Schat H., Ten Bookum W.M. 1992. Genetic control of copper tolerance in *Silene vulgaris*. *Heredity*, vol. 63, p. 219-229.

Schnoor J.L. 1997. Phytoremediation, Technology Overview Report. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Series E, Vol. 1, 26 p.

Semane B., Dupae J., Cuypers A., Noben JP., Tuomainen M., Tervahauta A., Kaˆrenlampi S., Van Belleghem F., Smeets K. Et Vangronsveld J. 2010. Leaf proteome responses of *Arabidopsis thaliana* exposed to mild cadmium stress. *J Plant Physiol* 167(4):247–254.

Shahabivand S., Maivan H. Z., Mahmoudi E., Soltani B. M., Sharif M. Et Aliloo A.A. 2016. Antioxidant activity and gene expression associated with cadmium toxicity in wheat affected by mycorrhizal fungus. *ZemdirbysteAgriculture*, 103 (1): 53–60 DOI 10.13080/z.a.2016.103.007.

Sharma N. 2012. Effect of 24-epibrassinolide on protein contents and activities of glutathione-S-transferase and polyphenol oxidase in *Raphanus sativus* L. plants under cadmium and mercury metal stress. *Terre. Aquat. Environ. Toxicol.* 6, 1–7.

Sharma N., Gurji Hundal G.S., Sharma I. Et Bhardwaj R. .2014. 28-Homobrassinolide Alters Protein Content and Activities of Glutathione-S-Transferase and Polyphenol Oxidase in *Raphanus Sativus* L. Plants Under Heavy Metal Stress. *Toxicology International*, Vol-21 / Issue-1.

Shi Q.H., Bao Z.Y., Zhu Z.J., He Y., Qian Q.Q., Yu J.Q. 2005. Silicon-mediated alleviation of Mn toxicity in *Cucumis sativus* in relation to activities of superoxide dismutase and ascorbate peroxidase. *Phytochemistry*, 66, 1551–1559.

Shi W.Y., Shao H.B., Li H., Shao M.A. Et Du S. 2009. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167 (1-3), p. 136-140.

Shraddha Singh., Suvarna Sounderajan., Kiran Kumar D.P., Fulzele.2017. Investigation of arsenic accumulation and biochemical response of in vitro developed *Vetiveria zizanioides* plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145, 50–56.

Shri M., Kumar S., Chakrabarty D., Trivedi P. K., Mallick S., Misra P. Et al.2009. Effect of arsenic on growth, oxidative stress, and antioxidant system in rice seedlings. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 1102–1110. doi: 10.1016/j.ecoenv. 2008.09.022.

Shri M., Kumar S., Chakrabarty D., Trivedi P.K., Mallick S., Misra P., Shukla D.,Mishra S., Srivastava S., Tripathi R.D. Et Tuli R. 2009. Effect of arsenic on growth, oxidative stress, and antioxidant system in rice seedlings. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 1102–1110.

Shtangeeva I., Bali R., Harris A. 2011. Bioavailability and toxicity of antimony. *J. . Geochem. Explor.* 110, 40-45.

Shu X., Yin L., Zhang Q., Wang W. 2012. Effect of Pb toxicity on leaf growth, antioxidant enzyme activities, and photosynthesis in cuttings and seedlings of *Jatropha curcas* L. *Environ Sci Pollut Res* 19:893–902.

Shukla T., Khare R., Kumar S., Lakhwani D., Sharma D., Asif M. H. 2018. Differential transcriptome modulation leads to variation in arsenic stress response in *Arabidopsis thaliana* accessions. *J. Hazard. Mater.* 351, 1–10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.031.

Siddika M. R., Rakib M. A., Abu Zubair M., Islam, M. M., Haqueand M. S. Et Al-Khayri J. M. 2015. Regulatory mechanism of enhancing polyphenol oxidase activity in leaf of *Basella alba* induced by high temperature stress. *Emir. J. Food Agric.* 27 (1): 82-93.

Simaei M., Khavari-Nejad R. A., Bernard F. 2012. Exogenous Application of Salicylic Acid and Nitric Oxide on the Ionic Contents and Enzymatic Activities in NaCl-Stressed Soybean Plants. *American Journal of Plant Sciences*, 3, 1495-1503.

Singh S.P., Tack F.M., Verloo M.G. 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 102: 313–328.

Singh HP., Kaur G., Batish DR., Kohli RK. 2011. Lead (Pb)-inhibited radicle emergence in *Brassica campestris* involves alterations in starch-metabolizing enzymes. *Biol Trace Elem Res* 144:1295–1301.

Singh M., Singh V.P., Dubey G., Prasad S.M. 2015. Exogenous proline application ameliorates toxic effects of arsenate in *Solanum melongena* L. seedlings. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 117, 164–173.

Singh Sidhu S.P., Pal Singh H., Batish D.R., Kohli R.K. 2017. Alterations in photosynthetic pigments, protein, and carbohydrate metabolism in a wild plant *Coronopus didymus* L. (Brassicaceae) under lead stress. *Acta Physiol Plant* 39:176.

Smeets K., Opdenakker K., Remans T., Van Sanden S., Van Belleghem F., Semane B. Et al. 2009. Oxidative stress-related responses at transcriptional and enzymatic levels after exposure to Cd or Cu in a multipollution context. *J. Plant Physiol.* 166, 1982–1992.

Smirnov O.E., Kosyan A.M., Kosyk O.I. Et Taran N.Y. 2015. Response of phenolic metabolism induced by aluminium toxicity in *Fagopyrum esculentum moench.* plants. *Ukr. Biochem. J.* 87, 129–135.

Smith A.P., DeRidder B.P., Guo W.J., Seeley E.H., Regnier F.E. Et Goldsbrough P.B. 2004. Proteomic analysis of Arabidopsis glutathione S-transferases from benoxacorand copper-treated seedlings, *J. Biol. Chem.* 279 26098–26104.

Smolders E., Mertens J. 2013. Cadmium. *In* Alloway B.J. (ed.): Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3th Ed. Springer, Dordrecht (The Netherlands), pp. 283-311.

Smouni A., Ater M., Auguy F., Laplaze L., El Mzibri M., Berhada F. Et al. 2010. Évaluation de la contamination par les éléments-traces métalliques dans une zone minière du Maroc oriental. *Cahiers Agricultures* 19 : 273-9. doi: 10.1684/agr.2010.0413.

Sondag G. 1980. Géochimie de surface des gites d'antimoine du Djebel Hamimat (Sud-est du Constantinois, Algérie). *C.R. Acad.Sc. Paris, série II*, 292. 65-68.

Song W.Y., Park J., Mendoza-Cózatl D.G., Suter-Grotemeyer M., Shim D., Hörtensteiner S., Geisler M., Weder B., Rea P.A., Rentsch D., Schroeder J.I., Lee Y. Et Martinoia E. 2010. Arsenic tolerance in Arabidopsis is mediated by two ABC-type phytochelatin transporters. *Proc Natl Acad Sci USA*, vol,107, p. 21187-21192.

Song Y., Zhang L.L., Li J., He X.J., Chen M. Et Deng Y. 2018. High-potential accumulation and tolerance in the submerged hydrophyte *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle for nickel-contaminated water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 161, 553–562.

Soranzo N., Gorla M.S., Mizzi L., de Toma G. Et Frova C. 2004. Organisation and structural evolution of the rice glutathione S-transferase gene family, *Mol. Genet. Genom.* 271 511–521.

Sreenivasulu N., Ramanjulu S., Ramachandra-Kini K., Prakash H.S., Shekar-Shetty H., Savithri H.S. Et Sudhakar C. 1999. Total peroxidase activity and peroxidase isoforms as modified by salt stress in two cultivars of fox-tail millet with differential salt tolerance. *Plant Sci* 141: 1-9.

Srivastava M., Ma L.Q., Singh N. 2005. Antioxidant responses of hyperaccumulator and sensitive fern species to arsenic. *Journal of Experimental Botany*, vol.56, p.1335-1342.

Srivastava M., Ma L.Q., Singh N., Singh S. 2005. Antioxidant responses of hyperaccumulator and sensitive fern species to arsenic. *J. Exp. Bot.* 56, 1335–1342.

SSDS (Soil Survey Division Staff). 1993. Soil Survey Manual. USDA Handbk, n° 18 (Department of Agriculture). Printing Office, Washington (USA), 437 p.

Stadtman., Earl R. et Rodney L Levine. 2000. Protein oxidation. *Annals of the New York Academy of Sciences* 899 (1): 191–208.

Sterckman T., Fismes J. 2005. Programme PHYTOREF. Etablissement d'un referential pour les methods chimiques de diagnostic des risqué lies à la phytodisponibilité des elements en traces dans les sols. Etude de faisabilité. Convention ADEME n° 03 75C0116. ENSAIA-INPL /INRA, Vandoeuvre-Lés-Nancy, 89 pp.

StatSoft Inc. 2002. Statistica (Data Analysis Software). Version 6.0.

Stepniewska Z., Bucior K. 2001. The conditions favourable to oxidation of Cr (III) to Cr (VI) and the presence of chromium forms on the area contaminated by tannery wastes. *Folia Histochem Cytobiol*, 39, 146 -7.

Stewart P. 1969. Quotient pluviométrique et dégradation biosphérique. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord*, 24–25.

Stoltz E., Greger M. 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany*, vol. 47, p. 271-280.

Subhashini K., Reddy G.M. 1990. Effect of salt stress on enzyme activities in callus culture to tolerant and susceptible rice culture. *Indian J. Exp. Biol.* 28, 277–279.

Sullivan M.L. 2014. Beyond brown: polyphenol oxidases as enzymes of plant specialized metabolism. *Front Plant Sci*, 5, 783.

Suthar B., Pansuriya J., Mafatlal M.K., Patel V.R. Et Nataraj M. 2014. Biochemical changes under chromium stress on germinating seedlings of vigna radiata. *Not Sci Biol.* 6:77–81.

Tazisong A., Senwo Z. N., Taylor R. W., Mbila M. O. Et Wang Y. 2004. Concentration and distribution of iron and manganese fractions in Alabama ultisols. *Soil Sci*, 489-496.

Teichmann T. 2001. The biology of wood formation: scientific challenges and biotechnological perspectives. *In* SG Panadalai, ed. *Recent Research Developments in Plant Physiology*. Research Signpost, Trivandrum, India, 269–284.

Telfer A., Dhimi S., Bishop S., Phillips D. Et Barber J. 1994. beta-Carotene quenches singlet oxygen formed by isolated photosystem II reaction centers. *Biochemistry* 33(48): 14469-74.

Telford K., Maher W., Krikowa F., Foster S., Ellwood M.J., Ashley P.M., Lockwood P.V. Et Wilson S.C. 2009. Bioaccumulation of antimony and arsenic in a highly contaminated stream adjacent to the Hillgrove Mone, NSW, Australia. *Environmental Chemistry*, 6, 133-143.

Tian S., Lu L., Yang X., Huang H., Wang K., Brown P. 2011. Root adaptations to cadmium-induced oxidative stress contribute to Cd tolerance in the hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Biologia Plantarum* ,56(2):344–350.

Turcsanyi E., Lyons T., Plöchl M . Et Barnes J. 2000. Does ascorbate in the mesophyll cell walls form the first line of defence against ozone? Testing the concept using broad bean *Vicia faba L.* *Journal of Experimental Botany* 51: 901-910.

USEPA. (United States Environmental Protection Agency), **1992.** Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018. Technology Innovative Office, Office of Emergency and Remedial Response. Washington, DC. (USA), 25 p.

Vaculíková M., Vaculík M., Šimková L., Fialová I., Kochanová Z., Sedláková B., Luxová M. 2014. Influence of silicon on maize roots exposed to antimony—Growth and antioxidative response. *Plant Physiol. Biochem.* 83, 279–284.

Vaillant N., Monnet F., Sallanon H., Coudret A. Et Hitmi A. 2004. Use of commercial plant species in a hydroponic system to treat domestic wastewaters. *J Environ Qual* , vol. 33 (2), p.695-702.

Van Alphen M. 1999. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead zinc smelter. *Science of the Total Environment*, 236, 119-134.

Van Gelder C.W.G., Flurkey W.H., Wichers H.J. 1997. Sequence and structural features of plant and fungal tyrosinases. *Phytochemistry*, 45, 1309–1323.

Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., Van der Lelie D. Et Mench M. 2009. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field, *Environmental Science and Pollution Research*, 16: 765-794.

Van Oort F., Lamy I., Baize D. Et Bourennane H. 2002. Comment définir une contamination métallique pour les agrosystèmes ? Par la teneur totale en surface, le profil des teneurs ou les stocks de métaux. Actes des Septièmes Journées Nationales de l'Étude des Sols, 22-24 octobre 2002, Orléans.

Verbruggen N., Hermans C., Schat H. 2009. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Current Opinion in Plant Biology*, vol. 12, p.1-9.

Verma S., Dubey R.S. 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants, *Plant Sci.* 164, 645–655.

Vijayarengan P. 2011. Changes in growth, biochemical constituents and antioxidant potentials in cowpea *Vigna unguiculata* L. Walp. under cobalt stress. *International Journal of Research in Environmental Science and Technology.* 2, 74-82.

Wadhwa N., Joshi U.N Et Mehta N. Zinc .2014. Induced Enzymatic Defense Mechanisms in Rhizoctonia Root Rot Infected Clusterbean Seedlings. *Journal of Botany Volume.*

Wadjinni A.1998. Le plomb au Maroc : cas des districts de Touissit et de Jbel Aouam. *Chronique de la Recherche Minière* (531-532) : 9-28.

Wang S., Mulligan C.N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.*, vol. 366, p. 701-721.

Wang X., Luo Y., Du W., Guo H. et Yin D. 2007. Effects of soil cadmium on growth, oxidative stress and antioxidant system in wheat seedlings *Triticum aestivum* L.. *Chemosphere* 69: 89–98.

Wang Z., Zhang Y., Huang Z., Huang L. 2008. Antioxidative response of metal-accumulator and non-accumulator plants under cadmium stress. *Plant Soil* 310(1):137–149.

Wang X., Chen S., Zhang H., Shi L., Cao F., Guo L., Xie Y., Wang T., Yan X. Et Dai S. 2010. Desiccation tolerance mechanism in resurrection fern-ally *Selaginella tamariscina* revealed by physiological and proteomic analysis. *J. Proteome Res.* 9, 6561–6577.

Wang C., Lu J., Zhang S., Wang P., Hou J. Et Qian J. 2011. Effects of Pb stress on nutrient uptake and secondary metabolism in sub-merged macrophyte *Vallisneria spiralis*. *Ecotox Environ Safe* 74:1297–1303.

Wang S.H., Wang F.Y., Gao S.C. 2015. Foliar application with nano-silicon alleviates Cd toxicity in rice seedlings. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22, 2837–2845.

Wang B., Bian B., Wang C., Li C., Fang H., Zhang J., Huang D., Huo J. Et Liao W. 2019 Hydrogen gas promotes the adventitious rooting in cucumber under cadmium stress. *PLoS ONE* 14(2): e0212639.

Wang L., Shan T., Xie B., Ling C., Shao S., Jin P. Et Zheng Y. 2019. Glycine betaine reduces chilling injury in peach fruit by enhancing phenolic and sugar metabolisms. *Food Chem.*, 272, 530–538.

Weisany W., Sohrabi Y., Heidari G., Siosemardeh A .Et GhassemiGolezani K. 2012. Changes in antioxidant enzymes activity and plant performance by salinity stress and zinc application in soybean *Glycine max* L. *POJ* 5(2):60-67.

Weiser H ., Vecchi M. 1982. Stereoisomers of alpha-tocopheryl acetate. II. Biopotencies of all eight stereoisomers, individually or in mixtures, as determined by rat resorption-gestation tests. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research* 52(3): 351-370.

Weng L., Temminghoff EJM., Lofts S., Tipping E. Et Van Riemsdijk WH. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ Sci Technol* ,36:4804–4810.

Whiting S.N., Reeves R.D., Richards D., Johnson M.S., Cooke J.A., Malaisse F., Paton A., Smith J.A.C., Angle J.S., Chaney R.L., Ginocchio R., Jaffré T., Johns R., McIntyre T., Purvis O.W., Salt D.E., Schat H., Zhao F.J. Et Baker A.J.M. 2004. Research Priorities for Conservation of Metallophyte Biodiversity and their Potential for Restoration and Site Remediation. *Restoration Ecology*, vol. 12, p. 106-116.

Williford C.W., Bricka J., Bricka R. 2001. Physical separation of metal - contaminated soils. *in* I. K. Iskandar, editor. *Environmental restoration of metals - contaminated soils*. Lewis publishers, p. 121-166.

Wu Q., Su N., Chen Q., Shen W., Shen Z., Xia Y. Et al. 2015. Cadmium-induced hydrogen accumulation is involved in cadmium tolerance in *Brassica campestris* by reestablishment of reduced glutathione homeostasis. *PLoS ONE* 10(10): e0139956. doi:10.1371/journal.pone.0139956.

Xie Kai-Bin., Shi Guo-Xin., Chen Guo-Xian. 2000. The effects of Hg²⁺ pollution on activity of peroxidase in roots of *Euryale ferox* salisb and *Trapa bicornis* o sbeck. *Journal of Wuhan Botanical Research*, 18(1): 70-72.

Yan X., Yu D., Wan H.Y., Wang, J.W. 2006. Response of submerged plant *Vallisneria spirulosa* clones to lead stress in the heterogenous soil. *Chemosphere* 63, 1459–1465.

Yang Lu., Qi-fu Wang., Jun L.i., Jiang Xiong., Luo-na Zhou., Sheng-ling He., Jie-qiong Zhang., Zhong-ai Chen., Song-gang . Et Hui Liu. 2019. Effects of exogenous sulfur on alleviating cadmium stress in tartary buckwheat. *Sci Rep.*9:7397 | <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43901>.

Yilmaz S.H., Kaplan M., Temizgul R. Et Yilmaz S. 2017. Antioxidant enzyme response of sorghum plant upon exposure to Aluminum, Chromium and Lead heavy metals. *Turk J Biochem.*42(4): 503–512.

Young Yang, Fu-Suo Zhang, Hua-Fen Li, Rong-Feng Jiang. 2009 Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cdcontaminated soils, *J. Environ. Manage.* 90 , 1117–1122.

Zafari S., Sharifi M., Ahmadian Chashmi N. Et Mur L.A. 2016. Modulation of Pb-induced stress in *Prosopis* shoots through an interconnected network of signaling molecules, phenolic compounds and amino acids. *Plant Physiol. Biochem.*, 99, 11–20.

Zaheer I.E., Ali S., Rizwan. 2015. Citric acid assisted phytoremediation of copper by *Brassica napus* L, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 120, pp. 310–317.

Zawistowski J., Biliaderis C.G., Eskin NAM. 1991. Polyphenol oxidase in Oxidative Enzymes in Foods, (D.S. Robinson and N.A.M. Eskin, 4s.) Elsevier Science Publishing, New York, 217273.

Zhang Chun-hua ., Ge Ying. 2008. Response of glutathione and glutathione s-transferase in rice seedlings exposed to cadmium stress. *Rice Science*, 15(1): 73–76.

Zhang Q., Zhang J.Z., Chow W.S., Sun L.L., Chen J.W., Chen Y.J. Et Peng C.L. 2011. The influence of low temperature on photosynthesis and antioxidant enzymes in sensitive. banana and tolerant plantain (*Musa* sp.) cultivars. *Photosynthetica* , 49, 201–208.

Zhao F.J., Dunham S.J., McGrath S.P. 2002. Arsenic hyperaccumulation by different fern species. *New Phytologist*, vol.156, p. 27-31.

Zhao F.J., Ma J.F., Meharg A.A., McGrath S.P. 2009. Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytol*, vol. 181, p. 777-794.

Zheng G., Lv H.P., Gao S., Wang S.R. 2010. Effects of cadmium on growth and antioxidant responses in *Glycyrrhiza uralensis* seedlings. *Plant, Soil and Environment* 56,508–515.

Zoghلامي Boulila L., Djebali W., Chaib W., Ghorbel M.H. 2006. Modification physiologiques et structurales induites par l'interaction cadmium-calcium chez la tomate (*Lycopersicon esculentum*), *C.R. Biologies* 329,702–711.

Zu Y.Q., Sun J.J., He Y M., Wu J., Feng G.Q. Et Li. Y. 2016. Effects of arsenic on growth, photosynthesis and some antioxidant parameters of *Panax notoginseng* growing in shaded conditions. *Int. J. Adv. Agric. Res*, 4 : 78-88.

Zyryn N.G., Serdyukova A.V., Sokolova T.A. 1986. Lead sorption and state of absorbed element in soils and in its ingredients. *Pochvovedeniye*, 39: 47–54.

ملخص

"دراسة ايكولوجية لبعض النباتات و قدرة تحملهم في منطقة منجمية قديمة للانتيومان (جبل حميمات, أم البواقي)"

نتج عن الاستغلال لمنجم قديم للانتيومان (الاثمد) في منطقة جبل حميمات كميات كبيرة من الحطام مما أدى إلى تلوث المنطقة المحيطة بكاملها، ويكاد يكون الحطام خاليًا إلا من بعض الأنواع النباتية. أغلبية النباتات وبالأخص *Scabiosa atropurpurea L.* و *Santolina chamaycyparissus*, لم يتم تحليلها كيميائياً لتحديد مدى تحملها. الهدف من هذه الدراسة هو وضع آلية و طريقة تحمل النوعين المعنيين, أول خطوة من خلال تحديد تركيز العديد من المعادن الثقيلة من أعضائهم المختلفة في التربة المجاورة. و في الخطوة الثانية, نقترح تحديد تأثير المعادن الثقيلة على آلية الدفاع المضادة للأكسدة للنبتين.

على مستوى التربة، تكشف النتائج عن محتويات أعلى بكثير من عتبات التحمل القصوى ، ولاسيما بالنسبة الى الانتيومان. الزرنيخ والرصاص. كشف حساب مؤشر التراكم الحيوي/ التلوثي عن حالة مقلقة توضح التأثير المفرط وصولاً الى تلوث شديد للغاية بالنسبة ل : الانتيومان, الزرنيخ,الرصاص ,الزنك و الكروم. حساب مؤشر التلوث (IP) بين أيضا تلوث متعدد المعادن على مستوى التربة ، مع وجود مؤشرات تلوث عالية للغاية لكل العناصر.

عند كلا النبتتين، يبدو أن المحتويات المعدنية في الجزأين ; العلوي والسفلي, أعلى من قيم التحمل القصوى للانتيومان. الزرنيخ, الكاديوم و الكروم. وأن كلا النوعين عندهم قدرة تخزين كل المعادن الثقيلة في الجذور أكثر من الأجزاء العلوية ، باستثناء الكاديوم. من ناحية أخرى ، فإن نسبة انتقال الانتيومان, الزرنيخ,الزنك و الكروم. أقل من 1، مما يجعلها وسيلة جيدة للاستبعاد ، والتي يمكن استخدامها في عملية التثبيت النباتي ، ومن ناحية أخرى, بالنسبة للكاديوم، نعتبر كلا النبتتين كمصدر تراكم لهذا العنصر مما يساعد في عملية الاستخلاص النباتي.

بالنسبة للأنشطة المضادة للأكسدة, لوحظ أن *S. Chamaycyparissus* طورت نظام دفاع مضاد للأكسدة أفضل مقارنة بـ *S. atropurpurea L.* بالإضافة إلى ذلك ، يتم تنشيط GST و POD من أجل مكافحة التلوث بالمعادن الثقيلة ، بينما نلاحظ انخفاضًا لكلا الانزيمين في وجود الزنك والرصاص فقط ، ومن ناحية أخرى يُظهر PPO و PAL زيادة منتظمة لنشاطهما مقارنة بتركيز مختلف المعادن الثقيلة. ومع ذلك، تشير هذه النتائج إلى أن كلا من النبتتين يتميزان بقدرة تحمل لهذه المعادن من خلال تطوير نظام قوي مضاد للأكسدة، ولكن بعد تركيز معين يصبح هذا النظام غير فعال ويدخل النبات في حالة من الإجهاد. يقترح نشاطا لخمس مضادات الأكسدة المدروسة كعلامة حيوية لدراسة تلوث التربة بواسطة المعادن الثقيلة السنة لنبتين.

و منه نستنتج انه ، يمكننا القول أن معظم التربة تعاني من مستوى عالٍ من التلوث ، مما يعكس حالة مقلقة للغاية تدق ناقوس الخطر، الأمر الذي يتطلب معالجة فورية ، فكلما النوعين آليات مقاومة وأوضاع تحمل خاصة وتقوم بتخزين المعادن الثقيلة بشكل مختلف على مستوى أعضائها، وبالتالي يمكن استخدامها للاستخلاص أو التثبيت النباتي للتربة الملوثة.

كلمات البحث: المعادن الثقيلة, الميتالويد, التلوث, منجم للانتيومان, التراكم, قدرة تحمل, نشاط مضاد للأكسدة, *Santolina chamaecyparissus* , *scabiosa atropurpurea L*

Résumé

L'ancienne exploitation du minerai d'antimoine du Djebel Hamimat, a généré d'importantes quantités de déblais ayant entraîné la contamination de toute la région environnante. Les déblais sont pratiquement nus ne présentant que quelques espèces végétales. La plupart de ces dernières, en particulier *Scabiosa atropurpurea L.* et *Santolina chamaecyparissus*, n'ont fait l'objet d'aucune analyse chimique permettant de déterminer leur mode de tolérance. Le but de cette étude est justement de mettre en évidence le mode de tolérance des deux espèces en question en déterminant, dans un premier temps, les concentrations de plusieurs éléments traces métalliques (ETM) dans les différentes parties et dans les sols correspondants. Dans un second temps, nous nous proposons de déterminer l'impact des ETM sur le mécanisme de défense antioxydante des deux plantes.

Au niveau du sol, les résultats révèlent des teneurs largement supérieures aux seuils de tolérance maximale, en particulier celles de l'As, Sb et le Pb. Le calcul de l'indice de contamination/Pollution, a révélé une situation préoccupante avec des pollutions excessives à très sévères pour le Sb, l'As, le Pb, le Cr et le Zn. Le calcul de l'indice de pollution (IP) indique une pollution polymétallique au niveau du sol avec des IP extrêmement élevés pour tout les ETM.

Chez les deux espèces étudiées, il apparaît que les teneurs métalliques dans les deux parties (aériennes et souterraines) sont supérieures aux valeurs de tolérance critiques, pour le Sb, l'As, le Cd et le Cr. Les deux espèces ont tendance à accumuler tous les ETM dans leurs parties racinaires plus que dans leurs parties aériennes, à l'exception du Cd.

Par ailleurs, pour les deux plantes les rapports de translocation de l'As, du Pb, du Zn et du Cr sont inférieurs à 1. De tels rapports permettent de les qualifier de plantes d'exclusion et de les proposer dans la phytostabilisation. Par contre, pour ce qui est du Cd, les deux plantes sont considérées comme accumulatrices et seraient utiles pour la phytoextraction.

En ce qui concerne des activités antioxydantes, *S. Chamacyparissus* présente un système de défense antioxydant supérieur à celui de *S. atropurpurea L.* De plus, la GST et la POD sont activées afin de lutter contre la contamination par les ETM. Ces deux enzymes présentent un déclin seulement pour le Zn et le Pb. Par contre, la PPO et la PAL présentent une linéarité dans l'augmentation de leurs activités par rapport aux concentrations des différents ETM. Ces résultats suggèrent que les deux plantes sont tolérantes à la présence des six ETM en développant un système antioxydant très puissant. Au-delà d'une certaine concentration, ce dernier devient inefficace et la plante entre dans un état de stress. L'activité des cinq antioxydants est suggérée comme un biomarqueur de la toxicité des sols par les Six métaux lourds pour les deux plantes.

En conclusion, il apparaît que des sols présentent un niveau élevé de pollution, reflétant une situation très alarmante qui nécessitera une immédiate remédiation. Les deux espèces étudiées présentent des mécanismes de résistance et des modes de tolérance spécifiques avec une différence dans l'accumulation des ETM dans leurs organes. Elles peuvent donc servir à la remédiation des sols pollués par les ETM par phytoextraction ou par phytostabilisation.

Mots clés: métaux lourds, métalloïdes, pollution, mine d'Antimoine, accumulation, tolérance, activité antioxydante, *Santolina chamaecyparissus*, *Scabiosa atropurpurea L.*

Abstract

The former exploitation of the antimony ore of Djebel Hamimat, has generated large quantities of cuttings that have led to the contamination of the whole surrounding area. The cuttings are practically bare with only a few plant species. Most of these plants, in particular *Scabiosa atropurpurea* L. and *Santolina chamaecyparissus*, have not been chemically analyzed to determine their tolerance. The purpose of this study is precisely to highlight the tolerance mode of the two species in question by first determining the concentrations of several metallic trace elements (TME) in the different plant parts and in the corresponding soils. In a second step, we proceed to determine the impact of TME on the antioxidant defense mechanism of the two plants.

For the soil, the results show high levels above the maximum tolerance thresholds, in particular those of As, Sb and Pb. The calculation of the contamination / pollution index revealed a worrying situation with excessive to very severe pollution for Sb, As, Pb, Cr and Zn. Also, The calculation of Pollution Index (PI) indicates poly-metallic pollution at ground level with extremely high PIs for all TMEs.

In the two studied species, it appears that the metal contents in the two parts (aerial and root part) are higher than the critical tolerance values for Sb, As, Cd and Cr. Both species tend to accumulate all TEM in their root parts more than in their aerial ones, with the exception of Cd.

Moreover, for the two plants the translocation ratios of As, Pb, Zn and Cr are less than 1. Such ratios qualify them as exclusion plants that can be used in phytostabilisation. However, for Cd, the two plants are considered as accumulators and would be useful for phytoextraction.

Regarding to antioxidant activities, *S. Chamaycyparissus* exhibits a superior antioxidant defence system compared to *S. atropurpurea* L. In addition, GST and POD are activated in order to control TEM contamination. These two enzymes show a decline only for Zn and Pb. On the other hand, PPO and PAL show a linear increase of their activities compared to the concentrations of the different TEM. These results suggest that both plants developed a very potent antioxidant system allowing their tolerance to the presence of the six TEM. Beyond a certain concentration, this system becomes ineffective and the plant enters a state of stress. The activity of the five antioxidant enzymes of the two plants is suggested as a biomarker of soil toxicity by the six heavy metals.

In conclusion, it appears that the soils present a high pollution level reflecting a very alarming situation that will require immediate remediation. The two studied species exhibit specific resistance mechanisms and tolerance modes with a difference in the accumulation of TME in their organs. Therefore they can be used for the remediation of soils polluted TEM by phytoextraction or phytostabilization.

Key words: heavy metals, metalloids, pollution, antimony mine, accumulation, tolerance, antioxidant activity, *Santolina chamaecyparissus*, *Scabiosa atropurpurea* L.

Nom : Zekri Prénom : Jihane	Date de soutenance																
N°d'ordre : Série :																	
Thème : Etude écologique de quelques espèces végétales et de leurs stratégies adaptatives dans la région d'une ancienne mine d'antimoine (Djebel Hamimet, Oum el Bouaghi)																	
<p>Résumé</p> <p>L'ancienne exploitation du minerai d'antimoine du Djebel Hamimat, a généré d'importantes quantités de déblais ayant entraîné la contamination de toute la région environnante. Les déblais sont pratiquement nus ne présentant que quelques espèces végétales. La plupart de ces dernières, en particulier <i>Scabiosa atropurpurea L.</i> et <i>Santolina chamaecyparissus</i>, n'ont fait l'objet d'aucune analyse chimique permettant de déterminer leur mode de tolérance. Le but de cette étude est justement de mettre en évidence le mode de tolérance des deux espèces en question en déterminant, dans un premier temps, les concentrations de plusieurs éléments traces métalliques (ETM) dans les différentes parties et dans les sols correspondants. Dans un second temps, nous nous proposons de déterminer l'impact des ETM sur le mécanisme de défense antioxydante des deux plantes.</p> <p>Au niveau du sol, les résultats révèlent des teneurs largement supérieures aux seuils de tolérance maximale, en particulier celles de l'As, Sb et le Pb. Le calcul de l'indice de contamination/Pollution, a révélé une situation préoccupante avec des pollutions excessives à très sévères pour le Sb, l'As, le Pb, le Cr et le Zn. Le calcul de l'indice de pollution (IP) indique une pollution polymétallique au niveau du sol avec des IP extrêmement élevés pour tout les ETM.</p> <p>Chez les deux espèces étudiées, il apparaît que les teneurs métalliques dans les deux parties (aériennes et souterraines) sont supérieures aux valeurs de tolérance critiques, pour le Sb, l'As, le Cd et le Cr. Les deux espèces ont tendance à accumuler tous les ETM dans leurs parties racinaires plus que dans leurs parties aériennes, à l'exception du Cd.</p> <p>Par ailleurs, pour les deux plantes les rapports de translocation de l'As, du Pb, du Zn et du Cr sont inférieurs à 1. De tels rapports permettent de les qualifier de plantes d'exclusion et de les proposer dans la phytostabilisation. Par contre, pour ce qui est du Cd, les deux plantes sont considérées comme accumulatrices et seraient utiles pour la phytoextraction.</p> <p>En ce qui concerne des activités antioxydantes, <i>S. Chamacyparissus</i> présente un système de défense antioxydant supérieur à celui de <i>S. atropurpurea L.</i> De plus, la GST et la POD sont activées afin de lutter contre la contamination par les ETM. Ces deux enzymes présentent un déclin seulement pour le Zn et le Pb. Par contre, la PPO et la PAL présentent une linéarité dans l'augmentation de leurs activités par rapport aux concentrations des différents ETM. Ces résultats suggèrent que les deux plantes sont tolérantes à la présence des six ETM en développant un système antioxydant très puissant. Au-delà d'une certaine concentration, ce dernier devient inefficace et la plante entre dans un état de stress. L'activité des cinq antioxydants est suggérée comme un biomarqueur de la toxicité des sols par les Six métaux lourds pour les deux plantes.</p> <p>En conclusion, il apparaît que des sols présentent un niveau élevé de pollution, reflétant une situation très alarmante qui nécessitera une immédiate remédiation. Les deux espèces étudiées présentent des mécanismes de résistance et des modes de tolérance spécifiques avec une différence dans l'accumulation des ETM dans leurs organes. Elles peuvent donc servir à la remédiation des sols pollués par les ETM par phytoextraction ou par phytostabilisation.</p> <p>Mots clés: métaux lourds, métalloïdes, pollution, mine d'Antimoine, accumulation, tolérance, activité antioxydante, <i>Santolina chamaecyparissus</i>, <i>Scabiosa atropurpurea L.</i></p>																	
Université Badji Mokhtar -Annaba- Département de Biologie																	
<p>Présenté devant le Jury :</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 20%;">Président</td> <td style="width: 40%;">Mr Brinis Louhichi</td> <td style="width: 40%;">Professeur, UBM Annaba</td> </tr> <tr> <td>Directrice de thèse</td> <td>Mme Oualida Rached</td> <td>Professeure, ENSB Constantine</td> </tr> <tr> <td>Co-directeur de thèse</td> <td>Mr Tahar Ali</td> <td>Professeur UBM Annaba</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">Examineurs</td> <td>Mr Slimani Ali</td> <td>Professeur, Université El Taref</td> </tr> <tr> <td>Mme Boutabia Lamia</td> <td>Maitre de conférences « A », Université El Taref</td> </tr> <tr> <td>Mr Hamel Tarek</td> <td>Maitre de conférences « A », UBM Annaba</td> </tr> </table>		Président	Mr Brinis Louhichi	Professeur, UBM Annaba	Directrice de thèse	Mme Oualida Rached	Professeure, ENSB Constantine	Co-directeur de thèse	Mr Tahar Ali	Professeur UBM Annaba	Examineurs	Mr Slimani Ali	Professeur, Université El Taref	Mme Boutabia Lamia	Maitre de conférences « A », Université El Taref	Mr Hamel Tarek	Maitre de conférences « A », UBM Annaba
Président	Mr Brinis Louhichi	Professeur, UBM Annaba															
Directrice de thèse	Mme Oualida Rached	Professeure, ENSB Constantine															
Co-directeur de thèse	Mr Tahar Ali	Professeur UBM Annaba															
Examineurs	Mr Slimani Ali	Professeur, Université El Taref															
	Mme Boutabia Lamia	Maitre de conférences « A », Université El Taref															
	Mr Hamel Tarek	Maitre de conférences « A », UBM Annaba															

