

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

N° d'ordre :.....  
Série :.....

Université Constantine 1  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## THÈSE

Pour l'obtention du diplôme

DE DOCTORAT DES SCIENCES EN CHIMIE INORGANIQUE

THÈME

**Cheminement du Sélénium dans l'est Algérien**

Présenté par : **Assia Nait Merzoug**

Soutenue le : 13-03-2014

**Devant le jury**

<b>Salah- Eddine Bouaoud</b> Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui	Président
<b>Hocine Merazig</b> thèse Professeur à l'Université Constantine 1	Directeur de
<b>Kamel Guerfi</b> Professeur à l'Université de Badji Mokhtar Annaba	Examineur
<b>Ahmad Boutarfaia</b> Professeur à l'Université kasdiMerbah Ouargla	Examineur
<b>AbdelhakGheid</b> Professeur à l'Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras	Examineur
<b>Abdelaziz Boulkamh</b> Professeur à l'Université Constantine 1	Examineur

## **RESUME**

Le sélénium est un antioxydant et un oligo-élément pour les animaux et les humains. Néanmoins, l'intervalle de concentration entre carence et toxicité est particulièrement étroit. Ce métalloïde allotropique est introduit indirectement dans la chaîne alimentaire via son accumulation dans les aliments et l'eau. Toute fois la littérature et les données sur ce sujet sont encore restreintes et incomplètes en Algérie. Cette thèse porte sur la détermination du taux de sélénium et son acheminement du sol et l'eau vers les plantes, les animaux et l'homme dans une région à l'est Algérien. Les méthodes de quantification utilisées sont l'absorption atomique (SAA ET) et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Les résultats ont montré que le sol contient un taux modéré en cet élément trace. Alors que sa teneur dans l'eau de boisson ne dépasse pas la norme algérienne et que la population ne risque pas de carence en cet oligoélément et de ce fait ne risque pas de problème cardiovasculaire due au déficit en cet élément.

**Mots clés** : Sélénium, Sélénium plasmatique, sélénium Algérie, Méthodes de dosage du sélénium.

## **ABSTRACT**

Selenium is an antioxidant and a micronutrient for animals and humans. However, the concentration range between deficiency and toxicity is particularly narrow. This allotropic metalloid is indirectly introduced into the food chain through its accumulation in the food and water. However the literature and data on this subject are still limited and incomplete in Algeria. This thesis is focuses on the determination of selenium levels and its routing from soil and water to plants, animals and humans in an eastern region in Algeria. Quantification methods used are the atomic absorption (SAA ET) and mass spectrometry inductively coupled plasma (ICP- MS). The results showed that the soil contains a moderate rate in this trace element. While its content in drinking water does not exceed the Algerian standard and that the population of the target area is not deficient on tis that micronutrient and therefore it doesn't risk cardiovascular problems due to a deficiency of this element.

**Key words** : Selenium, plasmatic selenium, selenium Algeria, selenium determination.

## الملخص

السلينيوم هو عنصر مضاد للأكسدة . كما انه عنصر مغذي للحيوان و النبات , غير ان نطاق التركيز بين النقص و السمية جد ضيق. يتم دخول هذا الشبه الفلز الى السلسلة الغذائية بطريقة غير مباشرة وهذا من خلال تراكمه في الغذاء و الماء. و مع ذلك فان المعطيات الخاصة بهذا العنصر الكيميائي لا تزال محدودة و غير مكتملة في الجزائر. تركز هذه الاطروحة على تحديد مستويات السلينيوم و مساره من التربة و المياه الى النبات و الحيوان و من ثم الانسان و هذا بمنطقة بالشرق الجزائري. ان طرق القياس الكمي المستخدمة هي الامتصاص الذري و مطياف الكتلة و البلازما بالحث. و قد أظهرت النتائج أن التربة تحتوي على نسبة معتدلة من السيلينيوم. كما أن نسبته في مياه الشرب لا تتعدى المقاييس الجزائرية المعتمدة وأن سكان المنطقة لا يعانون نقصا في هذا العنصر المغذي و بالتالي لا يوجد خطر يؤدي الى مشاكل القلب والأوعية الدموية.

السلينيوم, تحديد السلينيوم, السلينيوم في الجزائر, ...

## **Remerciements**

*Je tiens à remercier particulièrement Professeur Hocine Merazig, tout d'abord pour m'avoir donné la chance d'étendre mon horizon professionnel par la réalisation de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour ses conseils avisés et constructifs.*

*Je suis très reconnaissante envers Monsieur **S.Bouaoud** Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi Oum el bouaghi, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs les membres de jury, Professeur **K. Guerfi**, de l'Université Badji Mokhtar Annaba, Professeur **A. Boutarfaia** de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, Professeur **A Gheid** de l'Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras et Professeur **A. Boulkamh** de L'Université Constantine I pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Professeur **J Nève** à l'université de Bruxelles pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour ces aides et conseils précieux.*

*Je remercie également **Asma bazi** le responsable du laboratoire d'environnement à l'Université Américaine de Bierut pour son aide et sa gentillesse et pour son savoir faire.*

*Je tiens à remercier Professeur **Ben Slama** de l'Université Badji Mokhtar pour son aide, ses conseils et sa gentillesse.*

*Je remercie de tout cœur les ingénieurs du laboratoire de l'université Mahamed Cherif Messaadia 'Ranaia Ouaz ; Benouareth Moussa, Nejoua et Assia goubi' ainsi que l'ingénieur du laboratoire de l'Algérienne des eaux de la wilaya de Souk Ahras.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Messaoudéne (Ingénieur à FERTIAL) pour son aide et sa disponibilité lors des prélèvements et des prétraitements des sols.*

*Je remercie les responsables ainsi que les techniciens des laboratoires des centres hospitaliers de la wilaya.*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin merci*

# Table de matière

Remerciements	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des photos	
<b>Introduction générale</b>	1
<b>PARTIE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>Chapitre I : Généralités sur les oligoéléments</b>	
I.1.Introduction	3
I.2. Définition : des oligoéléments essentiels	3
I.3. Toxicité des oligoéléments	5
I.4. Mécanisme des réactions des oligoéléments	5
<i>I.4.1. Liaison métal-protéine</i>	5
<i>I.4.2. Facteurs co-enzymatique</i>	6
I.5. Métabolisme et physiologie des oligoéléments	8
<i>I.5.1. Absorption</i>	8
<i>I.5.2. Transport sanguin</i>	8
<i>I.5.3. Stockage</i>	9
<i>I.5.4. Excrétion</i>	10
I.6. Aspect nutritionnel	10
<b>Chapitre II: Synthèse bibliographique sur le sélénium</b>	
II.1. Introduction	13
II.2. Variétés et propriétés physiques du sélénium	13
II.3. Propriétés chimiques du sélénium	14
II.4. Usage du sélénium	15
<i>II.4.1. Usage industriels du sélénium</i>	15
<i>II.4.2. Usage médicales du sélénium</i>	16
II.5. Le sélénium dans la croute terrestre et les sols	16
<i>II.5.1. Différentes formes du sélénium dans le sol</i>	19
II.6.Le sélénium dans les végétaux	20
<i>II.6.1. Facteurs influençant la teneur séléniée des végétaux</i>	20
II.7. Le sélénium chez les animaux	22
II.8. Le sélénium dans les eaux	23
II.9. Le sélénium dans l'atmosphère	24
II.10. Effet du sélénium sur la santé humaine	24
<i>II.10.1. Apports journaliers</i>	25
<i>II.10.2. Effet du sélénium</i>	26
<i>II.10.3. Formes du sélénium dans l'alimentation humaine</i>	26
<i>II.10.4. Métabolisme du sélénium</i>	27
<i>II.10.4.1. Voie de pénétration</i>	27
<i>II.10.4.2. Absorption et transport</i>	27
<i>II.10.4.3. Elimination</i>	27
II.11. Carence en sélénium	27
<i>II.12. Intoxications</i>	28
<b>PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>Chapitre III: Matériels et Méthodes</b>	
III.1.Introduction	29
III.2. Présentation de la région d'étude	29

<i>III.2.1. Cadre géographique</i>	29
<i>III.2.2. Milieu physique</i>	29
<i>III.2.2.1. Relief</i>	29
<i>III.2.2.2. Climat</i>	29
<i>III.2.3. Ressources hydriques</i>	30
<b>III.3. Méthodes de quantification du sélénium</b>	32
<i>III.3.1. Techniques spectrométriques</i>	32
<i>III.3.2. Techniques électrochimiques</i>	32
<i>III.3.3. Dosage du sélénium par spectrométrie de masse à plasma induit</i>	33
<i>III.3.3.1. Principe de l'ICP-MS</i>	34
<i>III.3.3.2. Eléments constitutifs de l'appareil</i>	34
<i>III.3.4. Dosage du sélénium par absorption atomique</i>	37
<i>III.3.4.1. Principe</i>	37
<i>III.3.4.2. Eléments constitutifs d'un spectrophotomètre d'absorption atomique</i>	38
<b>III. 4. Collecte des échantillons</b>	42
<i>III.4.1. Le sol</i>	42
<i>III.4.1.1. Prélèvement des sols</i>	42
<i>III.4.1.2. Préparation d'un échantillon de sol</i>	43
<i>III.4.1.3. Minéralisation du sol</i>	43
<i>III.4.1.4. Analyses physico-chimiques des sols</i>	44
<i>III.4.1.4.1. Mesure du pH</i>	44
<i>III.4.1.4.2. Dosage de la matière organique</i>	45
<i>III.4.1.4.3. Dosage du cuivre et du zinc</i>	46
<i>III.4.1.4.4. Dosage du sélénium dans le sol par spectrométrie de masse à plasma induit</i>	47
<i>III.4.2. Les aliments</i>	47
<i>III.4.2.1. Prélèvements des aliments</i>	48
<i>III.4.2.2. Prétraitement des aliments</i>	50
<i>III.4.2.3. Minéralisation des aliments</i>	51
<i>III.4.2.4. Détermination du taux de sélénium dans les aliments</i>	51
<i>III.4.3. L'eau de boisson</i>	51
<i>III.4.3.1. Collecte des eaux de boisson</i>	51
<i>III.4.3.2. Analyses physico-chimiques des eaux</i>	53
<i>III.4.3. 2.1. Méthodes d'analyses</i>	53
<i>III.4.3.2.2. Mesure de pH</i>	56
<i>III.4.3.2.3. Détermination du taux en matière organique</i>	56
<i>III.4.3.2.4. Détermination des concentrations des ions nitrate</i>	58
<i>III.4.3.2.5. Détermination des ions sulfate</i>	59
<i>III.4.3.2.6. Dosage des ions phosphate</i>	61
<i>III.4.3.2.7. Dosage des ions chlorure</i>	62
<i>III.4.3.2.8. Dosage des ions Calcium</i>	64
<i>III.4.3.2.9. Dosage de fer</i>	66
<i>III.4.3.2.10. Dosage du sélénium</i>	67
<i>III.4.4. le plasma</i>	68
<i>III.4.4.1. Prélèvement des plasmas</i>	68
<i>III.4.4.2. Dosage du sélénium dans les plasmas par absorption atomique</i>	68
<i>III.4.4.3. L'analyse statistique des données</i>	70
<i>III.5. Méthodes statistiques univariées</i>	70
<b>Chapitre IV: Résultats et discussion</b>	
<b>IV.1. Le sol</b>	72
<i>IV.1.1. pH du sol</i>	72
<i>IV.1.2. Taux de matière organique dans le sol</i>	73
<i>IV.1.3. Teneur en cuivre dans le sol</i>	74
<i>IV.1.4. Teneur en zinc dans le sol</i>	76
<i>IV.1.5. Teneur en sélénium dans le sol</i>	77
<i>IV.1.6. Analyses statistiques</i>	79

IV.2. Les aliments	83
<i>IV.2.1. Teneur moyenne en sélénium dans les légumes</i>	83
<i>IV.2.2. Teneur moyenne en sélénium dans les fruits</i>	84
<i>IV.2.3. Teneur moyenne en sélénium dans les céréales</i>	85
<i>IV.2.4. Teneur moyenne en sélénium dans les viandes et les volailles</i>	86
<i>IV.2.5. Teneur moyenne en sélénium dans les poissons</i>	86
<i>IV.2.6. Teneur moyenne en sélénium dans différents produits alimentaires</i>	87
IV.3. Eau de boisson	91
<i>IV.3.1. Le pH d'eau de source</i>	92
<i>IV.3.2. Indice de permanganate d'eau de source</i>	93
<i>IV.3.3. La teneur en chlorure d'eau de source</i>	94
<i>IV.3.4. La concentration des sulfates d'eau de source</i>	95
<i>IV.3.5. La teneur en nitrates d'eau de source</i>	96
<i>IV.3.6. La concentration des ortho phosphates d'eau de source</i>	97
<i>IV.3.7. La teneur en magnésium dans l'eau de source</i>	98
<i>IV.3.8. La concentration en calcium dans l'eau de source</i>	99
<i>IV.3.9. La teneur en fer dans l'eau de source</i>	100
<i>IV.3.10. Teneur en sélénium dans l'eau de boisson</i>	100
<i>IV.3.10.1. Teneur en sélénium dans les eaux de sources et eau de robinet</i>	100
<i>IV.3.10.2. Teneur en sélénium dans les eaux minérales</i>	101
<i>IV.3.11. Analyses statistiques</i>	102
IV.4. Le plasma	109
<i>IV.4.1. Taux de sélénium plasmatique de la population de la zone d'étude</i>	109
<i>IV.4.1.1. Variation de la teneur en sélénium en fonction du sexe</i>	109
<i>IV.4.1.2. Variation du taux de sélénium en fonction du groupe d'âge</i>	110
<i>IV.4.1.3. Variation du taux de sélénium pour les femmes avant et après ménopause</i>	112
<i>IV.4.1.4. Discussion</i>	113
<b>Conclusion générale</b>	117
Références	
Annexe	

## Liste des abréviations

ES : écart type

ES : Erreur standard

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations

F : femelle;

GPx : Glutathion peroxydase

M : male;

Moy : la moyenne

Min : Minimum

Max : Maximum

n : Effectif

NS : Non significative;

WHO : World Health Organization

## Liste des tableaux

**Tableau 1.** Comparaison de la teneur (en g/Kg) en éléments chimiques du corps humain et de l'écorce terrestre

**Tableau 2.** Fonction et besoins journalier en éléments traces.

**Tableau3.** Principales formes chimiques du sélénium.

**Tableau 4.** Variation de la concentration en sélénium selon le type de roche.

**Tableau 5.** Taux de sélénium dans le sol de différents pays.

**Tableau 6.** Quantité de sélénium dans quelques aliments.

**Tableau 7.** Apport journaliers recommandé par l'US Food and Nutrition.

**Tableau 8.** Séléno-protéine et leur fonction chez l'homme.

**Tableau 9.** Exemple des maladies liées au manque de sélénium.

**Tableau 10.** Techniques analytiques les plus utilisées en analyses de traces et d'ultra-traces et ordre de grandeur de la limite de détection en sélénium.

**Tableau 11.** Liste des Légumes collectés.

**Tableau 12.** Liste des fruits et fruits secs collectés.

**Tableau13.** Liste de céréales collectées.

**Tableau14.** Liste de viandes collectées.

**Tableau15.** Liste de volailles collectées.

**Tableau16.** Liste des poissons collectés.

**Tableau 17.** Programme électrothermique du four.

**Tableau. 18.** Procédure de préparation des étalons de sérum.

**Tableau 19.** Variations du pH dans les sols.

**Tableau 20.** Echelle d'interprétation du pH-eau.

**Tableau 21.** Variations des taux de la matière organique (%) dans les sols.

**Tableau 22.** Variations des teneurs en cuivre dans les sols.

**Tableau 23.** Variations des teneurs en zinc dans les sols.

**Tableau 24.** Variations des teneurs en sélénium dans les sols.

**Tableau 25.** Teneur moyenne en sélénium dans les Légumes collectés dans la région cible.

**Tableau 26.** Teneur en sélénium dans les fruits collectés.

**Tableau 27.** Teneur en sélénium dans les céréales collectées dans la région cible.

**Tableau 28.** Teneur en sélénium dans les viandes collectées dans la région cible.

**Tableau 29.** Teneur en sélénium dans les poissons.

**Tableau 30.** Teneur moyenne en sélénium.

**Tableau 31.** Teneur en sélénium dans les aliments dans différents pays.

**Tableau 32.** Norme des paramètres physicochimiques.

**Tableau 33.** Norme algérienne des éléments toxiques ou indésirables dans l'eau de boisson.

**Tableau 34.** Variation spatiales des paramètres physicochimiques.

**Tableau 35.** Variation du taux de sélénium dans les différentes sources.

**Tableau 36.** Variation du taux de sélénium dans les eaux minérales collectées à Souk Ahras.

**Tableau 37.** Teneur en sélénium plasmatique dans la population de la région ( $\mu\text{g/l}$ ).

**Tableau 38.** Concentration en sélénium dans le plasma ( $\mu\text{g/l}$ ) en fonction des groupes d'âges.

**Tableau 39.** Teneurs en sélénium plasmatique pour les femmes avant et après ménopause.

**Tableau 40.** Teneur en sélénium plasmatique ( $\mu\text{g/l}$ ) de différents pays et régions.

## Liste des figures

- Figure 1.** Structure des métallothionéines.
- Figure 2.** Image des deux allotropes de sélénium gris et rouge.
- Figure 3.** Origine des éléments traces dans le sol.
- Figure 4.** Situation géographique de la wilaya de SOUK AHAS
- Figure 5.** Introduction de l'échantillon dans la torche à plasma.
- Figure 6.** Bobine d'induction dans un ICP.
- Figure 7.** Ancienne pyramide alimentaire proposée en 1992 aux Etats-Unis.
- Figure 8.** Schéma représentatif du fonctionnement du spectrophotomètre.
- Figure 9.** Variation du taux de matière organique dans le sol de la région de Souk Ahras.
- Figure 10.** Variation du taux de cuivre dans le sol de la région de Souk Ahras.
- Figure 11.** Variation du taux de zinc dans le sol de la région de Souk Ahras.
- Figure 12.** Taux de sélénium dans le sol dans le sol de la région de Souk Ahras.
- Figure 13.** Corrélation entre le pH et le taux de sélénium dans le sol.
- Figure 14.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en matière organique dans le sol.
- Figure 15.** Corrélation entre la teneur en sélénium et le cuivre dans le sol.
- Figure 16.** Corrélation entre la teneur en sélénium et le zinc dans le sol.
- Figure 17.** Variation de teneur en sélénium dans les légumes de la région de souk Ahras.
- Figure 18.** Variation de la teneur en sélénium dans les fruits de la région de Souk Ahras.
- Figure 19.** Variation e la teneur en sélénium dans les céréales de la région de Souk Ahras.
- Figure 20.** Variation de la teneur moyenne en sélénium dans les poissons.
- Figure 21.** Variation de la teneur moyenne en sélénium dans les végétaux.
- Figure 22.** Variation spatiale du pH dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 23.** Variation spatiale du taux de matière organique dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 24.** Variation spatiale des ions chlorures dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 25.** Variation spatiale des ions sulfates dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 26.** Variation spatiale des ions nitrates dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 27.** Variation spatiale des ions phosphates dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 28.** Variation spatiale du Magnésium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 29.** Variation spatiale du Calcium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

- Figure 30.** Variation spatiale du Fer total dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 31.** Variation spatiale de la teneur en sélénium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.
- Figure 32.** Variation de la teneur en sélénium dans les eaux minérales en bouteilles.
- Figure 33.** Corrélation entre la teneur en sélénium et les ions sulfate dans l'eau.
- Figure 34.** Corrélation entre la teneur en sélénium les ions phosphate dans l'eau.
- Figure 35.** Corrélation entre la teneur en sélénium et les ions nitrate dans l'eau.
- Figure 36.** Corrélation entre la teneur en sélénium et le fer dans l'eau.
- Figure 37.** Corrélation entre la teneur en sélénium et le taux en matière organique dans l'eau.
- Figure 38.** Corrélation entre le taux de sélénium et le pH.
- Figure 39.** Corrélation entre la teneur en sélénium et les ions calcium dans l'eau.
- Figure 40.** Corrélation entre la teneur en sélénium et les ions magnésium dans l'eau.
- Figure 41.** Corrélation entre la teneur en sélénium et les ions chlorure dans l'eau
- Figure 42.** Variation du taux de sélénium plasmatique en fonction du sexe.
- Figure 43.** Variation du taux de sélénium en fonction des classes d'âges.
- Figure 44.** Variation du taux de sélénium avant et après ménopause.

## Liste des photos

**Photo 1.** Présentation de l'ICP-MS 7500.

**Photo 2.** Spectrophotomètre d'Absorption Atomique de type Shimadzu AA 6800.

**Photo 3.** Un brûleur allumé.

**Photo 4.** Un four graphite en phase d'atomisation.

**Photo 5.** Source d'Ain Ben Daoud

**Photo 6.** Source d'Ain Grabe.

**Photo 7.** Source d'Ain Senour.

**Photo 8.** Source d'Ain Harirreche.

Dans ses écrits Marco Polo raconte que lors d'un voyage en Chine, ses chevaux perdaient progressivement leurs sabots et devenaient incapables de se déplacer, y compris pour se nourrir. Les chevaux locaux, quant à eux, se portaient bien. En observant le régime alimentaire, il remarqua que ses chevaux s'alimentaient avec une plante nommée l'Astragale, que les chevaux locaux évitaient. A l'époque, l'élément chimique responsable de cette anomalie (toxicité) n'était bien sûr pas caractérisé.

Ce n'est qu'en 1817 que Jöns Jakob Berzélius découvrit le "sélénium" dans les sous-produits de fabrication de l'acide sulfurique. Le lien entre la mort des chevaux et l'Astragale, plante accumulatrice de sélénium, pu alors être expliqué par la toxicité de cet élément.

En suite le sélénium passa de toxique à maléfique lorsqu'il fut suspecté d'être cancérigène en 1943. En effet, certains auteurs ont mis en évidence une induction de tumeurs de foie chez les rats. Cependant en 1957, Schwarz et Foltz découvrent que le sélénium apporté dans l'alimentation prévient la dégénérescence nécrotique du foie, prouvant dès lors son essentialité chez le rat.

Chez l'homme, les chercheurs n'ont compris que le sélénium était indispensable à la vie que dans les années 70 - 80, lors de l'observation d'une cardiomyopathie pouvant être fatale dans des zones chinoises déficitaire en sélénium (la région de Keshan, Nord-Est de la Chine).

Depuis, le sélénium voit sa réputation s'améliorer de façon exponentielle : de plus en plus de travaux lui sont consacrés et son intérêt semble s'élargir de jour en jour, grâce notamment au développement des méthodes analytiques qui permettent la quantification de cet oligo-élément (élément trace).

Ses propriétés antioxydantes sont aujourd'hui reconnues et les recherches concernant son champ d'application en santé publique ne cessent de croître, que ce soit d'un point de vue préventif (en cancérologie notamment) ou curatif (les maladies neurodégénératives).

De façon générale, en dehors de la supplémentation, les aliments et l'eau constituent les principales voies d'apport sélénié chez l'animal et l'homme.

Le dosage du sélénium peut avoir un intérêt clinique certain, non seulement en raison de la toxicité de l'élément en cas d'exposition excessive (par exemple, dans certaines circonstances professionnelles) mais également pour le dépistage d'un état de carence. En effet, depuis la mise en évidence de la pathologie de carence en sélénium (maladie de Keshan), de nombreuses études ont été effectuées en vue de déterminer la concentration de l'élément dans différents milieux biologiques. Ainsi, une diminution significative du taux de sélénium sérique fut associée à diverses pathologies de dégénérescence cardiaque, vasculaire, hépatique et neurologique et à certains processus malins.

Toutefois malgré le nombre importants d'études effectués sur le sélénium par tous dans le monde même en Afrique (Sénégal et Egypte) quelques travaux ont été effectués en Algérie jusqu'à nos jours.

Dès lors, nous avons entrepris le dosage de cet oligo-élément et ce dans plusieurs matrices à savoir : la population, le sol, l'eau et les aliments dans une région à l'est algérien (Souk Ahras). Afin de déterminer le statut et le cheminement du sélénium dans cette région cible.

Notre présente thèse est répartie en quatre chapitres. Les deux premiers consistent en une recherche bibliographique sur les oligo-éléments et la théorie du sélénium respectivement. Le troisième chapitre traitera les méthodes d'analyse, alors que le quatrième sera consacré aux résultats expérimentaux et aux tests statistiques pour clôturer avec une conclusion générale.

## I.1. Introduction

Comme les aminoacides, les acides gras et les vitamines, les éléments métalliques et métalloïdes essentiels sont indispensables pour des processus métaboliques normaux. Ne pouvant pas être synthétisés in vivo, ils doivent être apportés par l'alimentation. Vu les quantités mises en jeu, ils sont désignés par les termes oligo-éléments ou éléments traces.

Les oligo-éléments ont gagné ces dernières années leurs lettres de noblesse et connaissent même un engouement excessif auprès des scientifiques à travers des recherches considérables touchant tous les domaines à savoir : biochimie, nutrition, pollution, chimie pharmaceutique et pathologie.

L'émergence de ces nutriments n'est pas qu'un facteur de mode, mais surtout le résultat de progrès considérables sur la connaissance du fonctionnement des enzymes, de l'hormonologie, de l'immunologie et de la biologie moléculaire qui ont montré le rôle important joué par ces éléments dans ce domaine. La propriété la plus importante pour expliquer le rôle de ces minéraux est leur extraordinaire faculté de se fixer sur des protéines et du pouvoir de changement des propriétés.

## I.2. Définition des oligo-éléments essentiels

Sur les 90 éléments présents dans la nature, presque tous ont été décelés dans le corps humain grâce aux techniques d'analyses avancées. Cependant, moins d'un tiers aurait un rôle biologique, les autres ont une présence fortuite et sont les témoins de notre environnement.

Les éléments retrouvés dans le corps humains se répartissent en trois groupes selon leurs concentrations (**Tableau 1**) :

- Cinq éléments de bases (C, H, N, O et S) à des concentrations de plusieurs grammes par kilogrammes.
- Les macro minéraux (Ca, Mg, P, Na, K et Cl) avoisinent une concentration de l'ordre du gramme par kilogrammes et ont un rôle structurel et fonctionnel.
- Les éléments traces (tous les autres éléments rencontrés dans le corps humain et présents à une teneur de l'ordre du milligramme ou du microgramme par kilogrammes) [1, 2]. Ces oligo-éléments sont classés en deux catégories : ceux qui sont indispensables pour la vie ou la santé et ceux pour lesquels la preuve de l'essentialité n'existe pas (ou pas encore).

**Tableau 1:** Comparaison de la teneur (en g/Kg) en éléments chimiques du corps humain (d'après Schröder) et de l'écorce terrestre (d'après Clark) [1].

Teneurs du corps humain (g/Kg)					
<b>Eléments majeurs</b>					
<b>Oxygène</b>	624.3	<b>Carbone</b>	211.5	<b>Hydrogène</b>	98.6
<b>Azote</b>	31.0	<b>Calcium</b>	19.0	<b>Phosphore</b>	9.5
<b>Potassium</b>	2.3	<b>Soufre</b>	1.6	<b>Chlore</b>	0.8
<b>Sodium</b>	0.8	<b>Magnésium</b>	0.27		
<b>Eléments mineurs</b>					
<b>Fer</b>	0.06	<b>Fluor</b>	0.037		
<b>Zinc</b>	0.033	<b>Strontium</b>	0.0046		
<b>Rubidium</b>	0.0046	<b>Cuivre</b>	0.001		
<b>Brome</b>	0.0029	<b>Sélénium</b>	0.0002		
<b>Vanadium</b>	0.0003	<b>Iode</b>	0.0002		
<b>Manganèse</b>	0.0002	<b>Nickel</b>	0.0001		
<b>Molybdène</b>	0.0001	<b>Cobalt</b>	0.00002		
<b>Chrome</b>	0.00002	<b>Béryllium</b>	0.0000003		
<b>Uranium</b>	0.000001				
<b>Teneur de la croûte terrestre</b>					
<b>Oxygène</b>	492	<b>Silicium</b>	260	<b>Aluminium</b>	74
<b>Fer</b>	42	<b>Calcium</b>	35	<b>Magnésium</b>	23
<b>Sodium</b>	42	<b>Potassium</b>	23	<b>Hydrogène</b>	10
<b>Titane</b>	5	<b>Carbone</b>	4	<b>Chlore</b>	2
<b>Soufre</b>	5	<b>Phosphore</b>	1	<b>Fluor</b>	1
<b>Manganèse</b>	1	<b>N,Ba,U,Ni,Cu,Cr</b>	0.1		

On considère un élément comme essentiel lorsqu'un apport insuffisant entraîne une perturbation fonctionnelle et que la supplémentation en cet élément empêche ou corrige la perturbation [2]. D'après ces critères 15 oligo-éléments sont considérés actuellement comme essentiels pour l'homme et l'animal. A ce sujet, on peut noter que deux éléments seulement ont été tenus pour essentiels avant le vingtième siècle, alors que neuf éléments essentiels ont été identifiés depuis l'année 1950:

- Bien établi : Co, Cr, Cu, Fe, I, Mo, Se, Zn, Mn.
- Moins précis : Sn, As, Ni, Si, V.

Il peut sembler surprenant que le sélénium soit sur la liste des éléments essentiels. De telles situations mettent en relief qu'aucun élément n'est de façon inhérente bénéfique ou toxique, mais plutôt que l'effet biologique dépend du taux présent dans l'organisme. Ainsi, on peut observer les deux états extrêmes de déficit ou d'excès, entraînant toutes les deux maladies et mort. Entre les deux, se situe le domaine optimum d'apport auquel est associé un fonctionnement optimum de l'organisme correspondant à l'état de santé

Le rôle des éléments traces, en tant qu'agents majeurs de la biochimie, a été clairement établi chez les végétaux d'abord, puis chez les animaux et ensuite chez l'homme, créant ainsi un véritable cycle « sol-végétal-animal » indissociable dans la biologie humaine, et particulièrement dans la nutrition et les échanges entre les trois matrices.

### **I.3. Déficiences des oligo-éléments**

Chez l'homme, dès le début du siècle dernier, on a reconnu le rôle du déficit en fer dans l'anémie, en iode dans le goitre. Hormis ces deux déficiences, on pensa longtemps que l'homme, au bout de la chaîne alimentaire, était suffisamment protégé des déficiences vis-à-vis des autres éléments dont les besoins étaient très faibles. Toutefois, la découverte d'un déficit en zinc chez une population aux Etats Unis a mis fin à cet excès d'optimisme. De nos jours, les chercheurs ont pu noter, chez l'homme, des états de carence en Cr, Cu, I, Mo, Zn et Se.

### **I.4. Mécanismes des oligo-éléments**

Il est certes délicat d'émettre une explication finaliste, toutefois certaines hypothèses expliquent ce caractère indispensable des éléments traces. Dès l'origine de la vie ils étaient présents à l'état de trace dans la mer originelle où les cellules vivantes sont apparues. Ces métaux possédaient des propriétés naturelles de catalyseurs, notamment d'oxydoréduction. Les premiers êtres vivants, ayant à réaliser des opérations de catalyse pour se procurer leur énergie, devaient utiliser ces traces de métaux pour lier et maîtriser l'oxygène qui venait d'apparaître sur terre. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la teneur relative des minéraux dans les liquides du corps est proche de celle de l'eau des mers [3].

D'autre part, leur faible teneur en faisait des candidats idéaux pour être utilisés comme messagers et servir à la cellule d'indicateurs de l'état du milieu extérieur, puis à l'organisme de ses apports alimentaires. Ces deux fonctions : catalyse et contribution au message hormonal constituent la base de l'action des oligo-éléments [3].

#### ***1.4.1 La liaison métal-protéine***

Il s'agit d'un phénomène fondamental, car, à de rares exceptions, les métaux n'apparaissent jamais à l'état d'ions libres dans l'organisme ; ils sont absorbés, transportés, mis en réserve et agissent liés à une protéine. Les métaux peuvent présenter deux types de liaisons avec les protéines [4]:

- ✚ **des liaisons ioniques** : c'est le cas des métaux alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Ca) chargés positivement qui forment alors par liaison ionique des protéinates très

facilement dissociables avec les groupements acides de la protéine chargés négativement ;

✚ **des liaisons de coordination** : ces liaisons proches de la liaison covalente sont celles de tous les oligo-éléments métalliques qui forment avec les protéines des complexes de force variable et qui lorsqu'ils sont difficilement dissociables constituent des métalloprotéines.

Cette possibilité de former des complexes qu'ont les oligo-éléments, provient du fait qu'il s'agit en majorité d'éléments de transition, qui à l'état ionisé possèdent des orbitales incomplètes. Ils peuvent donc former des orbitales d'hybridation avec des atomes voisins appelés ligands fournissant par coordinance les deux électrons occupant la nouvelle orbitale.

Les coordinances les plus fréquentes seront d'ordres 4 ou 6 ; les oligo-éléments légers tel le zinc donnant essentiellement des complexes à coordinance égale à quatre, les autres éléments donnant généralement des coordinances égales à six.

Les ligands fournissant les atomes de coordination qui se lient au métal sont, soit des hétéroatomes des groupements fonctionnels de la protéine (groupes aminés, thiols, imidazols), soit les atomes impliqués dans la liaison peptidique elle-même.

#### *1.4.2 Cofacteurs d'enzymes*

- ✓ La plupart des oligo-éléments sont des métaux de transition et peuvent donc se lier aux molécules de protéines que sont les enzymes, en changeant leur forme dans l'espace, et donc en modifiant leur vitesse de réaction. Cette liaison d'un métal à un enzyme est généralement très spécifique d'un métal pour un enzyme donné. Le métal se comporte alors comme un cofacteur indispensable à l'activité enzymatique au même titre que les coenzymes qui sont des cofacteurs organiques issus des vitamines, tel le phosphate de pyridoxal issu de la vitamine B<sub>6</sub> [4].
  
- ✓ **Certains oligo-éléments entrent dans la structure de vitamine** : C'est le cas du cobalt complexé au sein du cycle corrinique de la vitamine B<sub>12</sub>, mais aussi du molybdène qui entre dans une structure organique appelée molybdo-bioptérine. Dans ce cas le métal n'est pas un cofacteur directement lié à l'enzyme mais entre dans la composition d'un coenzyme organique dissociable. D'autres oligo-éléments participent à l'expression des signaux hormonaux.

- ✓ Le mode d'action des oligo-éléments vis-à-vis des hormones est très diversifié. Ils peuvent participer comme cofacteurs d'enzyme à la synthèse de molécules hormonales, ainsi le zinc est un cofacteur de la delta-5 réductase du métabolisme de la testostérone produisant la dihydrotestostérone.

Certains oligo-éléments participent directement à la structure moléculaire de l'hormone, contribuant à lui donner une forme spatiale optimum pour être reconnue par son récepteur ; soit parce qu'ils font partie intégrante de cette molécule par des liaisons covalentes comme l'iode des hormones thyroïdiennes, soit parce qu'ils se lient à l'hormone protéique pour lui donner une forme active, comme le zinc agit avec l'insuline ou la thymuline. Mais les oligo-éléments peuvent agir aussi au niveau du récepteur hormonal soit en facilitant, soit en inhibant la fixation de l'hormone sur son récepteur membranaire.

- ✓ Un certain nombre d'oligo-éléments (fer, zinc, sélénium) participent à la défense immunitaire. Leur mécanisme d'action peut s'expliquer par des enzymes mais aussi par des molécules jouant un rôle dans l'expression, la transformation des cellules lymphoïdes grâce à des récepteurs membranaires. Les oligo-éléments participent aussi à la lutte contre les radicaux libres de l'oxygène, conséquence parfois heureuse, parfois toxique de la vie aérobie. Depuis leur passage à la vie aérobie, les êtres vivants ont appris non seulement à vivre avec l'oxygène, mais surtout à l'utiliser sous toutes ses formes y compris ses espèces radicalaires, notamment comme moyen de défense antibactérien. Toutefois il s'agit de formes chimiques extrêmement réactives, donc potentiellement dangereuses. Les principaux mécanismes permettant de faire passer l'oxygène à l'état radicalaire (oxygène singulet, anion superoxyde, radical hydroxyl) par une ou plusieurs réductions monovalentes [5].

Les enzymes utilisent des cofacteurs oligo-éléments, cuivre, zinc, manganèse, sélénium qui sont donc appelés oligo-éléments antioxydants. Les êtres vivants disposent ainsi, en partie grâce aux oligo-éléments, de moyens efficaces pour protéger leurs cellules, de systèmes de limitation de la production des radicaux oxygénés à un niveau raisonnable dans certains tissus, mais aussi de mécanismes de réparation et d'adaptation rapide face à une surproduction endogène ou exogène brutale, appelée choc oxydant

- ✓ **Certains oligo-éléments jouent un rôle structural** : Bien qu'étant présents à l'état de trace, ils peuvent renforcer la solidité de certains tissus : le Fluor en remplaçant un hydroxyle dans l'hydroxy-apatite des os et des dents, le Silicium en reliant les fibres de collagène à celles de mucopolysaccharides des tissus conjonctifs.

Le rôle des oligo-éléments s'exerce donc de façon variée sur des mécanismes fondamentaux (enzymes, hormones, mécanismes de défense...), qui deviendront défailants en cas d'apports insuffisants en ces nutriments.

## **I.5. Métabolisme et physiologie des oligo-éléments**

Comme le rôle biologique, le métabolisme des éléments traces est régi par leur liaison aux protéines. L'homéostasie des oligo-éléments, c'est-à-dire la régulation de leur teneur dans l'organisme, est régie par des phénomènes d'induction de ces métalloprotéines.

A la lumière des connaissances plus ou moins définitives acquises dans les destinées métaboliques de certains éléments, nous avons tenté de symboliser de façon synthétique et schématique ce qu'il est possible d'envisager comme les différentes étapes du métabolisme d'un oligo-élément [6].

### ***I.5.1. L'absorption***

Sa complexité relève de formes chimiques différentes sous lesquelles l'élément est apporté par l'alimentation, sels minéraux, complexes organiques (métalloprotéines, organométalliques, acides aminés, vitamines, phytopesticides...).

Les mécanismes impliqués vont donc varier selon la forme de l'élément et relèvent soit de la diffusion simple qui est un mécanisme peu efficace, soit d'un transport actif ou passif par transporteur protéique ou par un transporteur de molécules organiques, le métal étant complexé (Cu et histidine) ou substitué (Se et méthionine) à des acides aminés ou des vitamines, il est alors absorbé sur un « hôte vecteur » tel un parasite [6].

### ***I.5.2. Le transport sanguin***

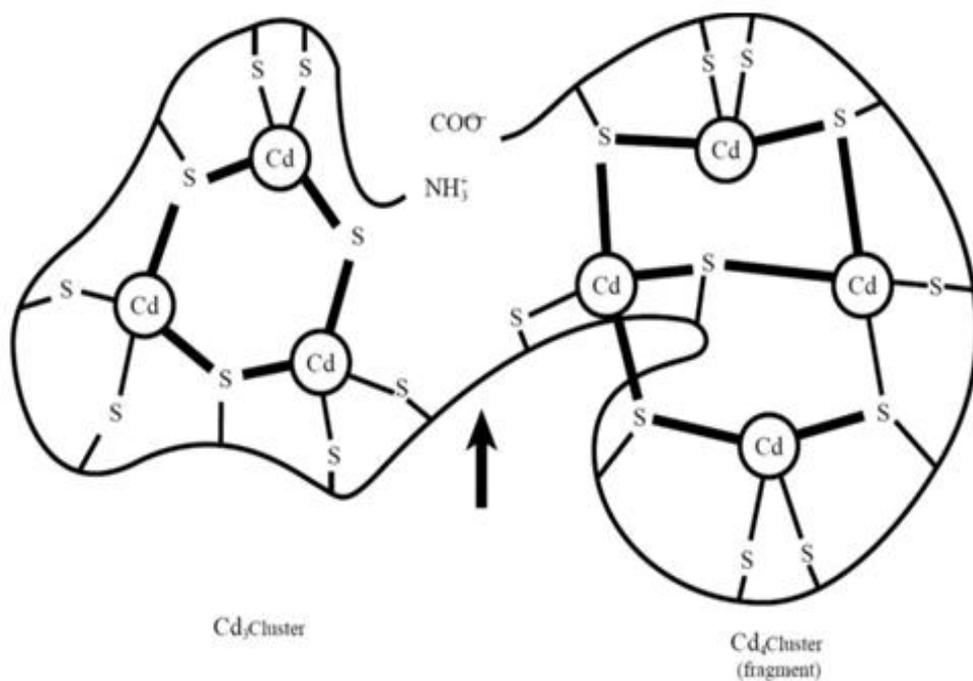
Généralement les oligo-éléments ne se trouvent pas sous forme d'ions libres mais liés à divers types de transporteurs tels que :

- des petites molécules (acides aminés, vitamines) avec lesquels ils forment des complexes ;

- des protéines non spécifiques telle l'albumine qui grâce à ses sites de fixation peut non seulement transporter des acides gras libres, la bilirubine etc., des médicaments mais aussi de nombreux métaux ;
- des protéines spécifiques telles les transferrine.

### 1.5.3. Le stockage

Dans les tissus, le métal peut aussi se fixer sur des protéines dites de stockage, soit spécifiques comme la ferritine, soit non spécifiques comme les métallothionéines qui porteurs de nombreux groupes thiols (elles contiennent 50 % de cystéine) retiennent de nombreux métaux (cuivre, zinc, manganèse, cadmium, plomb ou mercure) (Figure 1).



**Figure 1.** Structure des métallothionéines [7].

#### **I.5.4. L'excrétion**

Bien que de nombreux tissus puissent participer à l'excrétion des métaux (le poumon pour les méthyl-métaux, la peau par la sueur), l'essentiel du rôle excrétoire reste l'apanage du rein et de la bile.

- Éléments à excrétion essentiellement biliaire : Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, V
- Éléments à excrétion essentiellement urinaire : Cr, CO, Se, Mo
- Éléments à excrétion possible par la sueur : Cr, Cu, Zn, Se, Sr

La majorité des oligo-éléments ont une excrétion biliaire et possèdent un cycle entéro-hépatique, les éléments sécrétés par les sécrétions biliaires, intestinales, pancréatiques, très riches en zinc, cuivre, manganèse seront en grande partie réabsorbés dans le duodénum. Cette physiologie particulière complique l'interprétation des études de biodisponibilité des oligoéléments.

Les perturbations de la sphère digestive seront de plus des causes de carences importantes en perturbant ces mécanismes de réabsorption, fistules intestinales, syndromes inflammatoires, pancréatites...L'élimination urinaire est-elle, prépondérante pour les métaux éliminés sous forme "séquestrée" tel le cobalt dans la vitamine B<sub>12</sub> ou sous forme anionique tel le molybdate.

#### **I.6. Aspects nutritionnels**

Les aspects métaboliques et nutritionnels des éléments traces essentiels sont récapitulés dans le **Tableau 2** ainsi que les besoins journaliers recommandés pour l'homme (Recommended Dietary Allowance, Académie des Sciences de New York, 1980) [2].

La place des éléments –traces essentiels en nutrition humaine ne peut plus être ignoré. Les déficits des apports, les carences et les excès ont été la cause de plusieurs pathologies telles qu'infections, maladie cardiovasculaire et cancers en particuliers ses dernières années. Maintenir des statuts biologiques adéquats, est de ce fait, un objectif important de santé publique et de prévention nutritionnelle. Vue l'importance du sélénium, nous nous sommes focalisé dans ce qui suit sur une étude bibliographique sur cet élément indispensable.

**Tableau 2.** Fonction et besoins journalier en éléments traces [2].

Elément	Fonctions	Déficit	Besoins journaliers
<b>Fer</b>	Transporteur respiratoire de l'hème, nombreuses enzymes, système immunitaire	Anémie, fatigue	10-18 mg
<b>Iode</b>	Hormones thyroïdiennes	Goitre	150 µg
<b>Cuivre</b>	Céruleoplasmine, enzyme de synthèse du cartilage, os	Anémie, défaut du squelette, défauts neurologiques	2-3 mg
<b>Manganèse</b>	Enzymes dans les métabolismes protéiques	Coagulation du sang, problèmes de peau, augmentation du niveau de cholestérol, problèmes au niveau du squelette	2.5-5 mg
<b>Zinc</b>	Acides nucléiques et synthèse des protéines, système immunitaire	Troubles de la croissance, lésion de la peau, perte de l'appétit, puberté retardée	15 mg
<b>Cobalt</b>	Erythropoïèse	En vitamine B12	3µg Vitamine B12
<b>Molybdène</b>	Enzymes dans le métabolisme des xanthines, des sulfites, des acides aminés soufrés	Défaut du métabolisme de la xanthine, dusoufre	150-500µg
<b>Sélénium</b>	<b>Glutathion peroxydase</b>	<b>Faiblesse musculaire, myocardiopathie obstructive, cancer</b>	50-200 µg
<b>Chrome</b>	Maintien d'une tolérance glucidique normale	Perturbation du métabolisme des glucides, des lipides, neuropathie	50-200 µg
<b>Etain</b>	Pas encore connu	Pas encore connu	Pas encore connu
<b>Vanadium</b>	Métabolisme des lipides, régulation de la synthèse du cholestérol	Pas encore connu	Pas encore connu
<b>Fluor</b>	Composant structural des os et des dents	Caries dentaires	1.5- 4 mg
<b>Silicium</b>	Composant structural des tissus conjonctifs	Pas encore connu	Pas encore connu

<b>Nickel</b>	Acide nucléique, métabolisme des lipides, absorption du fer	Pas encore connu	Pas encore connu
<b>Arsenic</b>	Métabolisme du fer	Pas encore connu	Pas encore connu

## II.1. Introduction

Le sélénium (Se) est un des éléments les plus rares avec une abondance dans la croûte terrestre le situant à la 70<sup>ème</sup> place ; l'origine de son nom est sélène déesse de la lune chez les grecs. Il fut

connu depuis longtemps pour sa toxicité. Les premiers effets furent décrits et rapportés par Marco Polo au 13<sup>ème</sup> siècle (1295) durant son voyage près des frontières de Turkestan et au Tibet [8].

En 1817 le chimiste suédois Jakob Jöns Berzelius a identifié le sélénium dans un résidu de préparation de l'acide sulfurique [9]. La relation sélénium-intoxication animale fut établie par Japha en 1842. Alors que son rôle essentiel ne fut décelé qu'en 1957 par Swarz et Foltz qui démontrèrent son effet préventif de la nécrose du foie chez les rats nourris aux levures de torula [10]. Plusieurs maladies furent traitées par administration du sélénium ou de la vitamine E ou les deux à la fois. La synergie entre ces deux éléments est bien connue cependant le mode d'action du sélénium n'était pas encore connu. Mais grâce aux travaux de Rotruck le mode d'action de la vitamine E fut séparé de celui du sélénium en découvrant la présence du sélénium dans le site actif de l'enzyme de la glutathion peroxydase (GPx) [11]. Ainsi le rapport fondamental entre le sélénium et la GPx a été établi. En dépit de l'importance de ce processus métabolique, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux propriétés biologiques du sélénium et de son devenir chez l'animal et l'homme.

## II.2. Variétés et propriétés physiques du sélénium

De la famille des chalcogènes, le sélénium est un métalloïde du groupe de l'oxygène de symbole Se, de numéro atomique 34 et de masse atomique 78.96. Il appartient au groupe 16 (ou VIa) de la classification périodique. C'est un élément rare, présent très souvent à l'état de traces dans les sulfures naturels où il se substitue au soufre. Il est présent dans la nature sous forme de six isotopes stables:  $\text{Se}^{74}$ ,  $\text{Se}^{76}$ ,  $\text{Se}^{77}$ ,  $\text{Se}^{78}$ ,  $\text{Se}^{80}$  et  $\text{Se}^{82}$  [12, 13] et au moins 7 isotopes non stables. Parmi eux  $\text{Se}^{75}$  et  $\text{Se}^{81}$ .

Le sélénium se trouve dans la nature sous plusieurs formes allotropiques à savoir :

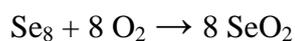
- Le sélénium rouge amorphe, poudre rouge-brique (**Figure 2**).
- Le sélénium vitreux, masse amorphe, vitreuse et brunâtre qui se forme par refroidissement brutal du sélénium liquide.
- Le sélénium gris, parfois improprement appelé sélénium métallique, cristallisé dans le système trigonal et considéré comme la forme la plus stable (**Figure 2**).



**Figure 2.** Image des deux allotropes de sélénium gris et rouge.

### II.3. Propriétés chimiques du sélénium

Le sélénium est un produit solide, stable, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels et qui ne s'oxyde pas à température ordinaire. Fortement chauffé, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue et forme le dioxyde de sélénium en répandant une odeur caractéristique désagréable [2], [14-16].



Le sélénium a des propriétés analogues avec le soufre et le tellure, ce qui explique la similitude rencontrée entre leurs composés et ceux du sélénium

Les degrés d'oxydation du sélénium sont nombreuses (-2, 0, +2, +4, +6). Il peut former des sels oxygénés ou réaliser des liaisons covalentes. Ainsi il peut être présent sous sa forme métallique libre mais aussi sous formes minérales et organiques liées à d'autres éléments tel que le plomb et le cadmium, les aminoacides et les protéines. Les formes du sélénium les plus couramment rencontrés sont présentées dans le **Tableau.3**.

**Tableau 3.** Principales formes chimiques du sélénium.

Dénomination	Formule chimique	Etat d'oxydation	Abréviation
<b>Composés inorganiques</b>			
<b>Sélénite</b>	$H_2SeO_3, HSeO_3^-, SeO_2^{-3}$	+IV	
<b>Séléniate</b>	$H_2SeO_4, HSeO_4^-, SeO_4^{2-}$	+VI	
<b>Dioxyde de sélénium</b> = anhydride sélénioux	$SeO_2$	+ IV	
<b>Sélénure d'hydrogène</b> = hydrure de sélénium	$H_2Se, HSe^-, Se^{2-}$	-II	
<b>Sélénure de métaux</b> = sélénure inorganique	$MSe$		
<b>Composés organiques</b>			
<b>Sélénométhionine</b>	$H_3-Se-(CH_2)_2-CH-NH_2$ 	-II	
<b>Homologue de la méthionine</b> (acide aminé soufré)	$COOH$ $H-Se-CH-NH_2$ 	-II	Se-Met
<b>Sélénocystéine</b>	$COOH$		
<b>Homologue de la cystéine</b> (acide aminé soufré)	$CH_3-Se-CH_3$ $CH_3-Se-Se-CH_3$		Se-Cys
<b>Diméthylsélénure</b>	$(CH_3)_3Se$	-II	DMSe
<b>Diméthyldisélénure</b>		-II	DMDSe
<b>Ion triméthylsélénonium</b>		-II	TMSe

## II.4. Usages du sélénium

### II.4.1. Usage industriel du sélénium

Le sélénium possède un large spectre d'utilisation de l'agriculture aux procédés industriels [2, 17, 18]. Ainsi, il est employé dans :

- ✚ l'industrie électrique et électronique pour la fabrication de redresseurs de courants, de cellules photoélectriques, de tambours de photocopieurs (grâce aux propriétés photosensibles et semi-conductrices du sélénium métallique),
- ✚ l'industrie métallurgique pour la préparation d'alliages facilement usinables et résistant à la corrosion et le traitement de surface des métaux,
- ✚ l'industrie des lubrifiants comme additifs pour la fabrication d'huiles lubrifiantes,
- ✚ l'industrie du verre et de la céramique pour la décoloration (neutralisation de la coloration due aux oxydes de fer) et la pigmentation (variétés de verre rouge employées pour la signalisation lumineuse, comme filtres de lumière ou dans l'équipement infrarouge, et verre noir utilisé comme revêtement des édifices modernes),
- ✚ l'industrie chimique comme catalyseurs,
- ✚ l'industrie des peintures et vernis comme pigments inorganiques,
- ✚ l'industrie du caoutchouc pour la vulcanisation du caoutchouc en présence de soufre,
- ✚ l'industrie alimentaire et pharmaceutique comme suppléments alimentaires pour l'homme,
- ✚ l'agriculture comme fertilisants et suppléments alimentaires pour l'animal.

#### ✚ *II.4.2. Usage médicales du sélénium*

- ✚ Le sélénium sous forme de sélénite, séléniate et Se-méthionine est utilisé pour le diagnostic de certains cancers.
- ✚ L'acide ortho-carboxybenzeno-sélénié est un alpha-bloquant utilisé expérimentalement [19, 20].
- ✚ Le sélénium-sélénométhionine est utilisé :
  - Pour calculer la demi-vie des plaquettes et du fibrinogène,
  - Dans l'exploitation de la fonction parathyroïdienne,
  - Dans l'exploration du pancréas,
- ✚ Le sulfure de sélénium est utilisé dans le traitement des pellicules, de l'acné, de l'eczéma, de la dermatite séborrhéique et d'autres maladies de peau [21].

## II. 5. Le sélénium dans la croûte terrestre et les sols

La croûte terrestre, composée de 95% de roches magmatiques et 5% de roches sédimentaires [22], renferme une concentration moyenne de sélénium de 0.09 µg/g (69<sup>ème</sup> position par ordre d'abondance) [2]. Le sélénium est surtout concentré dans les sulfures minéraux (galène PbS, chalcopirite CuFeS<sub>2</sub>, pyrite FeS<sub>2</sub>), et de façon générale, les éléments traces sont hautement dispersés dans une large variété de minéraux comme le montre-le **Tableau 4**.

**Tableau 4.** Variation de la concentration en sélénium selon le type de roche. [2], [22].

Type de roches	Sélénium total (µ g / g)
<i><b>Roches magmatiques</b></i>	
<b>Basalte (en surface)</b>	0.005-0.11
<b>Granit (profonde)</b>	0.05-0.06
<i><b>Roches sédimentaires</b></i>	
<b>Schiste ( 80%)</b>	0.6
<b>Argile</b>	0.4-0.6
<b>Grès (15%)</b>	0.05
<b>Carbonate (5%)</b>	0.08

Les roches sédimentaires sont les plus riches en sélénium et les plus fréquemment retrouvées à la surface de la terre. Ainsi, dans les sols, la concentration moyenne en sélénium est estimée à 0.2 µg/g [22]. Toutefois sa répartition dans les sols est extrêmement variable depuis les zones pauvres dites séléniprives où il se trouve à des teneurs inférieures à 1.26 nmol/g (0.1 µg/g) [exemple : une partie de la Chine, la Nouvelle Zélande ([Se total = 0.1 µg/g )] jusqu'aux zones trop riches dites sélénifères où il peut atteindre plus de 15.19 nmol/g (1200 µg/g ) [exemple : certains états des USA, Irlande ([Se total]=1200 µg/g)]. Comme le montre le **tableau 5**, la teneur en sélénium dans les sols varie d'un pays à l'autre.

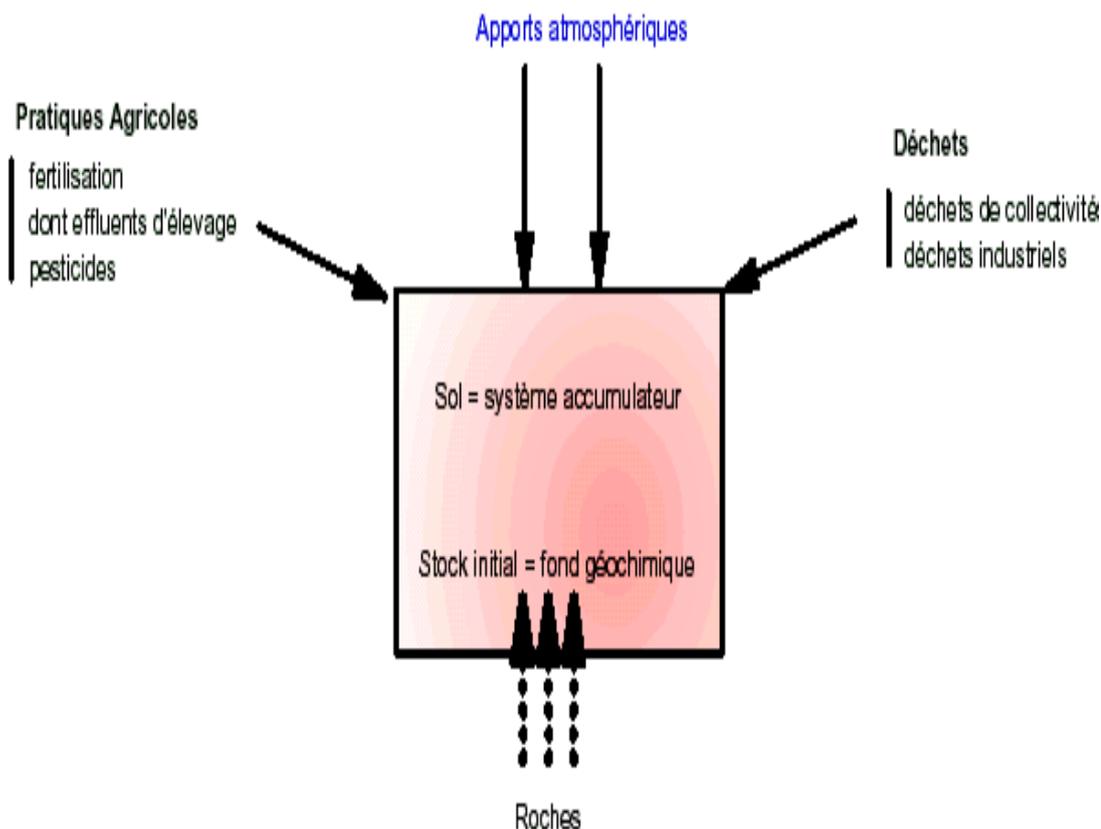
La présence de sélénium dans le sol peut également être due à des apports anthropiques (**Figure 3**) provenant [18, 23-24].

✚ de l'exploitation et de la combustion des énergies fossiles (charbon, huile de graissage) puisque la plupart des déchets solides et des effluents liquides issus de la production d'énergie électrique est enrichie en sélénium,

**Tableau 5.** Taux de sélénium dans le sol de différents pays [2].

Taux de sélénium (ppm)	Pays	Taux de sélénium (ppm)	Pays
<b>0.008 – 35.8</b>	<b>U.S.A</b>	0.16 – 7.35	<b>Norvège</b>
<b>0.005 – 9.9</b>	<b>Finlande</b>	0.18 – 0.85	<b>Egypte</b>
<b>0.01</b>	<b>U.R.S.S</b>	0.22 – 0.85	<b>Suisse</b>
<b>0.02 – 0.62</b>	<b>Island</b>	0.3 – 3.5	<b>Mexique</b>
<b>0.04 – 0.27</b>	<b>Belgique</b>	0.3 – 3.7	<b>Irlande</b>
<b>0.04 – 6.0</b>	<b>Canada</b>	0.4 – 1.2	<b>Japon</b>
<b>0.08 – 1.21</b>	<b>Turquie</b>	1.5 – 7.0	<b>Angleterre</b>
<b>0.14 – 1.5</b>	<b>Danemark</b>		

- ✚ de l'exploitation minière,
- ✚ des industries de raffinage des métaux (que ce soit par traitement physico-chimique ou thermique),
- ✚ des décharges publiques qui peuvent contenir du matériel riche en sélénium comme des composants photo-électroniques provenant d'ordinateurs ou d'équipements industriels électroniques,
- ✚ de l'utilisation d'engrais sélénié, de lisier de porc ou de bétail. Selon certains auteurs, il n'est pas rare que ces fumiers renferment 50-150 µg/l de sélénium [21],
- ✚ de la production électrolytique de manganèse métallique où le sélénium est utilisé comme additif (environ 75% de la production de manganèse).



**Figure 3.** Origine des éléments traces dans le sol [22].

### *II.5.1. Différentes formes du sélénium dans le sol*

**a. Formes inorganiques :** le sélénium peut se trouver sous différentes formes à savoir [23, 28]

- Les séléniures ( $\text{Se}^{2-}$ ) : qui se trouvent dans les sols acides, mal aérés et humide. Ils sont peut assimilables par les plantes car ils sont souvent liés à un autre métal. Le séléniure d'hydrogène réagit avec le cuivre dans le sol en formant ainsi le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuSe}$ .
- Le sélénium élément ( $\text{Se}$ ) : présent dans les sols traités au sélénite de sodium ( $\text{Na}_2 \text{SeO}_3$ ), sa forme existante dans les conditions naturelle est mal connue. Sous cette forme l'élément n'est pas assimilable par les plantes, et pour qu'il le soit il doit être oxydé au préalable.
- Les sélérites ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) : trouvés dans les sols basiques en formant des séléates hydrosolubles qui sont très assimilable par les plantes. Celles-ci peuvent accumuler l'élément à des doses toxiques et sont dites plantes séléniifères. Elles sont souvent à l'origine des cas de sélénose chez les herbivores. Les séléates prédominent dans les sols alcalins et oxydés.

**b. Formes organiques :** ce type d'élément provient généralement de la décomposition des plantes accumulatrice, il s'agit surtout de la sélélocystine. Cette forme peut découler aussi de l'action biologique des engrais.

En résumé les différentes formes du sélénium dans le sol conditionnent la teneur en cet élément dans les plantes. Celles-ci peuvent être déficientes si elles poussent sur des sols déficients ou soit parce que la forme présente n'est pas assimilable.

## II. 6. Le sélénium dans les végétaux

Le sélénium n'est pas indispensable à la vie du règne végétal mais il entre tout de même dans le métabolisme des plantes. Ceci permet de le rendre disponible pour les organismes animaux et humains [25]. Généralement les fruits ne contiennent que de faibles fractions de masse en sélénium, dépassant rarement les 10 µg/kg [29, 30]. Des concentrations plus élevées sont rencontrées dans les plantes possédant de forts taux de protéines, comme le noix de brésil : valeur moyenne de 3800 µg/kg [30]. D'autres plantes sont capables d'accumuler efficacement le sélénium, comme l'ail, l'oignon ou le genre de *Brassica* (choux, brocoli,...) en raison de son analogie avec le soufre [31]. Les plantes céréalières ont aussi la possibilité de stocker le sélénium au niveau de leur graine : la moyenne mondiale des fractions de masse de blé varie entre 200 et 600 µg/kg [32].

Le sélénium est absorbé par les plantes sous forme de séléniate ou sélénite. Son métabolisme est intimement lié à celui du soufre [33]. Après l'étape d'absorption et l'étape de transfert les plantes produisent les acides aminés séléniés comme la sélénométhionine et la sélénocystéine qui sont ensuite incorporés dans les protéines [34].

Les plantes tirent le sélénium du sol et utilisent la fraction dite "assimilable" qui ne représente qu'une faible fraction de la totalité du sélénium dans le sol. Le passage de la forme totale à la forme assimilable est fonction d'un certain nombre de facteurs d'ordre physique et chimique du sol à savoir le pH, la matière organique, la texture, le potentiel redox, le calcaire, les techniques culturales et les conditions climatiques, d'autres facteurs également peuvent contribuer à l'assimilabilité du sélénium tels que : l'activité microbienne, le drainage et les interactions entre éléments nutritifs [35].

### II.6.1. Facteurs influençant la teneur séléniée des végétaux

La quantité de sélénium présente sous forme assimilable est la résultante de l'action de différents facteurs à savoir:

- a. **pH et potentiel redox du sol** : ces paramètres influencent sur la stabilité des formes physicochimiques du sélénium. Elles présentent des mobilités différentes (par mobilité croissante) : séléniure < sélénium élémentaire < sélénite < séléniate [36]. Ainsi, plus le

milieu est réducteur, plus les espèces sélénées deviennent immobiles : les séléniures de métaux et le sélénium élémentaire sont insolubles, les sélénites sont peu disponibles car ils se fixent très fortement aux hydroxydes ferriques formant une entité insoluble, tandis que les ions séléniates sont solubles et assimilables [37].

Dans les sols acides et faiblement aérés, le sélénium est principalement sous forme de séléniure et de sélénium métallique insoluble. Dans les sols alcalins, bien aérés, le sélénium est oxydé sous forme d'ions séléniates facilement assimilables par les plantes [38-41].

- b. la teneur en matières organiques du sol**: La matière organique constitue une source d'approvisionnement importante en sélénium pour le sol. La matière organique fraîche, provenant essentiellement de déchet de récolte ou d'excréments subit dans le sol une biodégradation microbienne libérant le sélénium dans la solution du sol. Le résultat final de cette biodégradation est un produit plus ou moins stable, l'humus. En effet une vie microbienne active favorise beaucoup l'apparition de formes assimilables du sélénium [42, 43].

La matière organique du sol contenant une forte proportion en sélénium assimilables, joue un rôle important dans la nutrition des cultures. Les sols très pauvres en matière organique ont tendance à être également pauvres en sélénium. Mais à l'opposé ; des sols, très organiques peuvent avoir des problèmes d'assimilabilité.

Toutefois certains auteurs ont observé une corrélation inverse entre la teneur en matières organiques du sol et la teneur en sélénium soluble dans l'eau (bio disponible) [44, 45].

- c. du type de végétal et de son âge**[46] : en général, la teneur sélénée des plantes est faible sauf pour les plantes dites accumulatrices de sélénium. En effet, il existe des plantes accumulatrices primaires, ou hyper accumulatrices (*Astragalus*) qui ont une concentration de l'ordre de 1000 µg/g et des plantes accumulatrices secondaires contenant une concentration de l'ordre de 100 µg/g (*Brassica*) [47].
- d. de la teneur en sels minéraux du sol**[45](naturelle ou modifiée suite à l'addition de fertilisants) : par exemple, l'utilisation de fertilisant contenant du sulfate, du phosphore, ou de l'azote peut diminuer l'absorption du sélénium [48] par effet de compétition et de concentration préliminaire.

Toutefois, l'utilisation de fertilisant sélénié, notamment sous la forme de séléniate, permet d'augmenter la concentration de la plante [48]. Ce phénomène a été mis à profit à partir de 1984, en Finlande, où un risque de carence en sélénium de la population avait été dénoncé. De

nombreux travaux ont été publiés concernant l'impact de cette application sur les concentrations sélénées des aliments [48, 49 - 51]. Les répercussions semblent variables selon les catégories alimentaires : augmentation de la concentration en sélénium de 10 à 13 fois pour les céréales, la viande et le lait, 6 fois pour le fromage et 3 fois pour les œufs [48]. Grâce à cette mesure, le problème de déficience sélénée de la population a été résolu.

**e- Le climat** : (la température, l'humidité et l'irrigation) semble également un facteur déterminant [52- 54]. En effet, des températures élevées du sol s'accompagnent d'une absorption plus intense du sélénium. Or la sécheresse entraîne souvent une baisse d'assimilabilité. Ainsi l'humidité des terres cultivées et la température faciliteront plus ou moins les quantités assimilables présentes dans les solutions des sols [55]. En effet, la biodisponibilité du sélénium dans les zones tropicales semble supérieure à celle observée dans les régions froides et tempérées parce que la roche mère est plus vite érodée. Le sélénium est aussi plus disponible à la plante lors de conditions de faibles précipitations. En effet, certains auteurs ont noté que l'irrigation engendre une diminution significative de la concentration sélénée des céréales (30-75%) et proposent trois hypothèses pour expliquer ce phénomène : un effet de dilution, une compétition de l'absorption du sélénium avec le soufre contenu dans l'eau d'irrigation et une augmentation des pertes par lixiviation [56].

**f- Propriétés chimiques des oligo-éléments** : la parenté chimique qui existe entre les différents oligo-éléments favorise la compétition entre eux tel que le cas du sélénium, du cuivre et du zinc [57, 58].

**g- le mode d'agriculture** : peut également jouer un rôle. Certains auteurs pensent que la concentration de sélénium dans les plantes cultivées est plus faible qu'il y a 50 ans suite à l'avènement des méthodes d'agriculture et de production modernes (agriculture intensive). En effet, la même quantité de sélénium doit être partagée par des plantes bien plus nombreuses [59]. Cette hypothèse a été confirmée par Ekholm *et al.* [60] qui ont observé une diminution significative de la concentration des éléments-traces des végétaux depuis 30 ans.

## II. 7. Le sélénium chez les animaux

La source de sélénium des animaux provient de leur alimentation. Comme celle-ci peut être très variable en fonction des zones géographiques, les animaux peuvent souffrir de symptômes de carence ou de toxicité [61]. Le sélénium est distribué dans tous les organes mais s'accumule principalement dans le foie, puis dans les reins, le sang, le cerveau, les muscles cardiaques, la peau et les testicules. Cette accumulation dépend également de la forme chimique, de la dose et de la

durée d'administration. En cas d'intoxication, il s'accumule dans les reins beaucoup plus que dans le foie. Il se trouve dans les ongles et les cheveux en cas d'administration prolongée. Il traverse le placenta et passe dans le lait. [62] La forme sous laquelle le sélénium est ingéré influence sa rétention dans ces organes ; le sélénium organique, tel qu'il se trouve naturellement dans les aliments est plus efficace que le sélénium inorganique.

Il est à noter que seules les protéines animales d'origine marine possèdent une concentration constante intéressante en sélénium. Par exemple, le thon peut contenir jusqu'à 6,2 mg Se/kg de matière sèche, le saumon et le hareng possèdent jusqu'à une concentration moyenne de 1.9 mg/kg de matière sèche [63].

Cependant les concentrations animales d'origine non marine peuvent être riche en sélénium mais l'apport est plus variable et dépasse rarement 1.2 mg Se/kg de matière sèche. **Le tableau 6** représente la quantité de sélénium dans certains aliments.

**Tableau 6.** Quantité de sélénium dans quelques aliments [64].

Aliments (pour 100g)	Quantité de sélénium (µg)
Huîtres du Pacifique	77-154
Thon en conserve	60-80
Hareng de l'Atlantique	59
Abats de dinde	56-60
Riz brun	10

## II. 8. Le sélénium dans les eaux

Dans les eaux le sélénium est peu présent et provient de dépôts issus de l'atmosphère ou par drainage des sols et sous-sols. Dans l'eau, le sélénium forme généralement des oxyanions ( $\text{SeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ ...) et se comporte comme un anion. Les concentrations les plus souvent rencontrées sont les suivantes [29]:

- Entre 0.006 et 400 µg/kg pour les eaux de surface et souterraine
- Entre 0.04 et 0.12 µg/kg pour les eaux de mer.
- Inférieur à 10 µg/kg dans l'eau potable, cette concentration représente la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé et celle en application dans la législation européenne [56].

Occasionnellement, des concentrations plus élevées peuvent être rencontrées dans des puits de zones riches en sélénium ou suite à la contamination des eaux par ruissellement sur des sols sélénifères [57].

## II. 9. Le sélénium dans l'atmosphère

En dehors des zones volcaniques, la concentration moyenne de sélénium atmosphérique est évaluée à  $0.04 \text{ ng/m}^3$  avec des variations entre  $0.1$  et  $10 \text{ ng/m}^3$  dans la plupart des zones urbaines [68]. Par exemple, en Espagne, cette concentration varie entre  $0.2$  et  $0.5 \text{ ng/m}^3$  et en Inde, entre  $0.02$  et  $2 \text{ ng/m}^3$  [69].

Le sélénium atmosphérique peut être d'origine :

- naturelle (60% environ) :
  - issu de l'activité volcanique [2, 70-71],
  - issu de l'émission de dérivés séléniés méthylés volatils (biométhylation) notamment par les micro-organismes des océans. En effet, les océans sont présumés être une source majeure de sélénium pour l'atmosphère (entre 45 et 77% de l'émission globale).

- anthropique (environ 40%) :

Les industries de raffinage des métaux qui utilisent le traitement thermique sont responsables de la volatilisation de sélénium sous forme de vapeur. Lors du refroidissement, ce sélénium peut adhérer aux fines particules atmosphériques. Les précipitations permettent un retour au sol de ce sélénium atmosphérique.

Les précipitations permettent un retour au sol de ce sélénium atmosphérique.

## II.10. Effet du sélénium sur la santé humaine

Le sélénium dans l'aliment constitue la principale source suivi par l'eau. Il est considéré comme un oligo-élément essentiel pour la nutrition humaine et animale [2]. Sa teneur moyenne varie selon :

- l'origine géographique,
- les apports alimentaires des individus, la catégorie de l'aliment, le mode de lavage et préparation de l'aliment, la cuisson à l'eau par exemple peut entraîner la perte des minéraux et des éléments-traces solubles dans l'eau [72- 75]. Lamand *et al* ont noté que le sélénium était le deuxième élément le plus mobile, après l'iode, surtout avec l'eau de cuisson [73].
- l'âge ;
- la classe sociale ;
- le type de travail ;

-L'action de l'homme ;

Le sélénium se localise dans la fraction protéique et le tissu animal. Une alimentation riche en sélénium ne se traduit pas forcément par une teneur élevée du sélénium dans le sang. En général les besoins varient chez l'être humain et les espèces animales et dans les deux cas, il faut savoir estimer les besoins selon les exigences de l'organisme pour le bon maintien des fonctions vitales, selon l'état physiologique et selon l'état de carence.

### *II.10.1. Les apports journaliers*

Les apports journaliers souhaitables selon les recommandations de l'US Food and Nutrition Board. 1980 sont représentés sur le **tableau 7**.

**Tableau 7.** Apport journaliers recommandé par l'US Food and Nutrition [76].

Ages	Apport µg/jour
<b>0 à 6 mois</b>	10 à 40
<b>6 mois à 12 mois</b>	20 à 60
<b>1 an à 3 ans</b>	20 à 80
<b>4 à 6 ans</b>	30 à 120
<b>7 à 10 ans</b>	50 à 200
<b>11 à 18 ans</b>	50 à 200
<b>Adultes</b>	50 à 200

Ces apports sont à moduler en fonction du pays concerné compte tenu de la teneur du sol en sélénium et par conséquent de la filière végétale et animale et du statut en sélénium de sa population. Du fait de ces variations telluriques en sélénium, il existera des différences significatives entre statut sélénié des différentes populations du globe. Dans les régions sélénioprives (Chine, Nouvelle Zélande.....) les apports de sélénium sont de 20- 30 µg/l, et pour les régions séléniifères (Venezuela, Mexique, Canada, Japon, Brésil, Colombie, Chine), ils sont de l'ordre de 100- 200 µg/l. Pour la plupart des européens, la teneur est de l'ordre de 50 –100 µg/l. En France, les apports quotidiens sont estimés à environ 60 µg par habitant. Les teneurs en dessous de 30 µg/l sont associés à une carence (cardiomyopathie) et celle-ci a des conséquences bien établies au niveau cardiovasculaire particulièrement sur le fonctionnement du muscle cardiaque [2].

### *II.10.2. Effet du sélénium*

Chez l'homme, il a été relevé la présence d'au moins 25 sélénoprotéine [76, 77]. Elles sont en majorité associées à un rôle de protection des organismes contre les agents oxydants, cependant l'ensemble de leur fonction n'a pu être identifiée [78, 79]. **Le tableau 8** récapitule quelques sélénoprotéines et leur rôle connu.

**Tableau 8.** Sélénoprotéine et leur fonction chez l'homme [78, 79].

Sélénoprotéine	Fonction
<b>Glutathionne peroxydase</b>	Enzymes anti-oxydantes, responsable de la réduction hydro peroxydes
<b>Thioredoxine réductase</b>	Régule le processus redox intracellulaires, stimule prolifération des cellules
<b>Iodothyronine déionase</b>	Produit et régule les hormones thyroïdiennes

D'autres effets bénéfiques pour la santé humaine sont hypothétiquement associés à la présence de sélénium dans l'organisme et souvent corrélés à son rôle antioxydant [79].

- Amélioration du système immuno-défensif des patients atteints du HIV ou d'autres maladies virales.
- Action sur l'humeur générale, limitation des troubles comme la dépression.
- Protection contre les risques cardio-vasculaires [80].
- Action sur la lutte contre le vieillissement.
- Protection des dommages de la peau entraînés par le rayonnement UV [81].
- Défense contre les métaux lourds comme l'argent, le mercure, le cadmium, le plomb, en formant en cas d'exposition, des complexes biologiquement inactifs sous forme de séléniures du métal [82,83].

### *II.10.3. Formes du sélénium dans l'alimentation humaine*

Les formes alimentaires du sélénium sont variables selon les espèces de plantes ou la nature des protéines animales ingérées et elles-mêmes du niveau du milieu en sélénium : [2-84].

- ◆ Sélélocystine : dans les céréales.
- ◆ Sélénométhionine : bactéries, protéines végétales et animales, elle est la forme alimentaire la plus courante du sélénium.
- ◆ Sélélocystathionine, sélénohomocystine, et méthylselenocystéine : elles sont abondantes dans les plantes accumulatrices.

Dans l'alimentation, le sélénium se trouve exclusivement sous forme de composés organiques et inorganiques en général inclus dans des protéines animales ou végétales [85-87]

#### ***II.10.4. Métabolisme du sélénium***

Le métabolisme du sélénium emprunte différentes voies selon la forme chimique de l'élément, sa concentration et la voie d'administration [88-90].

##### ***II.10.4.1. Voie de pénétration***

La principale voie de pénétration du sélénium dans l'organisme est la voie orale. Les autres voies peuvent être transcutanées, cutanée et pulmonaire.

Les voies transcutanées représentent le mode de pénétration du sélénium sous forme de sulfure de sélénium qui est présent dans certains champignons antipelluculaires.

Quant à la voie pulmonaire, ce sont le sélénium élémentaire et le séléniure d'hydrogène( $H_2Se$ ) qui se forme par décomposition des séléniures en milieu acide et aqueux [90].

##### ***II.10.4.2. Absorption et transport***

Les différentes formes de sélénium (organiques et minérales) sont absorbées par l'intestin. C'est les composés organiques qui sont facilement résorbables [90] et constitueraient une forme de réserve pouvant servir à la synthèse de la GPx. Au contraire, le sélénium sous forme de séléniates ne semble pas être stocké.

Après absorption, ces différentes formes se retrouvent au niveau des globules rouge et du foie. Ensuite le sélénium retourne dans le plasma ou il se lie à des protéines ou aux enzymes(GPx).

##### ***II.10.4.3. Elimination***

Le sélénium est éliminé surtout sous forme d'ion triméthyl-sélénium. Mais une fraction importante (40%) est éliminée par le pancréas et se retrouve dans les selles.

Les poumons constituent une voie d'élimination mineure sous forme de diméthyl-séléniure qui n'intervient qu'en cas de forte absorption ;

#### **II.11. Carence en sélénium**

Etant donnée son importance dans la santé humaine, des maladies liées à un manque en sélénium sont plus souvent observées que des intoxications. Hormis des troubles sur les fonctions précédemment attribuées, des affections peuvent survenir en cas de déficit en sélénium. Sur le **tableau 9** sont représentés quelques exemples sur les maladies liées à ce déficit.

**Tableau 9.** Exemple des maladies liées au manque de sélénium [29].

Maladie	Troubles engendrés
<b>Maladie Keshan</b>	Atteinte du système cardio-vasculaire, Risque mortel
<b>Maladie Keshan-Beck</b>	Atteinte des articulations avec atrophie, Dégénérescence et nécrose des cartilages
<b>Dystrophie musculaire</b>	Dégénérescence des fibres musculaires

Les signes de carence sont des douleurs musculaires, des difficultés à la marche, mais aussi des signes de dégradations cardio-vasculaires [84].

La carence en sélénium chez la mère a de lourdes conséquences sur le développement normal des fœtus et la santé du nouveau-né. Chez les mères carencées, la mortalité augmente et les nouveau-nés sont marqués par une grande faiblesse [91-95], de la détresse respiratoire [96] et des gastro-entérites néonatales [92, 97, 98].

## II.12. Intoxications

Suite à une exposition à de fortes teneurs en sélénium, des cas d'intoxications peuvent être observés.

Une exposition chronique mène à une sélérose et se manifeste par une odeur alliagée de l'haleine, des éruptions cutanées, une fragilité des ongles et des cheveux. D'autres symptômes peuvent apparaître comme les caries, des vomissements, nausées, tremblements ou troubles émotionnels (nervosité, dépression) [29,67].

Une exposition aiguë au sélénium suite à une intoxication orale ou par inhalation conduit à des troubles respiratoires, une perte de l'odorat, diarrhées, gout métallique dans la bouche [29,81]. La mort peut survenir suite à de trop fortes expositions [99].

Vue l'importance du sélénium pour l'organisme humain et dans l'absence de données expérimentales sur cet oligoélément en Algérie malgré le nombre important de travaux effectués par tout dans le monde. Nous nous sommes concentré sur la détermination du statut de sélénium dans une région de l'est Algérien connue pour sa vocation agricole. Ainsi que le cheminement du sélénium du sol et l'eau vers les plantes, les animaux et l'homme. Le dosage d'un élément trace dans des matrices très complexes présentes un défi pour le chimiste pour aboutir à des résultats robustes et fiables.

### III.1.Introduction

Le sélénium est largement répartis à travers les différents compartiments environnementaux mais de manière hétérogène. Les concentrations sous lesquelles il est rencontré (aliments) sont fortement dépendantes de la localisation géographique des sols, du pH du sol, de sa teneur, du type de plante et de la nature des protéines animales ingérées. Aussi la teneur en sélénium dans l'eau de boisson, qui représente la seconde source nutritionnelle pour l'homme et l'animal en cet élément, dépend de l'origine de cette eau et des différents paramètres physicochimiques à savoir le pH ; le taux de matière organique...etc. Vue l'importance du sélénium pour la vie humaine, nous avons envisagés de déterminer les concentrations de cet élément dans une région cible située dans l'est algérien et ce dans différentes matrices afin de déterminer son statut et son enchaînement d'un milieu vers l'autre.

### III.2. Présentation de la région d'étude

La Wilaya de Souk-Ahras s'étend sur une superficie de 4.359,65 Km<sup>2</sup> Sa population est estimée à 438.127 habitants (Résultat du *RGPH 2008*), soit une densité de 100 hab/Km<sup>2</sup>. Elle est composée de 26 communes regroupées en 10 daïras [100].

#### III.2.1. Cadre géographique

La wilaya de SOUK AHRAS se situe à l'extrême Nord Est du pays, limitée au Nord par les Wilayas d'El Taref et Guelma, à l'Ouest par la Wilaya d'Oum El Bouaghi, au Sud par la wilaya de Tebessa et à l'Est par la Tunisie (elle constitue l'une des principales Wilayas frontalières avec la Tunisie, sur une bande de 88 km) (**Figure 4**).

#### III.2.2. Milieu physique

##### III.2.2.1. Relief

Elle présente un relief accidenté avec une altitude moyenne de 1000 m au Nord et 650 m au Sud, deux ensembles non homogènes déterminant la configuration géomorphologique de la Wilaya ; Nord montagneux et forestier composé de 12 Communes d'une superficie de 1.87958 Km<sup>2</sup>, et Sud constitué de hautes plaines et de pâturage englobant 14 Communes sur une superficie de 2.48007 Km<sup>2</sup>[101].

##### III.2.2.2. Climat

Située sur les hauteurs de l'Atlas tellien, la willaya est exposée aux influences climatologiques méditerranéennes d'une part, et désertiques d'autre part.

- *Température*

- Un été chaud et sec de 25° à 32 ° C en Juillet et Août
- Un Hiver froid et humide de 1° à 15° C en Janvier avec une moyenne de précipitation de 650 mm/an au Nord et 350 mm/an au Sud.

### *III.2.3.Ressources Hydriques*

Bénéficiant d'une pluviométrie appréciable atteignant les 800 mm/an au Nord et 300 mm/an au Sud, la Wilaya dispose de ce fait, d'un réseau hydrographique susceptible par voie d'aménagements adéquats de disposer d'une réserve pouvant être utilisée pour promouvoir toute spéculation agricole nécessitant le recours à l'irrigation, ce réseau appartenant au bassin hydrographique CONSTANTINOIS-SEYBOUSE-MELLEQUE d'où les bassins versants suivants lui correspondent : la Medjerda d'une superficie de 22.000 Km<sup>2</sup> dont 1.377 Km<sup>2</sup> se trouve dans la limite de la Wilaya de Souk-Ahras, ce bassin est constitué essentiellement par Oued Medjerda et ses cinq affluents (Chouk, Djedra, Berriche, Ghnem et El Roul), avec un débit moyen de 400 Millions m<sup>3</sup>/ an, il sillonne la Wilaya sur une longueur de 113.6 Km avant de se déverser dans le territoire Tunisien. Le second bassin versant, celui de la SEYBOUSE, d'une superficie totale de 10.064 Km<sup>2</sup>, dont une partie de 1.040 Km<sup>2</sup> se trouve à l'intérieur du territoire de la Wilaya, son réseau hydrographique est constitué par Oued Cheref et ses trois affluents avec un débit moyen de 99 Millions m<sup>3</sup>/an, celui-ci conflue avec l'Oued BOUHAMDANE dans la Wilaya de Guelma pour former l'Oued Seybouse. Le troisième bassin versant est celui de MELLEQUE, sa superficie totale dans les limites de la Wilaya est de 1.442 Km<sup>2</sup> avec un débit moyen de 210 Millions m<sup>3</sup>/an. Aussi deux (02) grands barrages totalisant une capacité de 239 Millions m<sup>3</sup>, dont un (01) d'une capacité de 157 Millions m<sup>3</sup> destiné à l'irrigation des terres (1.800 Ha dans la Wilaya de Souk-Ahras et 2.000 Ha dans la Wilaya de Oum El Bouaghi) [100].

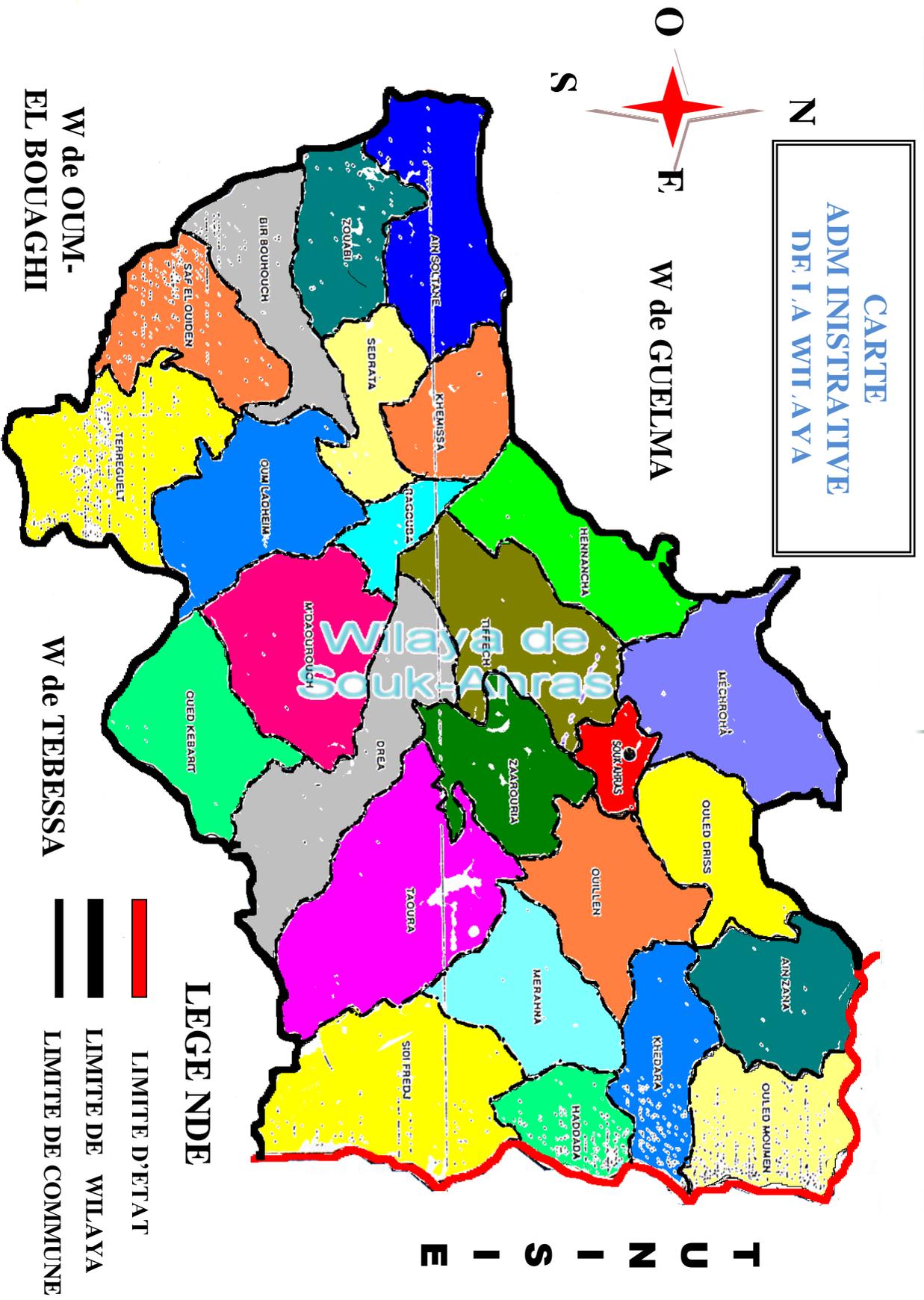


Figure 4. Situation géographique de la wilaya de SOUK AHAS

### III.3. Méthodes de quantification du sélénium

La plupart des techniques analytiques utilisées aujourd'hui en analyses de traces et d'ultra-traces sont résumées dans le **Tableau 10**, et la limite de détection atteinte dans le cas de l'analyse de sélénium y est indiquée [102-104]. La classification de ces sept méthodes peut se faire selon leurs principes :

#### III.3.1. Les techniques spectrométriques

- **l'absorption ou l'émission atomique** : la mesure se fait par l'intermédiaire des rayonnements électromagnétiques absorbés ou émis par les atomes de sélénium lors de transitions électroniques bien définies. La sous-classification se fait en fonction de la longueur d'onde mesurée :
  - ✚ zone du visible et de l'ultra-violet :
    - **Spectrométrie d'absorption atomique**, avec atomisation soit par une flamme (SAAF), soit par un four électrothermique (SAAET),
    - **Spectrométrie d'émission atomique**, avec excitation par une torche à plasma induit (ICP-AES),
    - **Spectrométrie de fluorescence atomique**, dans ce cas il s'agit toujours de mesurer un rayonnement émis par l'atome, mais celui-ci est préalablement excité par un rayonnement incident. Dans le cas du sélénium, il est souvent préférable de générer en amont les hydrures correspondants qui sont volatils (HG-AFS),
  - ✚ zone des rayons X :
    - **Spectrométrie d'émission des rayons X ou fluorescence X (EDXRF)**,
  - ✚ zone des rayons  $\gamma$  : **activation neutronique (NAA)** durant laquelle les atomes de sélénium sont irradiés par des neutrons et transformés en isotopes radioactifs par capture d'un neutron : de période 120,4 jours.
  - ✚ de masse: dans ce cas les atomes sont ionisés par une torche à plasma induit, puis séparés dans une combinaison de champs électriques en fonction du rapport masse/charge des ions formés (**ICP-MS**).

**III.3.2. Les techniques électrochimiques** : basées sur les réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes. La voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à redissolution cathodique (DPACSV) consiste en une accumulation de matière (dépôt) sur la cathode à partir du

Sélénium(IV), puis redissolution en imposant un balayage variable de potentiel, tandis que l'intensité du courant traversant l'électrode est enregistrée en fonction du temps. L'intensité mesurée est directement proportionnelle à la concentration en Se (IV) dans l'échantillon.

**Tableau 10.** Les techniques analytiques les plus utilisées en analyses de traces et d'ultra-traces et ordre de grandeur de la limite de détection en sélénium [102-104].

Sélénium	ICP-AES	HG-AFS	SAAF	SAAET	EDXRF	ICP-MS	NAA	DPACSV
Ordre de grandeur	1 µg/L	0.1µg/L	500 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	0.1 µg/L	0.1 µg/L	0.3 µg/L
<p><b>LD limite de détection ; ICP-AES émission atomique à plasma induit</b></p> <p><b>HG-AFS génération d'hydrures - spectrométrie d'émission atomique</b></p> <p><b>SAAF spectrométrie d'absorption atomique, excitation flamme</b></p> <p><b>SAAET SAAF spectrométrie d'absorption atomique, excitation four électrothermique</b></p> <p><b>EDXRF fluorescence X à dispersion d'énergie</b></p> <p><b>ICP-MS spectrométrie de masse utilisant un plasma comme source d'ions</b></p> <p><b>NAA activation neutronique</b></p> <p><b>DPACSV voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à redissolution cathodique</b></p>								

Dans cette étude, le sélénium se trouvant à l'état de traces dans les différentes matrices à analyser, il convient d'envisager les techniques permettant d'atteindre des limites de quantification de l'ordre du µg/kgou µg/l. Dans le cas de notre étude, la limite de détection de la méthode à utiliser devrait être de l'ordre du dixième de µg/lpour les aliments, le sol et l'eau et de l'ordre du µg/l dans le cas du plasma.

Parmi les techniques répondant aux critères de notre étude, la spectrométrie de masse ICP-MS et la spectrométrie d'absorption atomique à four à graphite. Vue qu'elles sont les plus sensibles ; robustes ; performantes et facilement automatisables. De ce fait nous avons dosé le sélénium dans les aliments; sol et eau par ICP-MS. Alors que le dosage du sélénium dans le plasma a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (SAAET).

### **III.3.3. Dosage du sélénium par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)**

Dans le couplage par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS), après atomisation, le sélénium est ionisé par une torche à plasma induit et les ions atomiques formés sont séparés dans une combinaison de champs électriques en fonction de leur rapport masse/charge. La source ICP s'utilise dans la spectrométrie de masse atomique et isotopique pour la quantification des éléments traces dans des matrices biologiques, géologiques, alimentaires et industrielles. Cette technique présente le double avantage de pouvoir analyser plusieurs éléments simultanément et d'être extrêmement sensible, la limite de détection atteignant le  $\text{ng L}^{-1}$ .

L'appareil que nous avons utilisé dans cette étude est un 7500 Série (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA) (**photo 1**). L'appareil est placé dans une salle sous atmosphère contrôlée, ce qui permet d'envisager la détection d'ultra-traces sans risque de contamination extérieure.



**Photo 1.** Présentation de l'ICP-MS 7500.

### *III.3.3.1. Principe de l'ICP-MS*

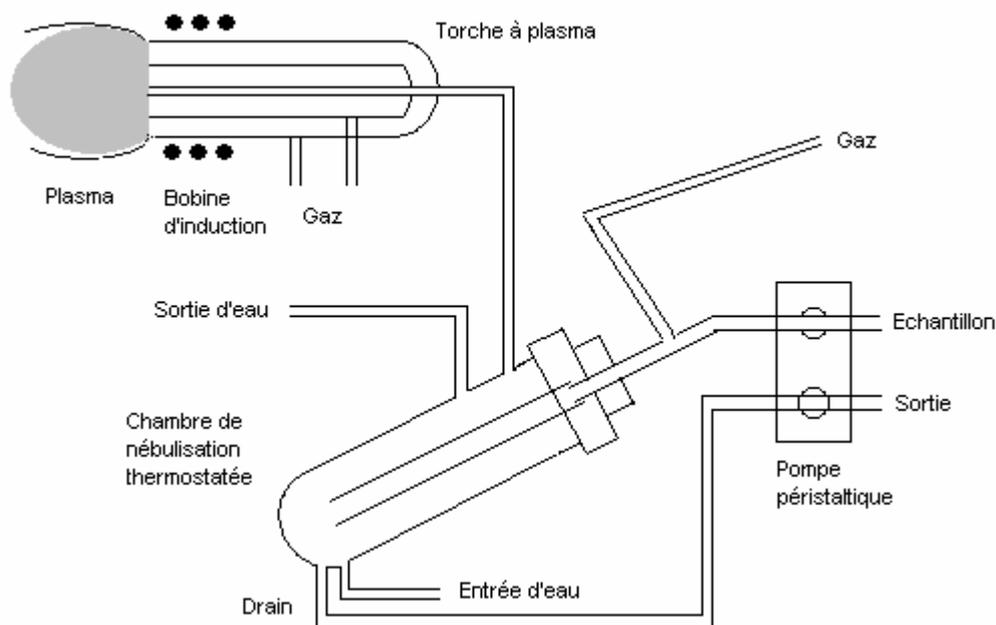
Dans le couplage par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS), après atomisation, le sélénium est ionisé par une torche à plasma induit et les ions atomiques formés sont séparés dans une combinaison de champs électriques en fonction de leur rapport masse/charge. [105].

### *III.3.3.2.Éléments constitutifs de l'appareil*

L'appareil se compose de trois parties principales dans lesquelles règnent des conditions physiques très différentes : la torche à plasma induit (ICP), l'interface et le spectromètre de masse.

- **Introduction de l'échantillon et la torche à plasma (ICP)**

❖ L'ICP est la partie amont de l'appareil et comprend le système d'introduction de l'échantillon (un nébuliseur et une chambre de nébulisation) et la torche à plasma. A l'aide d'un passeur automatique et via une pompe péristaltique, les échantillons sont introduits dans le nébuliseur à raison d'un débit de l'ordre de  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . La grande vitesse du gaz nébuliseur (l'argon), émergeant d'un petit orifice, pulvérise l'échantillon en gouttelettes qui sont triées en fonction de leur taille dans la chambre de nébulisation. Ainsi, seules les plus petites (2-5  $\mu\text{m}$ ) atteignent éventuellement le plasma (1-3 % de l'échantillon nébulisé), le reste de l'échantillon étant évacué par un drain (**Figure 5**).



**Figure 5.** Introduction de l'échantillon dans la torche à plasma.

La torche fonctionne à pression atmosphérique ; il y règne une température de 4500 à 8000°C. Un plasma d'argon (un gaz ionisé) est généré à partir d'un flux d'argon à l'aide d'un champ magnétique induit par un courant électrique haute fréquence circulant dans une spire (**Figure 6**).



**Figure 6.** Bobine d'induction dans un ICP.

Ce plasma acquiert alors des propriétés particulières :

- ✓ La température élevée au sein du plasma permet l'atomisation des molécules et des groupements atomiques de la matrice liquide (rendement de l'ordre de 100%).
- ✓ L'argon est un gaz inerte, donc provoque peu de réactions chimiques dans le plasma (mais n'empêche pas les réactions).
- ✓ Le fort potentiel d'ionisation acquis et entretenu par l'argon (15.8 eV) permet au moins la première ionisation (l'arrachement d'un électron de la couche externe) de presque tous les autres atomes de la classification périodique des éléments avec un rendement de l'ordre de 90% pour la plupart. C'est le cas du sélénium dont les énergies de première, deuxième et troisième ionisation sont respectivement de 9.75 eV, 21.3 eV et 33.9 eV. Ce potentiel d'ionisation ne permet que rarement une deuxième ionisation. Les ions à partir de la sortie du plasma suivent le trajet suivant :

❖ L'interface

A la sortie du plasma, un flux d'atomes mono-ionisés est produit. Ce flux, représentatif des atomes constitutifs de la matrice de départ, est injecté dans un spectromètre de masse, fonctionnant avec un vide poussé ( $10^{-6}$ Torr) et à température ambiante. Le passage du plasma au spectromètre de masse se fait donc par l'intermédiaire d'une interface permettant de faire la transition entre ces deux milieux aux conditions antagonistes. Celle-ci se compose de deux cônes successifs percés d'orifice 0.5 à 1.3 mm : le cône externe est l'échantillonneur, le cône interne est l'écorceur. Ils ne permettent le passage que d'une petite partie focalisée de ce qui sort du plasma et assure la transition de pression et température entre les deux parties de l'appareil. Les ions sont aspirés dans le spectromètre de masse par cette interface.

❖ Le spectromètre de masse et la détection ionique

Le spectromètre de masse fonctionne de la manière suivante : les ions issus du plasma sont déviés dans une combinaison de champs électriques afin de les séparer suivant leur rapport masse atomique sur charge ( $m/z$ ). L'appareil utilisé lors des dosages est un ICP-MS quadripolaire : les champs électriques utilisés pour filtrer les ions sont appliqués à quatre barres de sections circulaires d'une longueur de 20 à 30 cm en céramique dorée ou tungstène. Les tensions appliquées à ces barres permettent de dévier tous les ions n'ayant pas le bon rapport  $m/z$ . Ainsi, seuls les ions ayant un rapport  $m/z$  défini seront détectés.

❖ Le détecteur est un appareil électronique permettant de compter les ions qu'il reçoit.

### *III.3.4. Dosage du sélénium par absorption atomique*

#### *III.3.4.1. Principe*

Le dosage d'élément par SAA repose sur le principe qu'un atome soumis à un rayonnement d'énergie  $E$ , peut passer d'un état fondamental à un état excité, caractérisé par des électrons à un niveau d'énergie plus élevé et instable : c'est le phénomène d'absorption. Le retour de l'atome à son état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement photonique spécifique caractérisé par sa longueur d'onde  $\lambda$ .

En pratique, l'absorbance  $A$  peut être appréhendée par la variation de l'intensité lumineuse à travers la chambre d'atomisation de l'élément à doser.

$$A = \lg (\Phi_0 / \Phi_T)$$

$\Phi_0$  = Flux incident.

$\Phi_T$  = Flux transmis.

Par ailleurs, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration de l'élément recherché.

$$A = k.l.C$$

Avec -  $k$  : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

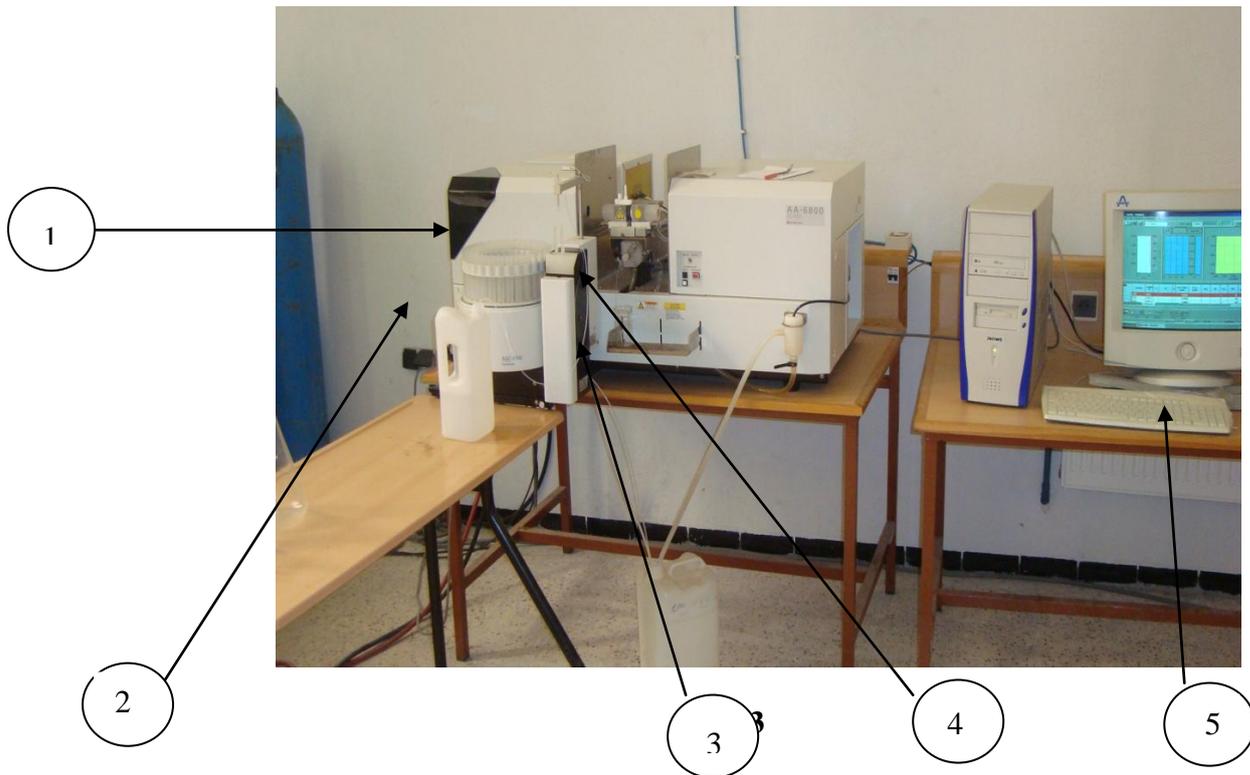
-  $l$  : trajet optique (cm).

-  $C$  : concentration ( $\text{mole.L}^{-1}$ ).

Il suffit de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide des solutions de concentrations connues de même élément, une simple interpolation permet de connaître  $C$ .

L'appareil que nous avons utilisé dans cette étude est un spectrophotomètre d'absorption atomique bifaisceau de type Shimadzu AA 6800 (**photo 2**). Les principaux composants de cet appareil sont indiqués dans la photo suivante.

- 1) Position de la lampe.
- 2) Passeur automatique d'échantillon pour le dosage au four graphite.
- 3) Position des échantillons pour le dosage à flamme.
- 4) Atomiseur (Flamme ou four graphite).
- 5) Un micro-ordinateur équipé d'un logiciel pilotant le SAA, traitement de données et enregistrement.



**Photo 2.** Spectrophotomètre d'Absorption Atomique du type Shimadzu AA 6800.

#### III.3.4.2. Eléments constitutifs d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

Il existe plusieurs types de spectrophotomètres d'absorption atomique, il y a le modèle mono faisceau, le modèle bi faisceau qui correspond au modèle utilisé pour le dosage du sélénium dans la partie expérimentale de cette étude. L'avantage de ce type d'appareil bifaisceau est que le réglage du zéro absorbance est beaucoup plus stable et les mesures plus reproductibles.

En générale, tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base, à savoir :

#### ❖ Une source de lumière

Deux types de sources sont couramment utilisés :

#### ✚ Lampes à décharge électrique dans une vapeur métallique

Une charge électrique est produite dans une ampoule contenant un gaz rare (argon ou néon) sous faible pression et une petite quantité d'un élément métallique qui est vaporisé puis excité dans la chaleur de la lampe. Le retour des électrons sur l'état fondamental s'accompagne d'une émission de radiations contenant en grande proportion les raies de résonance de l'élément métallique. L'une de ces raies est choisie pour doser le même élément dans la flamme. Mais les raies émises sont plus larges qu'avec les lampes à cathode creuse, ce qui est un inconvénient.

#### ✚ Lampes à cathode creuse

Elles sont formées d'un tube en verre ou en quartz rempli d'un gaz rare sous faible pression et muni de deux électrodes. L'anode est un simple fil en tungstène alors que la cathode est un petit cylindre creux réalisé dans (ou recouvert par) le même élément que celui qu'on recherche à doser dans l'échantillon.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique de type Shimadzu est constitué de ce type de lampe.

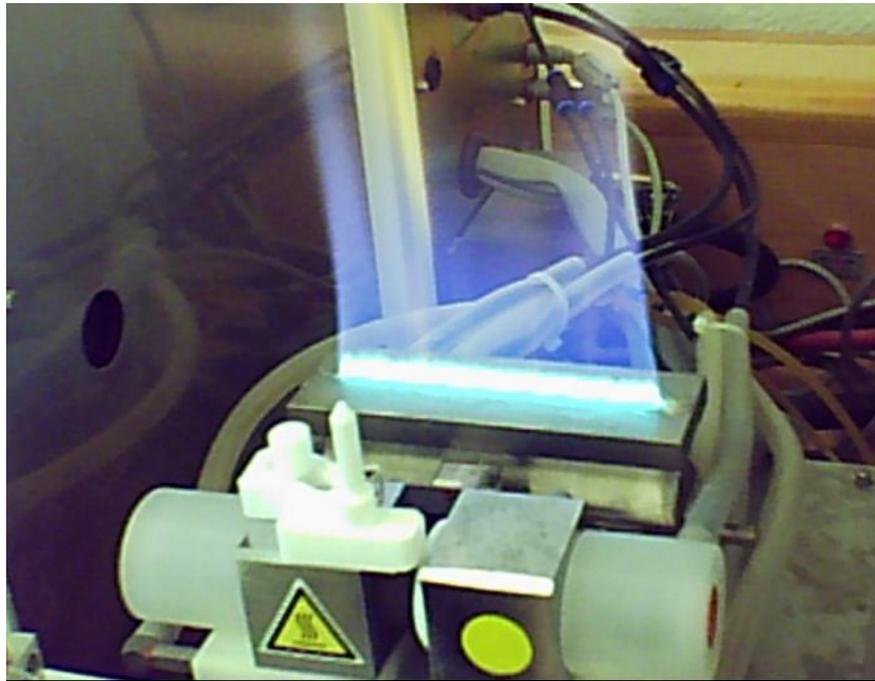
La lampe a pour rôle de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

#### ❖ Atomiseur

Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes, ces derniers doivent se trouver à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source. Deux dispositifs d'atomisation existent : le nébuliseur-brûleur (la flamme) ou le dispositif électrothermique (le four graphite).

- *SAA dite en flamme* : on utilise le premier dispositif, l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. **(photo 3)** C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Dans la flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber [106]. La forme laminaire de la flamme permet d'allonger le

chemin optique au travers de l'atomiseur, la plus couramment utilisée est la flamme air - acétylène(2500K).



**Photo 3.** Un brûleur allumé.

Cependant, la durée du passage de l'échantillon dans la flamme est très court ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de détection en SAAF est de l'ordre de la partie par million (ppm).

*-SAA dite en four* : on utilise le deuxième dispositif. Le four est constitué par un petit cylindre creux en graphite de quelques centimètres de longueur (**photo 4**). Il est chauffé par effet joule et traversé par le rayonnement issu de la source.

Pour éviter le contact entre le graphite chauffé et l'oxygène (l'air), le four est parcouru par un courant d'argon lors de la montée en température. Ce courant gazeux emporte les vapeurs de solvants et les éventuelles fumées avant que la température d'atomisation de l'élément à doser soit atteinte [106].

Le four en graphite reçoit l'échantillon introduit par un injecteur automatique, après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du tube celui-ci est chauffé suivant un programme thermique qui se déroule en plusieurs étapes :

- **Désolvatation (ou séchage)**

Il s'agit de l'évaporation de la phase liquide, cette étape doit être effectuée lentement mais ne prend que 20 à 40 secondes environ.

- **Minéralisation par formation d'oxydes**

A une température dépendant de la nature des métaux présents (20 à 40 secondes environ).

- **Production de la vapeur atomique par réduction des oxydes (ou atomisation)**

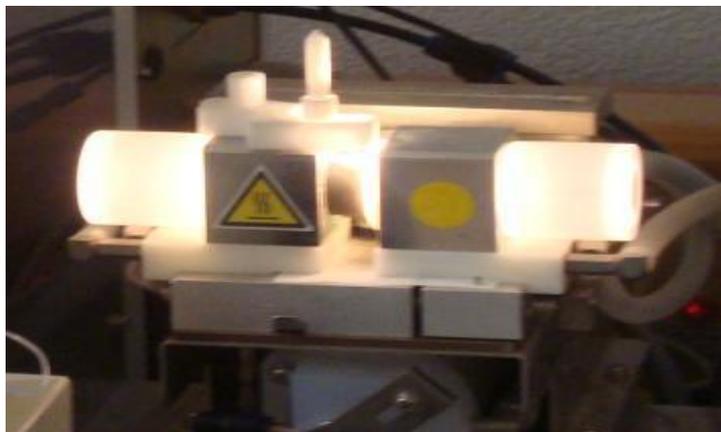
A une température comprise entre 200 et 2600°C (quelques secondes). Il faut veiller à ne pas dépasser une température au-delà de laquelle une ionisation excessive des atomes diminuerait le nombre de ceux qui peuvent absorber. La photo 4 montre le four graphite en phase d'atomisation.

- **Purge du système**

Par un courant d'argon à une température à 2000°C (maximum 3000°C).

- **Refroidissement**

Par circulation d'eau autour du four.



**Photo 4.** Un four graphite en phase d'atomisation.

- ❖ **Un monochromateur**

Il sert à éliminer toutes les radiations qui ne correspondent pas à la longueur d'onde choisie.

- ❖ **Un photomultiplicateur**

Ce photomultiplicateur permet d'obtenir à partir d'un faisceau lumineux un courant électrique proportionnel à l'intensité de ce faisceau.

### ❖ Un enregistreur

Le courant électrique fourni par le photomultiplicateur est visualisé par un pic proportionnel à l'absorbance de la solution. Cet affichage se fait sur un écran d'affichage digital, ou plutôt actuellement sur l'écran du micro-ordinateur intégré au spectrophotomètre.

Le sélénium plasmatique de nos échantillons a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique four à graphite.

### III.4. Collecte des échantillons

Deux étapes importantes sont nécessaires avant l'analyse proprement dite de l'échantillon :

- l'échantillonnage : étape-clé car il faut que l'échantillon prélevé (aliquote soumis à l'analyse) soit représentatif du milieu qui doit être analysé ;
- le prétraitement : qui dépend de la technique d'analyse et du type d'échantillon à analyser: il fait partie intégrante du protocole analytique.

Entre ces étapes, l'échantillon doit être stocké jusqu'à analyse. Cette partie du travail présente les modes d'échantillonnage, de prétraitement et les méthodes d'analyse de divers milieux à savoir :

- le sol ;
- les aliments ;
- l'eau de boisson ;
- le plasma

#### III.4.1. Le sol

Le sol est la couche externe de la croûte terrestre caractérisée par la présence de nombreux êtres vivants. Il est le siège d'un échange intense de matière d'énergie entre l'air, l'eau et la roche mère. Le sol est constitué d'une fraction minérale (sable, limon et argile) et d'une fraction organique dont certains constituants sont présent en grande quantité (carbone, hydrogène, et azote) et d'autres en proportions très faibles (soufre-S, potassium-K, phosphore-P, calcium-Ca, Magnésium-Mg ainsi que d'oligo-éléments) [107]. La matière organique se mélange à cet ensemble pour former ce que l'on appelle le complexe argilo-humique d'un sol. La plante, au niveau de ses racines, puise les constituants dont elle a besoin au contact de ce complexe

##### III.4.1.1. Prélèvement des sols

Les prélèvements de sol ont été effectués à l'horizon de surface (0 - 30 cm) à l'aide d'une tarière à main dans des sites différents pour chaque ferme pilote. Des blocs ont été établis, selon

une diagonale dans les parcours des deux zones, le sol est prélevé aux quatre angles et au centre de chaque bloc, ensuite on a fait un mélange pour obtenir un échantillon représentatif. Ainsi environ 500 g de sol par parcours ont été prélevés et placés dans des sacs en plastiques pour analyse. Les prélèvements des sols ont été effectués au mois de septembre 2011 avant tout apport d'engrais ou de produit organique [108]. Les sols ont été prélevés des fermes pilotes de la wilaya.

Le prétraitement et les analyses du sol ont été effectués au laboratoire à l'université de Mohamed Cherif Messaadia à Souk Ahras ; alors que le dosage du sélénium a été effectué au laboratoire d'environnement à l'université Américaine de Bierut (Liban).

#### III.4.1.2. Préparation d'un échantillon de sol

Une fois l'échantillon est reçu au laboratoire, on émiette les mottes et on enlève les débris en cours de décomposition issus de la végétation (sarments, feuilles, racines, herbe). Ensuite, on étal chaque échantillon en couche mince à température ambiante et à l'abri de la lumière direct ou du soleil pendant 4 jours. Dès que l'échantillon est sec (il a perdu sa plasticité et qu'il s'effrite bien entre les doigts) on passe au tamisage sur le tamis de 2 mm. Les agrégats difficiles à écraser avec les doigts sont broyés dans des mortiers en porcelaine [108, 109].

#### III.4.1.3. Minéralisation du sol

La minéralisation est une étape importante pour la détermination d'éléments traces, elle permet de détruire la matière organique et obtenir des solutions contenant la teneur totale des éléments présents dans la prise d'essai [108].

Cependant, l'extraction doit être réalisée d'une telle manière que l'analyte est séparé de sa matrice sans perte ni contamination, ni destruction de la structure moléculaire de l'analyte.

Pour cette partie d'étude, nous avons utilisé la minéralisation à l'eau régale pour l'extraction du cuivre et zinc dans le sol et la méthode HF pour l'extraction du sélénium.

#### a-Minéralisation du sol à l'eau régale

La digestion des échantillons de sol a lieu en présence d'acide nitrique et chlorhydrique.

#### \*Réactifs

- Acide nitrique HNO<sub>3</sub> (68 %, d= 1.41)
- Acide chlorhydrique HCl (37%, d=1.19)
- Eau déminéralisée

#### \*Mode opératoire

Mettre 1 g de l'échantillon préalablement séché dans une étuve pendant 16 heures à 105 °C et broyé dans un erlenmeyer rodé de 250 ml. Ajouter 5 ml d'eau régale (eau régale : mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique purs dans des proportions 1 : 3 v/v). Fixer sous réfrigérant et chauffer jusqu'à ébullition. Maintenir l'ébullition durant 15 minutes. Après refroidissement et rinçage du réfrigérant par quelques ml d'eau déminéralisée, filtrer le contenu de l'erlenmeyer sur filtre en papier dans une fiole jaugée de 50 ml. Rincer plusieurs fois le résidu insoluble retenu sur le filtre par quelques ml d'eau déminéralisée, amener à volume. Ainsi les échantillons sont prêts pour le dosage [108].

#### *b-Minéralisation du sol par la méthode HF par micro-onde*

La minéralisation des échantillons de terre a lieu en présence d'acide nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique. C'est une nouvelle technique d'extraction qui a remplacé les méthodes classiques [110] et devenue l'une des techniques la plus utilisée de nos jours pour la minéralisation de matériels biologiques et environnementales. La procédure de digestion acide par micro-ondes a fait l'objet de plusieurs articles [111].

Cette technique d'extraction consiste en une minéralisation des échantillons sous pression induite par des ondes. Ce système offre d'énormes avantages :

- Sa capacité exceptionnelle à minéraliser jusqu'à dix échantillons.
- De plus un gain de temps de la minéralisation qui est relativement court.

#### *\*Réactifs*

- Acide nitrique HNO<sub>3</sub> (68 %, d= 1.41)
- Acide chlorhydrique HCl (37%, d= 1.19)
- Acide fluorhydrique HF (48%, d= 1.16)
- Eau déminéralisée

#### *\*Mode opératoire*

La minéralisation du sol a été effectuée sur une prise d'essais de 0.5g d'échantillon (séché et tamisé à 2mm) à laquelle il faut rajouter 8 ml d'acide nitrique, 5 ml d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide fluorhydrique. Le tube a été porté à 180 °C dans un four à micro-onde (**Ethos 1**) pendant 45 minutes. La solution est ensuite filtrée et diluée avec une eau déminéralisée jusqu'à 50 ml. Les acides utilisés dans les processus de digestion des échantillons et la préparation des standards sont d'un grade de grande pureté [112].

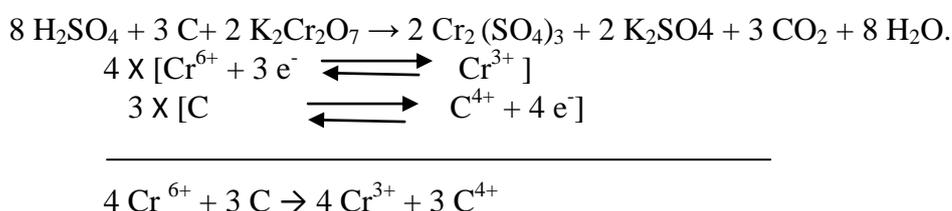
#### *III.4.1.4. Analyses physico-chimiques des sols*

#### III.4.1.4. 1. Mesure du pH

Le pH est mesuré par électrométrie en utilisant un pH-mètre à électrodes en verre (marque Mess géral Phywe). Le sol (séché et tamisé à 2mm) est mis en suspension dans l'eau distillée (pH - eau) avec un rapport pondéral terre fine / eau = 1 / 2.5. On mesure la concentration en ions H<sup>+</sup> du liquide surnageant dans un bécher, après agitation de l'échantillon de sol dans l'eau distillée et un repos de deux heures [107].

#### III.4.1.4. 2. Dosage de la matière organique

La teneur de la matière organique du sol est évaluée par la méthode Anne (titrimétrie) [107]. La méthode est basée sur l'oxydation du carbone organique par le bichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en milieu acide sulfurique.



La quantité de bichromate utilisée excède la quantité nécessaire pour l'oxydation du carbone organique. L'excès de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> inutile est ensuite dosé en retour par le sulfate ferreux (sel de Mohr) en présence de ferroïne.



#### \*Réactifs

- Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%, d= 1.84) ;
- Bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ;
- Sulfate d'ammonium fer (II) hexahydraté (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O);
- Phénantroline (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

#### \*Mode opératoire

Une prise d'essai de 1g de sol (séché et tamisé à 2mm) est placée dans un ballon de 100 ml avec 4.266g de bichromate de potassium et 20 ml d'eau distillée. Après dissolution du K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on ajoute 30 ml d'acide sulfurique concentré pur. Le ballon étant relié à un réfrigérant ascendant, on procède alors à une ébullition lente durant 5 minutes comptées à partir de la première goutte condensée. Après refroidissement, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 200 ml et on complète à l'eau jusqu'au trait de jauge.

Un prélèvement de 10 ml de la solution est placé dans un bécher de 250 ml, où il est dilué à 150 ml et acidifié avec 1 ml d'acide sulfurique concentré. Le témoin est traité de la même manière que l'échantillon. Après l'ajout de deux gouttes de ferroïne (préparée à base de phénantroline + sel de Mohr et l'eau déminéralisée) on effectue la titration avec le sel de Mohr.

#### \*Expression des résultats

On calcule le pourcentage de carbone organique à partir de la formule suivante :

$$C\% = 13.04 (X - Y) / X * V/A * 100/P * 1/1000.$$

Ou

V : volume d'extraction (200 ml)

A : aliquote (10 ml)

P : poids de la prise d'essai

X : volume de la solution de sel de Mohr pour la réduction de la solution témoin

Y : volume de la solution de sel de Mohr pour la réduction de prélevée 10 ml de la solution

100 ; facteur correctif pour passer à 100 % de sol

1000 : facteur correctif pour passer de mg de C à g de C.

Ou

$$C\% = 26.08/X*P (X-Y)$$

#### *III.4.1.4. 3. Dosage du cuivre et du zinc*

Après minéralisation des échantillons de sol par l'eau régale le dosage du cuivre et du zinc ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un brûleur à flamme (Shimadzu AA 6800) [113].

#### \*Réactif

- Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- Chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ).
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).
- Eau déminéralisée.

#### \*Mode opératoire

Les solutions mères de cuivre et de zinc préparées sont à 1000 mg/l. Quelques gouttes d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (5N) y ont été incorporées afin d'être dans les mêmes conditions que les solutions inconnues à doser.

Les solutions intermédiaires nécessaires sont préparées extemporanément : elles sont préparées à partir des solutions mères en effectuant des dilutions successives au moyen d'eau déminéralisée. Les concentrations choisies pour les deux éléments cuivre et zinc sont les suivantes

- Pour le cuivre : 0.1, 0.2, 0.5 mg/l.
- Pour le zinc : 0.1, 0.5, 1 mg/l.

Les courbes d'étalonnages du cuivre et du zinc sont représentées dans l'annexe. La zone de linéarité pour le zinc est comprise entre 0.1 et 1 mg/l. Pour le cuivre elle se situe entre 0.1 et 0.5 mg/l.

#### *III.4.1.4. 4. Dosage du sol par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)*

##### \*Mode opératoire

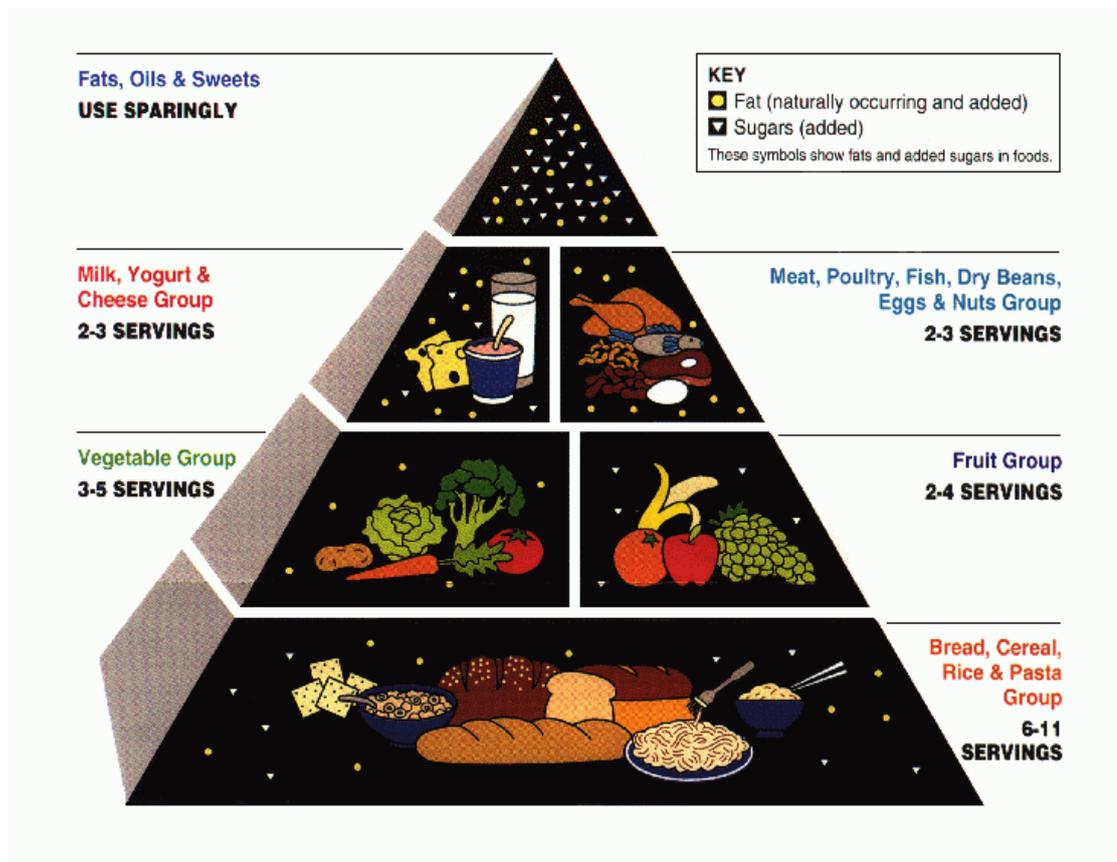
Les échantillons de sol minéralisés par la méthode HF ont été analysés avec un spectromètre couplé à une torche à plasma (ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometry AGILENT TECHNOLOGIES, modèle 7500. La solution standard de référence utilisée est Montana soil (Certificate of Analysis, Standard reference material 2711) de l'Institute National des Technologies et des Standards.

#### *III.4.2. les aliments*

L'alimentation joue un rôle essentiel dans la vie journalière de l'homme, sa fonction première est de maintenir l'organisme en bonne santé. Il est donc nécessaire d'apporter chaque jour la quantité et la qualité d'aliments dont le corps a besoin : aucun élément n'ayant en lui la totalité des nutriments indispensables à notre organisme, à nous d'équilibrer notre alimentation tout en conservant le plaisir de manger.

Les aliments qui constituent l'alimentation de l'homme peuvent être classés en 7 groupes(ou familles) selon leur composition chimique (**Figure 7**):

- Lait et Produits laitiers ;
- Viandes, Poissons et œufs ;
- Fruits et Légumes frais ;
- Céréales, Tubercules et Légumes secs ;
- Matières grasses ;
- Produits sucrés ;
- Boissons.



**Figure 7.** Ancienne pyramide alimentaire proposée en 1992 aux États-Unis (source: ministère de l'Agriculture des États-Unis).

L'aliment idéal n'existe pas d'où la nécessité d'un apport quotidien et varié de toutes les catégories d'aliments, dans les proportions définies pour la couverture des besoins physiologiques de notre organisme.

#### III.4.2.1. Prélèvement des aliments

Les aliments ont été choisis pour représenter les principales classes alimentaires et ce au niveau du chef-lieu de la wilaya de Souk Ahras chez les bouchers, les pêcheries, les marchés et les magasins (**Tableaux 11-16**). Il est à noter que les aliments collectés sont les plus consommés (un questionnaire a été établi avec les donneurs afin d'avoir une idée sur leurs régimes alimentaires) par une grande partie de la population de la région. En ce qui concerne les légumes, les tomates, les poires et les céréales, ils sont produits dans la région (collectés des terres de la ferme pilote yousfi Tayeb et Sebti Boumaaraf).

**Tableau 11.** Liste des Légumes collectés.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique
<b>Légume</b>	Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i>
	Oignon	<i>Allium cepa</i>
	Ail	<i>Allium sativum</i>
	Carotte	<i>Daucus carota</i>
	Courgette	<i>Cucurbita ficifolia</i>
	Olive	<i>olea europaea</i>
	Petit pois	<i>Pisum sativum</i>
	Pois chiche	<i>Cicer arietinum</i>
	Lentille	<i>Lens culinaris</i>

**Tableau 12.** Liste des fruits et fruits secs collectés.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique
<b>Fruit</b>	Tomate	<i>Lycopersicon esculentum</i>
	Orange	<i>Citrus aurantium</i>
	Banane	<i>Musa sapientium</i>
	Pomme	<i>Malus communis</i>
	Raisin	<i>Vitis vinifera</i>
	Poire	<i>Pirus Communis</i>
	figue	<i>Ficus carica L</i>
	Dattes	<i>Phoenix dactylifera</i>
	Noix	<i>Juglans spp</i>
<b>Fruit sec</b>	Noix de cajou	<i>Anacardium occidentale</i>
	amande	<i>Prunus amygdalus var</i>

**Tableau13.** Liste de céréales collectées.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique
<b>Céréale</b>	Blé	<i>Triticum durum</i>
	Orge	<i>Hordeum vulgar</i>
	Avoine	<i>Avena sativa</i>
	Riz	<i>Oryza</i>

**Tableau14.** Liste de viandes collectées.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique
<b>Viande</b>	Bœuf	<i>Bos taurus</i>
	Mouton (agneau)	<i>Ovis aries</i>

**Tableau15.** Liste de volailles collectées.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique
<b>volaille</b>	Poulet	<i>Gallus gallus</i>
	Dinde	<i>Meleagris gallopavo</i>

**Tableau16.** Liste des poissons collectés.

Catégorie alimentaire	Nom commun	Nom scientifique	Famille
<b>Poisson</b>	Sardine	<i>Sardina pilchardus</i>	Clupeidae
	Thon	<i>thunnuss</i>	Scombridae
	Merlan	<i>Merlangius</i>	Gadidae
	Rougi	<i>Mullus surmuletus</i>	Scorpaeniformes
	Pageot	<i>Pagellus erythrinus</i>	Sparidés
	Carpe	<i>Cyprinus carpio</i>	Cyprinidae

Sans oublié des échantillons de café, du lait et du miel produit dans la région.

#### III.4.2.2. Prétraitement des aliments

Les aliments collectés doivent subir un prétraitement préalable à savoir :

- ✚ Le séchage à l'étuve à 105<sup>0</sup>C jusqu'à poids constant.
- ✚ Un broyage à l'aide d'un mortier ou d'un broyeur (cela dépend de la nature de l'échantillon).
- ✚ Conservation de l'échantillon dans des boites noire pour éviter le contact avec la lumière.

#### *III.4.2.3. Minéralisation des aliments*

C'est une digestion humide des aliments. Elle permet l'extraction de la majorité des éléments minéraux et elle est basée sur les propriétés oxydantes des acides. La minéralisation des aliments d'origine animale et végétale a été effectuée sur une prise d'essais de 0.5g d'échantillon à laquelle on a rajouté 4 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 65%) et 3 ml d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%). Les tubes sont portés à une température de 150°C pendant 30 minutes ensuite à une température de 30 °C pendant 15 minutes dans un four à microonde Mileston Ethos Plus. Après refroidissement les solutions sont ensuite filtrées et diluées avec une eau déminéralisée jusqu'à 50 ml.

#### *III.4.2.4. Détermination du taux de sélénium dans les aliments*

Les échantillons d'aliments minéralisés ont été analysés avec l'appareil spectrométrie couplé à une torche à plasma (ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometry AGILENT TECHNOLOGIES, modèle 7500 CE doté d'une cellule de collision [112]. La solution standard de référence utilisée est non-fat milk powder. (Certificate of Analysis, Standard reference material 1549) de l'Institute National des Technologies et des Standards.

### *III.4.3. L'eau de boisson*

#### *III.4.3. 1. Collecte des eaux de boisson*

La collecte des échantillons d'eaux a été répartie en deux étapes. La première était la collecte des eaux minérales de bouteilles commercialisées dans la région et la seconde était au niveau des principales sources (**photo 5-8**) d'eau potable de la wilaya ainsi que l'eau de robinet.

✚ Les eaux minérales en bouteilles collectées sont :

- ✓ Ifri
- ✓ Guedila
- ✓ Youkous
- ✓ Nestlé

✓ Djurdjura.

✚ Les quatre sites de prélèvements d'eau de source sont situés à la wilaya de Souk Ahras :

- ✓ l'eau de source de la région d'AIN DALIA : (**AIN HARIRRECHE**)
- ✓ l'eau de source de la région d'AIN SENOUR : (**AIN SENOUR**)
- ✓ l'eau de source de la région d'OULED DRISS : (**AIN BEN DAOUD** et éventuellement **AIN GRABE**).

Les sources de " Ain Ben Daoud " et " Ain Ghrab " se trouvent 11 Km à l'est de Souk-Ahras, entre les deux communes d'Ouled Driss et Ain Zana. Alors que la distance entre la source de " Ain Ben Daoud " et Ouled Driss est de 4 Km. Cependant la distance entre la source de " Ain Ghrab " et Ouled Driss est de 2 Km.



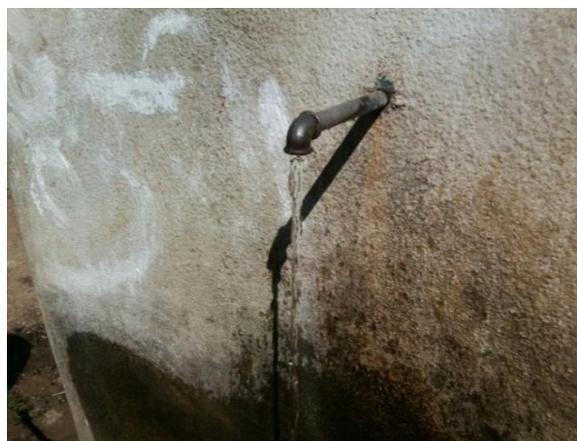
**Photo 5.**Source d'AIN BEN DAOUD



**Photo 6.** Source d'AIN GRABE



**Photo 7.** Source d'AIN SENOUR



**Photo 8.**Source d'AIN HARIRRECHE

Avant de déterminer les taux de sélénium dans ces échantillons nous avons effectué des analyses physico-chimiques des eaux de sources et l'eau de robinet afin de déterminer s'il existe une corrélation entre ces paramètres et la teneur en sélénium dans ces eaux de boisson. Néanmoins les eaux minérales n'ont pas subi d'analyses préliminaires sauf le dosage du sélénium.

#### III.4.3. 2. Analyses physico-chimiques des eaux

L'échantillonnage d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin a été apporté car il conditionne la fiabilité de nos résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée [114].

##### \*Mode de prélèvement

Lors des prélèvements nous avons utilisé des flacons en polyéthylène afin d'éviter l'adsorption de certaines substances chimiques en particulier les métaux sur les parois de ces récipients. Ces derniers ont été nettoyés par remplissage à l'acide nitrique 1N, après une journée d'attente, ils ont été par la suite rincés soigneusement à l'eau distillée. Ensuite nous avons remplis complètement les flacons puis on les a bouchés, de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon. Arrivés au laboratoire nous avons ajouté de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré jusqu'à un pH inférieur à 2 et les échantillons ont été conservés à  $-4^\circ\text{C}$  jusqu'à analyse. Les analyses physico-chimiques ont été effectuées au laboratoire de l'algérienne des eaux (A D E) de la wilaya de Souk Ahras le jour même du prélèvement.

##### III.4.3. 2.1. Méthodes d'analyses

###### A)- Dosages volumétriques

###### *A.1). Principe d'un dosage*

Un dosage consiste à déterminer la concentration  $C_A$  d'un composé A en solution. Pour connaître  $C_A$  on a recours le plus souvent à une réaction de dosage d'équation bilan :



Pour que le dosage soit réalisable expérimentalement, la réaction de dosage doit être totale (ou quantitative), unique et rapide.

Par définition, le point équivalent correspond à l'addition de la quantité de réactif B juste nécessaire pour réagir exactement avec tout le composé A présent en solution. On dit alors que les

réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. D'après l'équation bilan, le nombre de moles de B versées au point équivalent ( $n_{Beq}$ ) vérifie :  $\frac{n_{Beq}}{b} = \frac{n_{Ain}}{a}$

Où

$n_{Ain}$  Correspond au nombre de moles de A initialement présentes.

En désignant par  $C_A$  et  $C_B$  les concentrations respectives de A et B, le volume de solution titrante B vérifie, au point équivalent, la relation  $C_A \cdot V_{Beq} = \frac{b}{a} C_A \cdot V_0$ . Ainsi,  $C_B$  étant connue, la mesure de  $V_{Beq}$  permet d'accéder à  $C_A$  :  $C_A = \frac{a}{b} \frac{C_B \cdot V_{Beq}}{V_0}$ .

### A.2). Repérage du point équivalent

- (1) Repérage direct : par changement de coloration d'un des constituants de la réaction.
- (2) Tracer la courbe de dosage : en utilisant une méthode instrumentale (potentiométrie, conductimétrie, pH-métrie, ...) pour suivre tout au long du dosage les variations d'une grandeur qui est fonction d'au moins une des concentrations des espèces chimiques participant à l'équation bilan du dosage. Le point équivalent se manifeste par un "accident" caractéristique sur la courbe (par exemple : saut de pH, discontinuité de pente de la conductivité, ...).
- (3) Utiliser un indicateur de fin de réaction : convenablement choisi selon la nature de la réaction (indicateur coloré pH, indicateur coloré redox ou plus généralement indicateur de concentration d'ions).

## B). La spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'UV et le visible

### B.1). Principe

La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption par les espèces chimiques des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Cette absorption concerne les électrons formant les liaisons chimiques qui passent d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau plus haut.

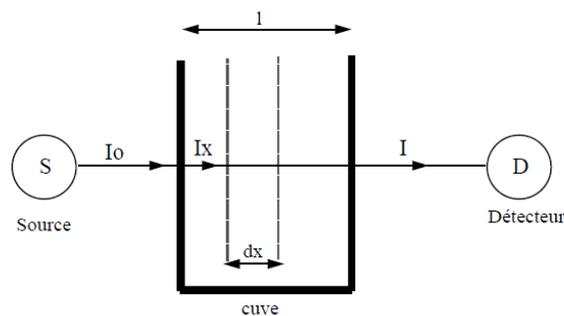
### B.2). Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse

énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu (**Figure 8**).

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traversant un milieu homogène d'épaisseur  $l$ . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert:



**Figure 8.** Schéma représentatif du fonctionnement du spectrophotomètre.

$$- \frac{dI_x}{I_x} = k' dx$$

$k'$ : coefficient d'absorption caractéristique du milieu absorbant pour la longueur d'onde étudiée.

□ En intégrant entre les limites  $l = 0$  correspondant à l'intensité incidente  $I_0$  et  $l$  correspondant à l'intensité transmise  $I$ , on obtient:

$$- \ln \frac{I}{I_0} = \ln \frac{I_0}{I} = K' \cdot l \text{ ou } \log \frac{I_0}{I} = K \cdot l \text{ avec } K = \frac{K'}{2.303}$$

$k$ : est le coefficient d'absorption, le rapport  $\frac{I}{I_0}$  est la transmission, et  $\log \frac{I_0}{I}$  est l'absorbance  $A$  (appelée aussi densité optique).

Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire  $c$  (exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ ), absorbant dans un solvant transparent on a alors :  $k = \epsilon \cdot c$

L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer - Lambert :

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire. C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données.  $\varepsilon$  dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant, il s'exprime en  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  étant exprimé en cm.

- **Domaine de validité de la loi de Beer-Lambert**

Si  $\varepsilon$  et  $l$  sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité : la concentration et la sensibilité du détecteur.

Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté.

La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2.

#### III.4.3.2.2. Mesure de pH

Le pH ou le potentiel d'hydrogène est le logarithme décimal de l'inverse de sa concentration en ions d'hydrogène  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , Il est inférieur ou supérieur à sept suivant que l'eau est acide ou basique. Le pH n'a pas de -signification hygiénique mais il présente une notion très importante pour la détermination de l'agressivité de l'eau. Pour les eaux naturelles, le pH est compris entre 6 et 9. La mesure du pH a été effectuée sur place en utilisant un pH-mètre type Hanna.

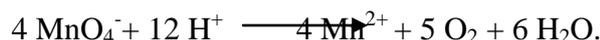
#### III.4.3.2.2.3. Taux en matières organiques

Pour déterminer la teneur en matière organique dans l'eau de boisson de la région de Souk Ahrs nous avons déterminé l'indice de permanganate (IP).

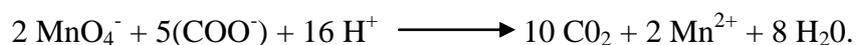
##### \* Principe

Le principe peut se décomposer en trois étapes:

- 1<sup>ère</sup> étape : chauffage à ébullition douce d'un échantillon d'eau en présence d'un excès de  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 10 min.



- 2<sup>ème</sup> étape : réduction de l'excès de  $\text{KMnO}_4$  par un excès d'oxalate



- 3<sup>ème</sup> étape : titrage en retour de l'excès d'oxalate par  $\text{KMnO}_4$ .

Nous avons réalisé un essai à blanc pour déterminer la consommation de  $\text{KMnO}_4$  en absence des matières oxydables ainsi qu'un titrage de  $\text{KMnO}_4$  suivant les mêmes conditions.

#### \*Réactifs

- Acide sulfurique à 2 mol/l:
  - Ajoutez lentement 110 ml d'acide sulfurique concentré à environ 500 ml d'eau.
  - Ajoutez lentement la solution de  $\text{KMnO}_4$  (2 mmol/l) jusqu'à persistance d'une coloration rose pale.
  - laissez refroidir et complétez à 1000 ml.
- Oxalate de sodium à 5 mmol/l:
  - diluez au 1/10 la solution mère d'oxalate de sodium 50 mmol/l (6.7g d'oxalate / 1000ml d'eau).
- Permanganate de potassium (2 mmol/l):
  - Diluez au 1/10 la solution mère de  $\text{KMnO}_4$  (3.2g de  $\text{KMnO}_4$  dans 1000 ml d'eau).

#### \*Mode opératoire

- ✚ Essai de l'eau à analyser:
  - dans un flacon à bouchant à vis introduisez la prise d'essai  $E = 25$  ml d'eau à analyser.
  - Ajoutez 5 ml d'acide sulfurique à 2 mol/l.
  - Mettez au bain marie pour bouillir pendant 10 min.
  - Ajoutez 5 ml de  $\text{KMnO}_4$  et démarrez le chronomètre.
  - laissez bouillir 10 min exactement.
  - Ajoutez 5 ml d'oxalate de sodium à 5 mmol/l
  - Agitez pour bien mélanger, la solution se décolore.
  - Titrez par  $\text{KMnO}_4$  pendant que la solution est encore chaude, jusqu'à apparition d'une légère teinte rose pâle qui persiste 30 sec : on note  $V_1$  ml.

#### Essai à blanc:

Le blanc avec de l'eau distillée suit le même mode opératoire: notez  $V_0$  ml

Titration de la solution de  $\text{KMnO}_4$  :

Dans le flacon de dosage à blanc, nous ajoutons de nouveau 5 ml d'oxalate de sodium et nous réchauffons la solution jusqu'à 80 °C et on place le flacon 2 à 3 min dans le bain marie bouillant enfin on titre avec la solution de  $\text{KMnO}_4$  et on note ( $V_2$  ml).

#### \*Expression des résultats

Nous pouvons calculer l'indice de permanganate en  $\text{mg O}_2/ \text{l}$  à partir de la formule suivante :

$$\text{IP} = 16(V_1 - V_0) / V_2 \text{ mg O}_2/\text{l}$$

Avec :

$V_0$ = volume en ml de  $\text{KMnO}_4$  consommé pour l'essai à blanc.

$V_1$ = volume en ml de  $\text{KMnO}_4$  consommé pour l'échantillon.

$V_2$ =volume en ml de  $\text{KMnO}_4$  consommé pour titrer  $\text{KMnO}_4$ .

#### III.4.3.2.2.4.Détermination des concentrations des ions nitrate

##### \*Principe

En présence de salicylate de sodium, et après traitement en milieu alcalin, les nitrates donnent du para nitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrométrique. En même temps que le réactif alcalin, on ajoute du sel di sodique de l'acide éthylène diamine-tétra acétique pour empêcher la précipitation des sels de calcium et de magnésium. L'addition d'azoture de sodium vise à neutraliser l'interférence des nitrites.

##### \*Réactifs

- Solution de salicylate de sodium  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}$  à 0.5 % (à renouveler chaque 24 heures).
- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré ( $d=1.84$ ).
- Solution d'hydroxyde de sodium 30 %.
- Tartrate double de sodium et de potassium :

Hydroxide de sodium NaOH	400 g.
Tartrate de sodium et de potassium	60 g.
Eau distillée	qsp 1000 ml.

- Solution mère d'azote d'origine nitrique à 1000 mg/l :

Nitrate de potassium anhydre :	0.722 g.
Eau distillée :	1000 ml.
Chloroforme :	1 ml.

Laisser refroidir avant de compléter à 1000 ml.

#### \*Mode opératoire

✚ Essai de l'eau à analyser:

- Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 à 3 gouttes de NaOH à 30 %.
- Ajouter 1 ml de salicylate de sodium.
- Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75 - 88° C.
- ❖ ( ne pas surcharger ni surchauffer très longtemps ) laisser refroidir.
- Reprendre le résidu avec 2 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laisser reposer 10 mn.
- Ajouter 15 ml d'eau distillée.
- Ajouter 15 ml de tartrate double de sodium et de potassium puis passer au spectrophotomètre pour faire la lecture à  $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$ .

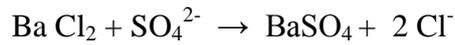
#### \*Expression des résultats

Le résultat est donné directement en mg/l à une longueur d'onde de 415 nm.

#### III.4.3.2.2.5. Détermination des ions sulfates

##### \*Principe

Les ions sulfates sont précipités et passés à l'état de sulfate de baryum en présence du chlorure de baryum Ba Cl<sub>2</sub>.



\*Réactifs

- Solution mère de sulfate à 1 g/l à partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

Sulfate de Sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1.48 g
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 1000 ml

- Solution fille de sulfate à 500 mg/l :

❖ On procède à une dilution de 1/2 de la solution mère.

- Solution stabilisante :

Acide chlorhydrique	60 ml
Éthanol	200 ml
Chlorure de sodium	150 ml
Glycérol	100 ml
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 1000 ml

- Solution de chlorure de baryum:

Chlorure de baryum	150 g
Acide chlorhydrique	5 ml
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 500 ml

\*Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de bécher, on introduit successivement :

	<i>T</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
<i>Solution <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> de 0.5g/l (ml)</i>	0	10	20	40	60	100
<i>Eau distillée (ml)</i>	100	90	80	60	40	0
<i>Correspondance en Sulfates (mg/l)</i>	0	50	100	200	300	500
<i>Solution stabilisante (ml)</i>	5	5	5	5	5	5
<i>Chlorure de baryum (ml)</i>	2	2	2	2	2	2

On termine avec une agitation des béchers pendant une minute, avant de passer au spectrophotomètre. Les lectures ont été effectuées à  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ .

\*Mode opératoire

On prélève 100 ml d'eau à analyser et on procède comme pour la courbe d'étalonnage.

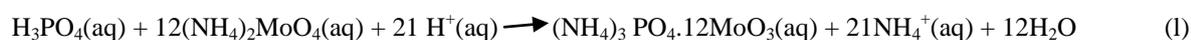
### \*Expression des résultats

La courbe donne directement la teneur en sulfate en mg/l.

#### III.4.3.2.2.6. Dosage des ions phosphate

### \*Principe

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphate donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrométrique. Certaines formes organiques pouvant être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des orthophosphate, le développement de la coloration est accélérée par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.



### \*Réactifs

Solution d'acide sulfurique ( $d = 1.84$ ) à 15 % environ en volume.

– Solution de molybdate d'ammonium à 40 g/l.

Molybdate d'ammonium tétrahydraté	20 g
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 500 ml

❖ Filtrer si nécessaire, à conserver en flacon de polyéthylène à 4 °C.

– Solution d'acide ascorbique à 20 g/L :

Acide ascorbique	2 g
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 100 ml

❖ À préparer chaque jour.

– Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2.8 g/l :

Tartrate double d'antimoine et de potassium	0.28 g
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 100 ml

– Réactif combiné :

Solution d'acide sulfurique	50 ml
Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium	5 ml
Solution de molybdate d'ammonium	15 ml
Eau distillée	<i>q.s.p.</i> 100 ml

❖ Conserver le réactif au réfrigérateur à 4 °C.

– Solution mère étalon à 50 mg/l de phosphore :

dihydrogénophosphate de potassium desséché au préalable 219.7 mg

Eau déionisée *q.s.p.* 100 ml

❖ Acidifier la solution par 1 ml d'acide sulfurique à 15 % avant d'ajuster le volume.

– Solution fille étalon à 1 mg/l de phosphore.

Diluer au 1/50 la solution précédente avec de l'eau distillée au moment de l'emploi.

#### \*Établissement de la courbe d'étalonnage

On Introduit dans une série de fiole jaugée de 25 ml :

<i>Numéro des fioles</i>	<i>T</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
<i>Solution étalon de phosphore à 1 mg/l (ml)</i>	0	1	5	10	15	20
<i>Eau distillée (ml)</i>	20	19	15	10	5	0
<i>Correspondance en milligrammes de phosphore</i>	0	0.001	0.005	0.010	0.015	0.020

On Introduit dans chaque fiole 1 ml de solution d'acide ascorbique, Après agitation, on ajoute 4 ml de réactif, on mélange soigneusement. Après 30 minutes et la stabilisation de la coloration on effectue les mesures au spectromètre à  $\lambda_{\max} = 700$  ou  $800$  nm en cuve de 1 cm. On trace la courbe d'étalonnage.

#### \*Mode opératoire

Vérifier le pH de l'échantillon qui doit être compris entre 2 et 7, l'ajuster si nécessaire. On Introduit 20 ml d'eau dans une fiole jaugée de 25 ml, ajouter 1 ml de solution d'acide ascorbique puis on poursuit comme pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

#### \*Expression des résultats

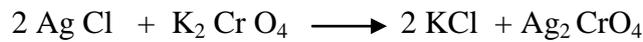
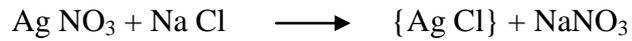
La courbe donne la teneur en phosphore, exprimée en milligrammes pour la prise d'essai.

#### III.4.3.2.2.7. Dosage des ions chlorure

##### \*Principe

La réaction des ions chlorure avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement. Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent brun-rouge avec des ions chromates qui ont été ajoutés comme indicateur. Cette

réaction est utilisée pour l'indication du virage durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9.5 afin de permettre la précipitation.



#### \*Réactifs

- Solution de nitrate d'argent à 0.01 N: 1.698 d'AgNO<sub>3</sub> dans 1000 ml d'eau distillée
- Indicateur coloré K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à 10 % : 10 g de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dans 100 ml d'eau distillée.
- Solution de chlorures à 71 mg/l: 0.107g de NH<sub>4</sub>Cl dans 1000 ml d'eau distillée.

#### \*Mode opératoire

- Prendre 5 ml d'eau à analyser,
- Ajouter 2 gouttes de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (coloration jaunâtre).
- Titrer avec Ag NO<sub>3</sub> à 0.01 N jusqu'à coloration brun rougeâtre.

#### \*Expression des résultats

$$F.G : \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{Cl}}}{PE} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times 0,01 \times 35,5 \times F \times 1000}{5}$$

$$\mathbf{F.S : mg/l Cl^- = V_{\text{AgNO}_3} \times 71 \times F.}$$

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Volume d'AgNO<sub>3</sub> nécessaire pour le dosage de l'échantillon.

N<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Normalité d'AgNO<sub>3</sub>

M<sub>Cl<sup>-</sup></sub> : masse des chlorures.

F : facteur de correction du titre d'Ag NO<sub>3</sub>.

PE : prise d'essai.

Pour le F : Prendre 5 ml de la solution mère à 71 mg/l.

- Ajouter 2 gouttes de l'indicateur coloré.

- Doser par  $\text{AgNO}_3$  à 0.01 N jusqu'au virage (couleur brun rougeâtre).

$$F = \frac{1}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

#### III.4.3.2.2.8. Dosage des ions Calcium

##### \*Principe

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel di sodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) à pH 10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium est utilisé comme indicateur.

##### \*Réactifs

- Solution d'E.D.T.A ( $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{Na}_2 \text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) : (0.02N ou 0.01M)  
3.725 g EDTA. Après déshydratation à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 h.  
Eau distillée ..... .. q.s.p 1000 ml.
- Solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) 2 N :  
NaOH (pastilles) 80 g.  
 $\text{H}_2\text{O}$  distillée ..... .. q.s.p 1000 ml.
- Solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pH = 10.1:  
Chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ..... 67.5 g.  
Hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%)..... 570 ml.  
HCl concentré ..... ..pH = 10.1  
Eau distillée ..... .. q.s.p 1000 ml.
- Noir ériochrome T.
- Solution étalon de référence  $C_{(\text{CaCO}_3)} = 0.01 \text{ mol/l}$

##### \*Mode opératoire

- Sécher un échantillon de carbonate de calcium pur pendant 2 heures à  $150^\circ\text{C}$ .

- Introduire 1 g dans une fiole conique de 500 ml et humidifier avec de l'eau.
- Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 4 mol/l jusqu'à ce que tout le carbonate soit dissous.
- Ajouter 200 ml d'eau et porter à ébullition quelques minutes afin d'éliminer le dioxyde de carbone.
- Refroidir et ajouter quelques gouttes de l'indicateur.
- Ajouter une solution ammoniacale à 3 mol/l jusqu'à ce que la solution devienne orange.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au volume avec de l'eau distillée.

❖ 1 ml de la solution contient 0.4008 mg (0.01 mmol/l) de calcium.

- (V<sub>1</sub>) Ca<sup>2+</sup> : -  
 -Prendre 50 ml d'eau à analyser.  
 -Ajouter 2 ml de NaOH à 2 N.  
 -Ajouter du Murexide.  
 -Titrer avec l'E.D.T.A jusqu'au virage ( violet ).

- ( V<sub>2</sub> ) Ca<sup>2+</sup>Mg<sup>2+</sup> :  
 - Prendre 50 ml d'eau à analyser.  
 - Ajouter 2 ml de NH<sub>4</sub>OH ( 10,1 ).  
 - Ajouter du noir eriochrome.

Titrer avec l'E.D.T.A jusqu'au virage (bleu ).

#### \*Expression des résultats

$$mg / lCa_{2+} = \frac{V_1 * C_{EDTA} * F * M_{Ca_{2+}}}{P.E} * 1000$$

où :

V<sub>1</sub> : Volume d'EDTA nécessaire pour une concentration donnée.

$C_{EDTA}$ : Concentration molaire d'EDTA (0.01 M/l).

$M_{Ca^{2+}}$  : Masse molaire du calcium en g.

P.E : Prise d'essai (volume de l'échantillon nécessaire pour ce dosage).

F : Facteur

$$mg/lCa^{2+} = \frac{V_1 * 0.01 * F * 40.08}{50} * 1000$$

Donc

$$mg/l Ca^{2+} = V_1 * F * 8.016$$

La détermination du taux de Magnésium est donnée par la formule suivante:

$$mg/lMg^{2+} = \frac{(V_2 - V_1) * C_{EDTA} * F * M_{Mg^{2+}}}{P.E} * 1000$$

où :

$V_2$ : Volume total d'E.D.T.A

$V_1$  : Volume d'EDTA nécessaire pour une concentration donnée.

C : Concentration molaire d'EDTA (0.01 M/l).

$M_{Mg^{2+}}$  : Masse molaire du Magnésium en g.

P.E : Prise d'essai (volume de l'échantillon nécessaire pour ce dosage).

F : Facteur

$$mg/lMg^{2+} = \frac{(V_2 - V_1) * 0.01 * F * 24.3}{50} * 1000$$

Donc

$$mg/l Mg^{2+} = (V_2 - V_1) * F * 4.86$$

#### III.4.3.2.2.9. Dosage de fer

[\\*Principe](#)

Addition d'une solution de phénantroline 1,10 à une prise d'essai et mesurage photométrique du complexe rouge-orange à une longueur d'onde de 510 nm. Pour le dosage du fer total et du fer total dissous, du chlorhydrate d'hydroxylamine est ajouté pour réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### \*Réactifs

Tous les réactifs sont préparés à partir d'eau bi distillée exempte de toute trace de fer.

- Tampon Acétate:

Acétate d'ammonium	40g.
Acide acétique cristallisable	50ml.
Eau distillée	100 ml.

- Chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % :

Chlorhydrate d'hydroxylamine	10g.
Eau distillée	100 ml.

Cette solution est stable pendant une semaine.

- Solution de Phénanthroline -1,10:

0.42 g de Phénantroline-1,10 monohydraté ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dans 100ml d'eau distillée contenant 2gouttes d'Acide chlorhydrique.

La solution est stable pendant une semaine. Conserver dans un flacon teinté et au réfrigérateur.

- Solution mère étalon de Fer à 1 g/l:

#### \*Mode opératoire

- Prendre 50 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 100 ml
- Ajouter 1ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine.
- Mélanger soigneusement et ajouter 2ml de tampon acétate.
- Ajouter 2 ml de la solution 1,10 de phénantroline et conserver à l'obscurité pendant 15min.
- Enfin passer au spectrophotomètre pour la lecture à la longueur d'onde de  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ .

#### \*Expression des résultats

Le résultat est donné en mg/l.

#### *III.4.3.2.2.10. Dosage du sélénium*

La détermination du sélénium dans les échantillons d'eau de boisson (qui n'ont subi aucun traitement préalable) a été réalisée avec l'appareil spectrométrie couplé à une torche à plasma (ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometry AGILENT TECHNOLOGIES, modèle 7500).

#### *III.4.4. le plasma*

Le dosage du sélénium dans le plasma, a un intérêt clinique important, non seulement en raison de la toxicité de l'élément en cas d'exposition excessive (par exemple, dans certaines circonstances professionnelles) mais également pour le dépistage d'un état de carence.

#### *III.4.4.1. Prélèvement des plasmas*

L'objectif visé est d'obtenir un échantillon représentatif de la population éligible de la zone d'étude. A cet effet l'objectif initial de départ était estimé à 400 personnes (200 de sexe féminin et 200 de sexe masculin). Les problèmes rencontrés lors de la sélection des donneurs (refus de certains parents, enfants et femmes de se faire prélever et de révéler l'âge) expliquent la réduction de l'effectif à 267 personnes (136 féminin et 130 masculins, âgés de quelques jours à 80 ans).

Les échantillons ont été sélectionnés au hasard sur des personnes saines au niveau des trois centres hospitaliers de la région de Souk Ahras durant l'année 2011-2012. Pour chaque personne, un volume de 5ml de sang a été prélevé, à jeun, par ponction veineuse à l'aide d'une aiguille stérile dans des tubes sous vides. Après centrifugation le plasma obtenu a été conservé à -24 C jusqu'à analyse.

#### *III.4.4.2. Dosage du sélénium dans les plasmas par absorption atomique*

##### \* Condition opératoires

- Courant de lampe : 6watts.
- Raie analytique : 196.0 nm.
- Débit interne d'argon (Ar) : 300 ml/min.
- Programme de température du four : les conditions de température sont décrites pour chacune des étapes sur le **tableau 17**.

**Tableau 17.** Programme électrothermique du four.

Étapes	Température du four (°C)	Temps de montée (sec)
<b>Séchage</b> 1	100	15
2	120	30
3	250	15
4	600	15
<b>Minéralisation</b> 5	900	10
6	1300	20
<b>Atomisation</b> 7	2400	0
<b>Refroidissement</b> 8	20	1

\*Réactifs

- Seronorm : trace element (LOT MI 0181).
- Triton TX-100 (Merck)
- Solution de sélénium (Merck sol 1000 µg/ml).
- Acétate de cuivre (CH<sub>3</sub>COO) Cu. H<sub>2</sub>O (Merck).
- Nitrate de magnésium Mg NO<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O (Merck).
- Eau ultra-pure.

### \*Mode opératoire

#### a- Préparation des échantillons

- ✓ Solution témoins de sélénium ( $1\mu\text{g/l}$ ) : Mettre 1 ml de la solution stock dans un ballon et compléter avec de l'eau ultra-pure à 1 litre.
- ✓ Solution de tampon modificateur de matrice : Mettre 1.57 g d'acétate de cuivre ( $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) plus 10.55 g de nitrate de magnésium ( $\text{Mg NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) plus 1.5 g de triton et 100 ml d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et compléter à l'eau ultra-pure jusqu'à 1 litre.
- ✓ Solution d'étalonnage : afin d'obtenir une matrice organique identique à celle des échantillons de plasma, l'étalonnage est réalisé dans le même milieu (**Tableau 18**).

**Tableau. 18.** Procédure de préparation des étalons de sérum.

Solution	Blanc	Sérum	Sérum <sup>+</sup>	Sérum <sup>++</sup>
<b>Solution témoin de Se (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	/	/	30	60
<b>Eau ultra-pure (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	360	60	30	/
<b>Solution tampon (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	840	840	840	840
<b>Seronorm (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	/	300	300	300
<b>Solution total (ml)</b>	1.2	1.2	1.2	1.2

- ✓ Préparation des échantillons : Prélever 300  $\mu\text{l}$  de l'échantillon (plasma) auquel il faut ajouter 900  $\mu\text{l}$  de la solution de tampon modificateur de matrice.

#### III.4.4.3.L'analyse statistique des données

##### III.4.4.3.1. Méthodes statistiques Univariées

###### a- Description des données :

Nous avons calculé pour chaque variable les paramètres de base qui sont les statistiques descriptives : la moyenne ( $\bar{x}$ ) qui est un paramètre de position et de tendance centrale, l'écart type ( $s$ ) qui mesure la dispersion des données autour de la moyenne, les valeurs maximales ( $X_{\max}$ ) et minimales ( $X_{\min}$ ) qui donnent toutes les deux une idée sur l'étendue des données, et enfin l'effectif ( $n$ ) qui nous renseigne sur l'importance des données traitées.

###### b. Les méthodes statistiques relatives aux moyennes :

#### Comparaison de deux moyennes : Test t de Student

Les données obtenues à partir des analyses des plasmas subissent une analyse statistique en utilisant le test T de STUDENT entre les différents traitements. Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel d'analyse et de traitement statistique des données MINITAB version 13 pour Windows. Les résultats sont représentés sous la forme Moyenne  $\pm$  Ecart type. Les différences sont considérées comme significatives lorsque la probabilité obtenue par le logiciel p est inférieure à 0.05 ( $P < 0.05$ ).

 Nous avons également utilisé le logiciel MINITAB version 13 pour effectuer les tests de corrélation pour comparer deux paramètres par le biais du calcul de la valeur de la probabilité (P). Les différences sont considérées comme significative lorsque  $p < 0.05$ . Les tests de corrélations ont été effectués pour les échantillons d'eau et de sol uniquement.

## IV.1. Le sol

La composition chimique ou minérale des sols dépend d'une part de la nature de la roche mère et d'autre part de la nature des processus d'altération qu'elle a suivie. Dans certains cas, les déficiences en éléments nutritifs chez les végétaux ou animaux peuvent être imputées directement aux teneurs très faibles en ces éléments dans les matériaux originels de ces sols.

De ce fait la teneur des sols en sélénium varie en fonction de plusieurs paramètres tels que : le pH ; la teneur en matière organique, le taux de calcaire et du taux des autres éléments nutritifs... etc.

### IV.1.1 Le pH du sol

Les résultats expérimentaux obtenus au niveau des différents sites étudiés sont représentés sur le **Tableau 19**. On remarque que les valeurs sont comprises entre 7.68 et 8.4.

**Tableau 19.** Variations du pH dans les sols.

Site de prélèvement	Culture	pH
Sebti boumaaraf (S <sub>1</sub> )	céréale	8.4
Sebti boumaaraf (S <sub>2</sub> )	fouillage	8.37
Yousfi tayeb (S <sub>3</sub> )	céréale	7.77
Yousfi tayeb (S <sub>4</sub> )	fouillage	7.68
Ajaja (S <sub>5</sub> )	Culture maraichère	7.78
Richi (S <sub>6</sub> )	céréale	7.92

Selon l'échelle d'interprétation du pH-eau signalé par Gagnard et al [115] (**Tableau 20**) on constate que le sol a un caractère alcalin dans les sites S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> et S<sub>5</sub>, alors qu'il est fortement alcalin pour les autres sites.

**Tableau 20.** Echelle d'interprétation du pH-eau.

pH-eau	< 5,5	5,5- 6,5	6,5 - 6,8	6,8 - 7,2	7,2 - 7,5	7,5 - 7,8	> 7,8
<b>Appréciation</b>	Fortement acide	Acide	légèrement acide	Voisin de neutralité	de la Légèrement alcalin	Alcalin	Fortement alcalin

L'activité du sol, tout comme la disponibilité de la majeure partie des éléments nutritifs dépend du pH du sol. Dans plusieurs cas, les carences en oligo-éléments sont dues à un pH du sol trop faible (sol acide) ou plus fréquemment à un pH du sol trop élevé (sol alcalin) [115]. Ce dernier entraîne la formation d'hydroxydes insolubles [116].

Les valeurs élevées du pH (7.7 à 8.4) sont fréquemment corrélatives de difficulté d'assimilabilité par les plantes de certains éléments qui leur sont indispensables [117].

Les sols des sites S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>5</sub> et S<sub>6</sub> ont des pH compris dans le domaine précédent et peuvent de ce fait être déficitaire en éléments nutritifs et en particulier en sélénium notre oligo-élément en question.

#### IV.1.2. Le taux de matière organique (M O) dans le sol

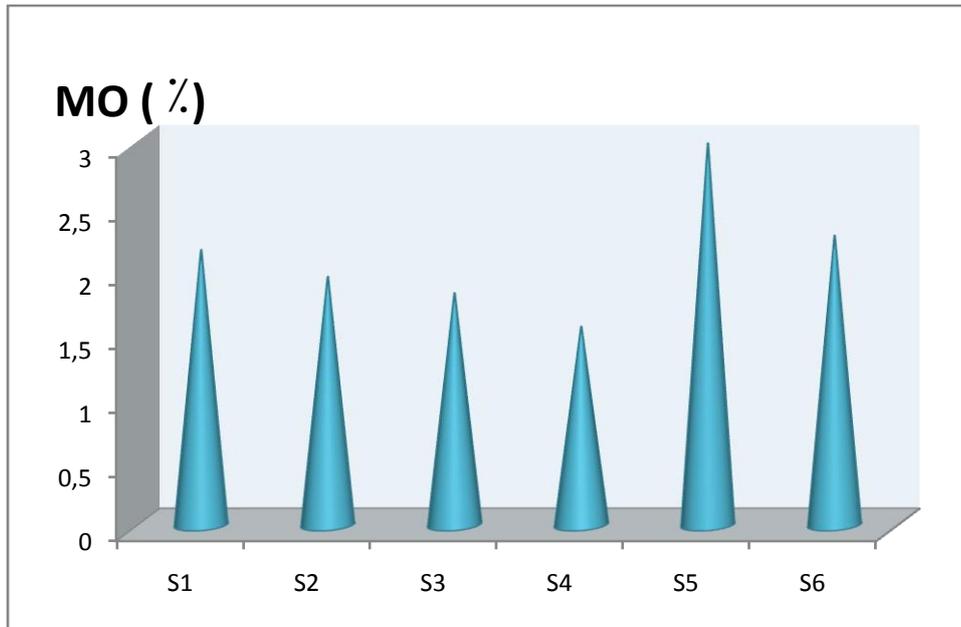
La présence de matière organique dans les sols est à l'origine de l'apparition de propriétés physicochimiques favorisant le développement des végétaux cultivés ou naturels. L'augmentation de ses teneurs s'accompagne aussi, d'une amélioration de la structure, de la facilité d'infiltration de l'eau, ainsi que du pouvoir de résistance à l'érosion. En outre, son caractère de substance fixatrice d'éléments et son pouvoir de chélation, elle joue un rôle chimique important dans les sols : libération d'éléments nutritifs après minéralisation et augmentation de l'échange cationique.

Les résultats expérimentaux des taux de matière organique dans les sols des sites d'étude sont représentés sur le **tableau 21** suivant.

**Tableau 21.** Variations des taux de la matière organique (%) dans les sols.

Site de prélèvement	Culture	MO (%)
Sebti boumaaraf (S <sub>1</sub> )	céréale	2.15
Sebti boumaaraf (S <sub>2</sub> )	fourrage	1.94
Yousfi tayeb (S <sub>3</sub> )	céréale	1.81
Yousfi tayeb (S <sub>4</sub> )	fourrage	1.55
Ajaja (S <sub>5</sub> )	Culture maraichère	2.98
Richi (S <sub>6</sub> )	céréale	2.26

On remarque que les valeurs obtenues sont comprises entre 1.55 et 2.98 %. D'après ces résultats (**Figure 9**) on note que les taux de matière organique des sites 1,4 et 5 sont compris dans l'intervalle rapporté par Eliard [118] de l'ordre de 2 à 5 % tandis que ceux des autres sites sont légèrement bas. Toutefois, la matière organique des sols cibles est actuellement à des niveaux relativement faibles avec des teneurs presque égales à 2 %. Donc on peut dire que les sols des sites étudiés sont pauvres en matière organique.



**Figure 9.** Variation du taux de matière organique dans le sol de la région de Souk Ahras.

#### IV.1.3. La teneur en cuivre dans le sol

Les éléments traces dans le sol sont dérivés de ses matériaux parents (roche mère) et des apports anthropiques [119, 120]. Ainsi le cuivre et les autres éléments traces dans le sol peuvent être présents naturellement ou apportés par les êtres humains.

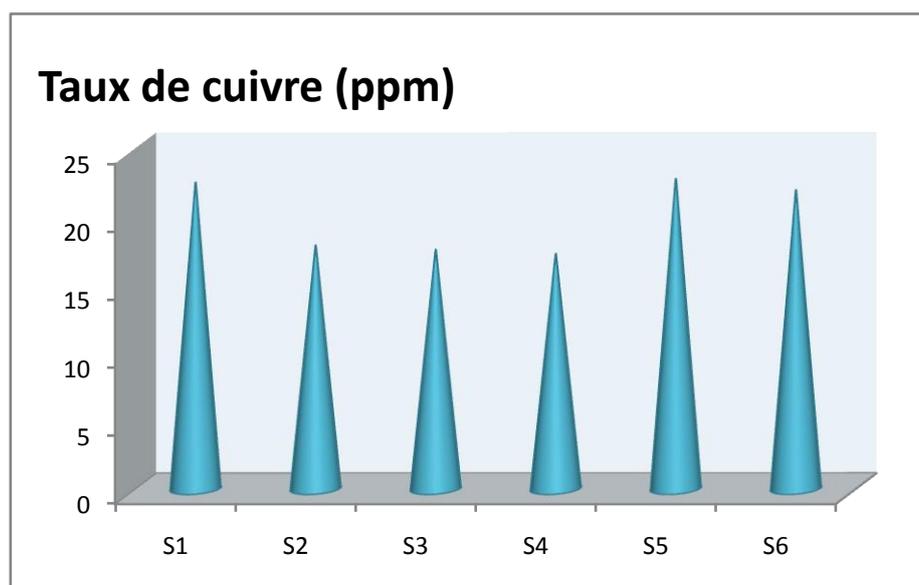
Le cuivre se trouve dans le sol sous forme de carbonate basique et de sulfure, il est énergiquement retenu par la matière organique. Ainsi, une grande partie de cuivre se trouve sous forme complexé à la matière organique du sol, ce qui conditionne sa disponibilité pour les végétaux [121].

Sur le Tableau sont représentées les teneurs en cuivre des sols des différentes zones d'études. Les valeurs obtenues sont comprises entre 17.23 et 22.74 ppm et que les sites 1,5 et 6 ont des teneurs plus élevés que les autres zones.

**Tableau 22.** Variations des teneurs en cuivre dans les sols.

Site de prélèvement	Culture	Taux de cuivre (ppm)
Sebti boumaaraf (S <sub>1</sub> )	céréale	22.5
Sebti boumaaraf (S <sub>2</sub> )	fouillage	17.9
Yousfi tayeb (S <sub>3</sub> )	céréale	17.5
Yousfi tayeb (S <sub>4</sub> )	fouillage	17.2
Ajaja (S <sub>5</sub> )	Culture maraichère	22.7
Richi (S <sub>6</sub> )	céréale	21.9

D'après la **Figure 10** on peut noter que les teneurs en cuivre des sols des différentes zones sont proches de la valeur moyenne rapportée par *He et al* et qui est de l'ordre de 20 ppm [122]. Par comparaison aux teneurs totales citées par *Perigaud* [123] qui varient entre 10 et 100 ppm, nos résultats sont compris dans cet intervalle. Cependant nos résultats sont inférieurs à la valeur fixée par l'organisation mondiale de la santé : 30 mg/ kg [124]. Ceci pourrait être dû à l'absence de minéraux riches en cet élément tel que les pyroxènes et/ou aux taux très faibles en matière organique.



**Figure 10.** Variation du taux de cuivre dans le sol de la région de Souk Ahras.

Le fait que les teneurs en cuivre dans les sols des sites 1, 5 et 6 sont supérieures à celles des autres zones pourrait être lié à l'élévation du taux de la matière organique dans les premières par rapport aux dernières. En effet le cuivre s'accumule dans les horizons supérieurs humifères [124], et il est retenu très énergiquement par la matière organique du sol [125].

#### IV.1.4. La teneur en zinc dans le sol

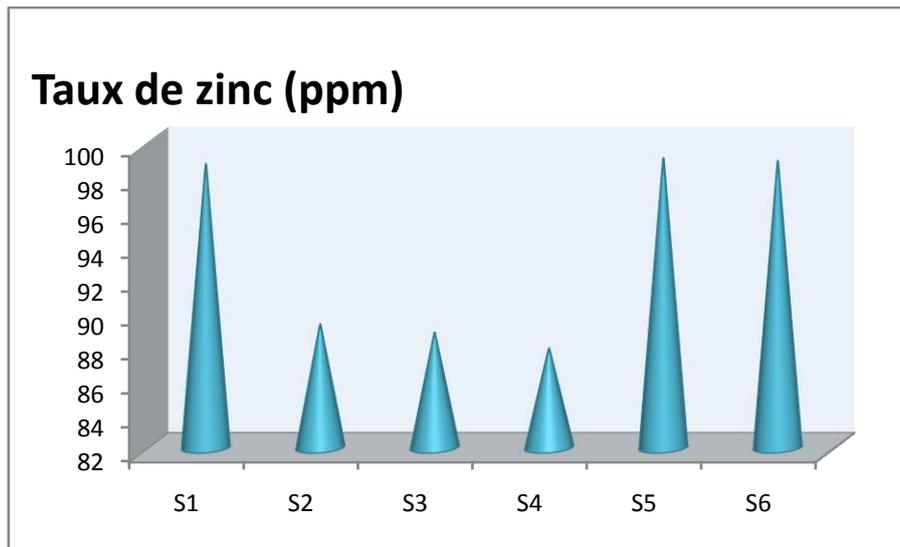
Le zinc est un oligo-élément essentiel à la vie des êtres vivants, il est important pour la croissance, le développement de l'os, la formation du collagène, la cicatrisation, la reproduction et le maintien de la santé de la peau [126]. Il intervient ainsi dans la plupart des métabolismes biologiques fondamentaux (synthèse et dégradation des glucides, lipides, protéines et acides nucléiques) par l'intermédiaire de plus de 300 enzymes.

Les teneurs totales en zinc des sols des zones d'étude sont représentées sur le **Tableau 23**. On constate que les valeurs sont comprises entre 87.8 et 99.0 ppm.

**Tableau 23.** Variations des teneurs en zinc dans les sols.

Site de prélèvement	Culture	Taux de zinc (ppm)
<b>Sebti boumaaraf (S<sub>1</sub>)</b>	céréale	98.7
<b>Sebti boumaaraf (S<sub>2</sub>)</b>	fourrage	89.3
<b>Yousfi tayeb (S<sub>3</sub>)</b>	céréale	88.8
<b>Yousfi tayeb (S<sub>4</sub>)</b>	fourrage	87.8
<b>Ajaja (S<sub>5</sub>)</b>	Culture maraichère	99.0
<b>Richi (S<sub>6</sub>)</b>	céréale	98.9

Par comparaison des valeurs obtenues dans les différents sites on trouve que celles du site 1,5 et 6 sont plus élevées que les autres (**Figure 11**). On peut dire que les résultats obtenus sont supérieurs à la valeur moyenne de 64 ppm rapportée par *Ablain* [127]. Cependant ils restent dans la fourchette des valeurs trouvées dans la littérature (10-300 ppm) [128, 129]. Ceci pourrait être lié à la présence des minerais riches en zinc.



**Figure 11.** Variation du taux de zinc dans le sol de la région de Souk Ahras.

Le zinc s'accumule également dans les horizons supérieurs des sols et ses teneurs augmentent avec la matière organique [124]. C'est ce qui explique d'ailleurs l'élévation des teneurs en zinc dans les sols des sites 1.5 et 6 qui ont un taux un peu plus élevé en matière organique par rapport à ceux des autres sites.

#### IV.1.5. La teneur en sélénium dans le sol

Étant donné que le sol est la principale source en sélénium pour la nutrition humaine et animale, cette étude a été menée afin de déterminer le taux et la disponibilité en sélénium dans le sol de la région de Souk Ahras située dans l'extrême est algérien et connue pour sa vocation agricole.

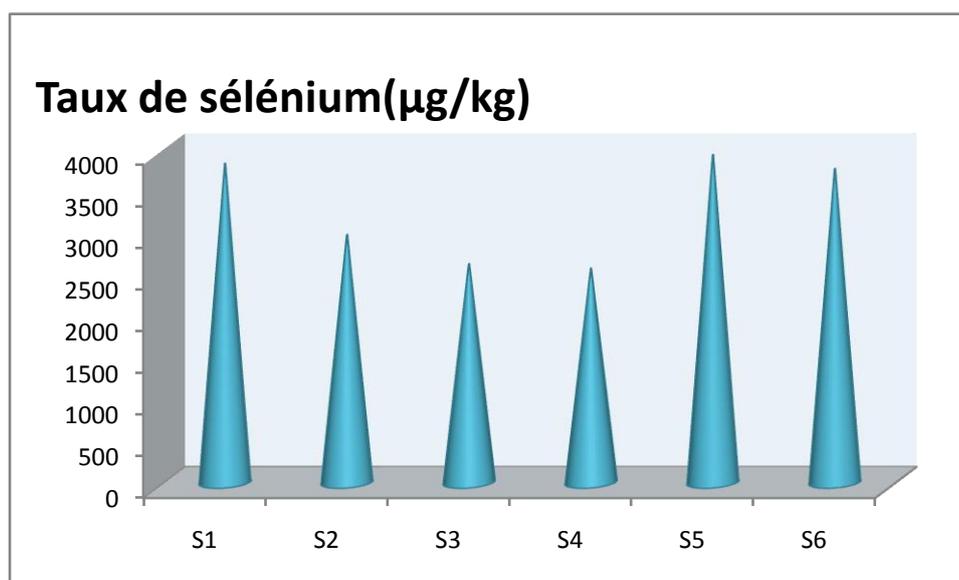
Les teneurs en sélénium dans les sols d'étude sont regroupés sur le **Tableau 24**. Par comparaison de valeurs représentées sur la **figure 12** on trouve que celles du site 1,5 et 6 sont plus élevées que les autres.

On note aussi que le taux de sélénium le plus faible (2.57 mg/kg) a été enregistré au niveau de la ferme Yousfi Tayeb (S<sub>4</sub>) alors que le plus haut (3.93 mg/kg) dans la ferme Ajaja (S<sub>5</sub>). La teneur moyenne en sélénium des six sites étudiés est de 3.2 mg/kg ; alors que la teneur moyenne mondiale en sélénium dans le sol est égale à 0.4 mg/kg [130-131].

**Tableau 24.** Variations des teneurs en sélénium dans les sols.

Site de prélèvement	Culture	Taux de sélénium(mg/kg)
Sebti boumaaraf (S <sub>1</sub> )	céréale	3.83
Sebti boumaaraf (S <sub>2</sub> )	fourrage	2.97
Yousfi tayeb (S <sub>3</sub> )	céréale	2.62
Yousfi tayeb (S <sub>4</sub> )	fourrage	2.57
Ajaja (S <sub>5</sub> )	Culture maraichère	3.93
Richi (S <sub>6</sub> )	céréale	3.76

Les teneurs relevées dans les sols de Souk Ahras sont supérieures à celles des sols d'Ecosse 0.25 mg/kg [132, 133], de Russie (0.25 mg/kg) [134], de Taiwan (0.53 mg/kg) [135], du Liban [136], d'Inde [137], de Scotland (< 0.6 mg/kg) [138], d'Angleterre (< 1mg/kg) [139] et d'Espagne [140]. Toutefois nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Beladel [141] dans différentes régions d'Algérie mais inférieurs à ceux de la Chine [142] et du Japon [143].



**Figure 12.** Taux de sélénium dans le sol dans le sol de la région de Souk Ahras.

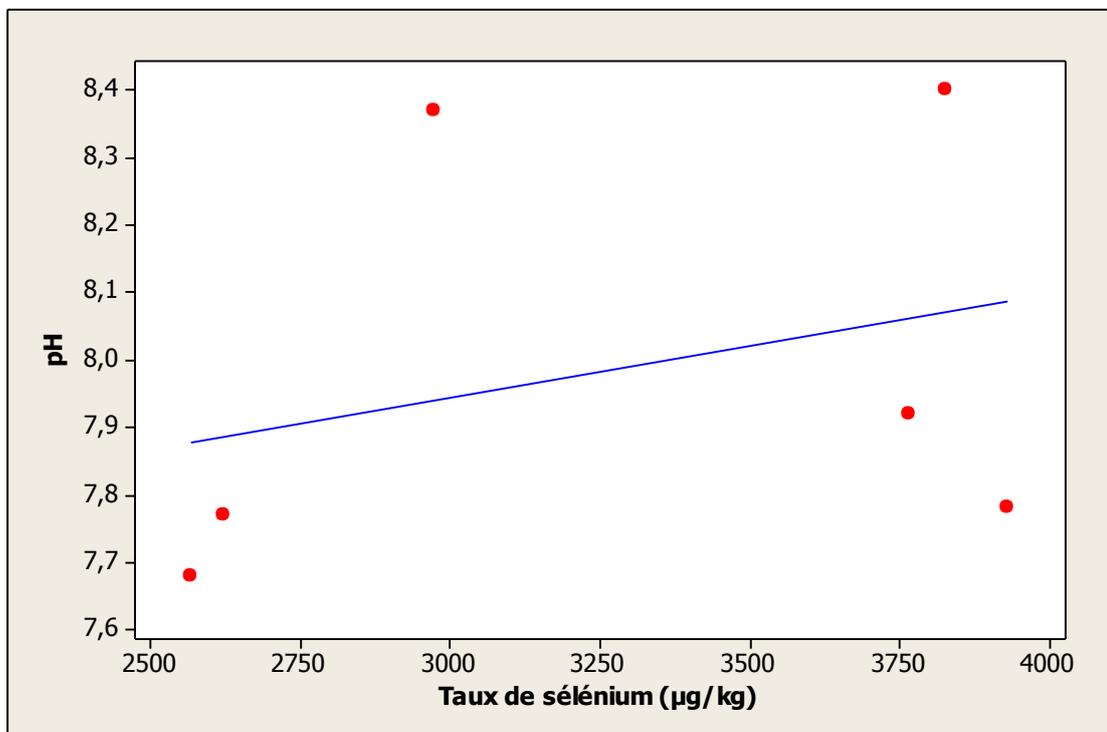
Tan a défini le statut en sélénium dans les sols tel que: déficient si le taux est inférieur à 0.125 mg/kg; moyen à élever entre 0.175 à 3 mg / kg et excessif au-delà [144, 145]. Par conséquent, et en se référant à nos résultats on peut dire que les niveaux de sélénium dans les sols de cette région d'Algérie sont élevés, sans échantillon de sol ayant une concentration faible ou excessif (toxique) pour les animaux et / ou la santé humaine [146, 129]. Ces taux peu élevés

pourraient être dûs à la nature de la roche-mère et à l'utilisation des engrais phosphatés ; surtout que les agriculteurs de cette région utilise régulièrement les engrais azotés et phosphatés.

#### IV.1.6. Analyses statistiques

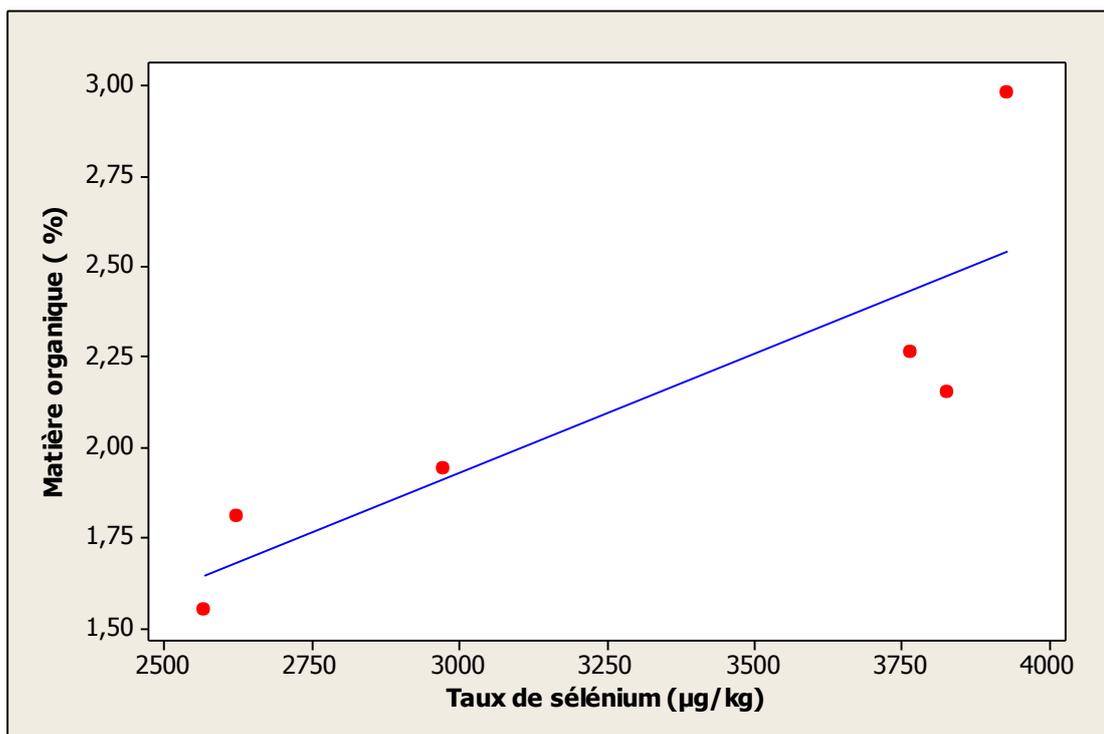
L'analyse de corrélation est un outil utile pour analyser les similitudes entre les paires de données, et est largement utilisé dans la base des éléments en traces analysés (Dudka et al, Chen et al, Gil et al, parmi plusieurs autres auteurs). Les résultats de corrélation de l'analyse statistique sont présentés sur les figures suivantes (**Figures 13-16**).

L'étude de la relation entre le pH et le taux du sélénium dans le sol révèle qu'il n'existe aucune corrélation significative ( $p = 0.561$  et  $r = 0.302$ ). Notre résultat est similaire à celui obtenu par Tume et al [147], qui a indiqué qu'un tel résultat pourrait être dû à une très large gamme de pH.



**Figure 13.** Corrélation entre le pH et le taux de sélénium dans le sol.

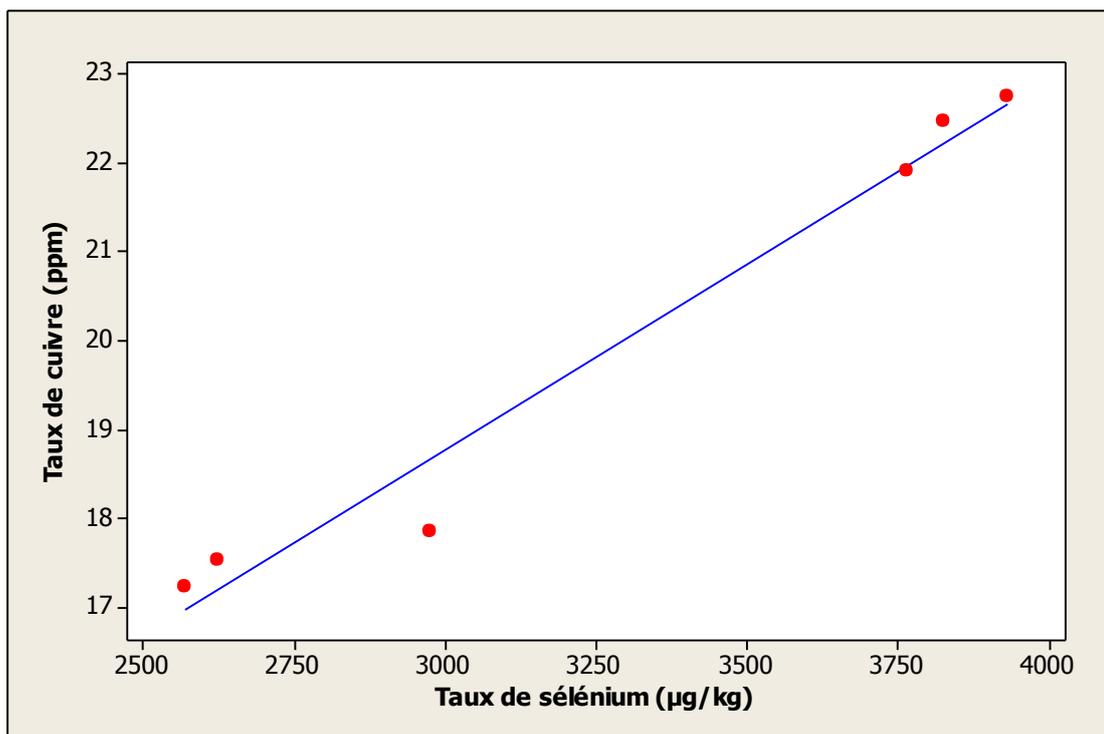
Cependant, il existe une corrélation positive et significative entre le taux de matière organique (%) et le taux de sélénium ( $\mu\text{g/kg}$ ) ( $p = 0.035$  ;  $r = 0.842$ ). Nos résultats sont aussi en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs tels que Naftzet Rice; Kabata- Pendias et Chen et al [148-150]



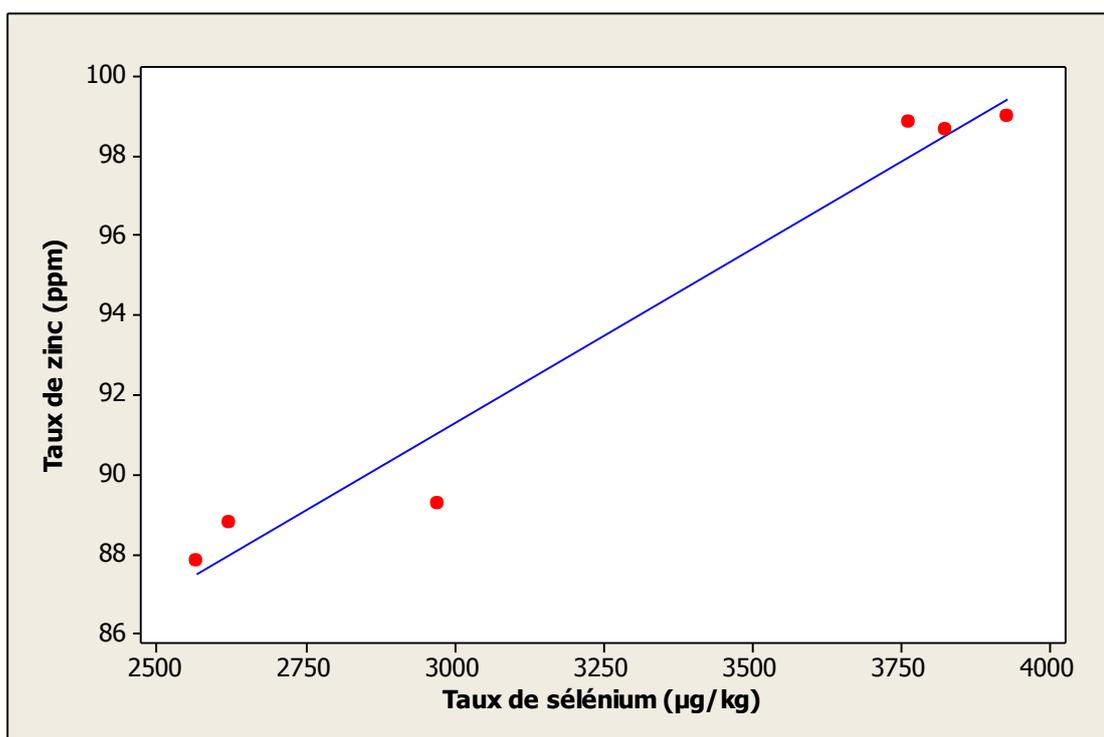
**Figure 14.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en matière organique dans le sol.

Aussi, nous avons constaté qu'il existe une corrélation positive et très hautement significative entre la teneur en sélénium et le taux de cuivre ( $p = 0.000$  ;  $r = 0.987$ ) ; et de zinc ( $p = 0.000$  ;  $r = 0.984$ ) (**figure 14 et 15**). Nos résultats sont accords avec ceux d'autres auteurs tels que Reglero et al [151].

Morera et al, Gil et al, Rodríguez et al et Tume et al ont démontré l'affinité de la matière organique pour le sélénium et d'autres différents métaux lourds tels que le zinc et le cuivre. Ceci est probablement due à la stabilisation des métaux et des métalloïdes par des substances humiques dont l'effet réduit la possibilité d'être libéré pour d'autres compartiments de l'environnement [147], [152-155].



**Figure 15.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en cuivre dans le sol.



**Figure 16.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en zinc dans le sol.

## Conclusion

Les résultats de cette partie nous permis de conclure que :

- Les sols de la région cible ne présentent pas un taux élevé en sélénium malgré la pauvreté des sols en matière organique.
- Le taux de sélénium est plus important dans les sols à caractère alcalin.
- Il existe une affinité de la matière organique pour le sélénium et d'autres différents métaux lourds tels que le zinc et le cuivre.
- Il existe une corrélation positive et très hautement significative entre le sélénium et les autres oligoéléments tels que le zinc et le cuivre.

Toute fois ceci ne nous permis pas de se prononcer sue l'état de carence ou d'excès des plantes, des animaux et de la population de la région d'étude.

## IV.2. Les aliments

Les apports alimentaires en sélénium varient considérablement selon l'origine des aliments et les habitudes alimentaires [156], la meilleure méthode pour une estimation la plus précise possible de l'apport alimentaire moyen en sélénium commence par l'analyse des différentes classes alimentaires.

Les résultats expérimentaux des teneurs moyennes en sélénium dans les différentes catégories d'aliments collectés dans la région de Souk Ahras sont représentés sur les tableaux [25 – 30].

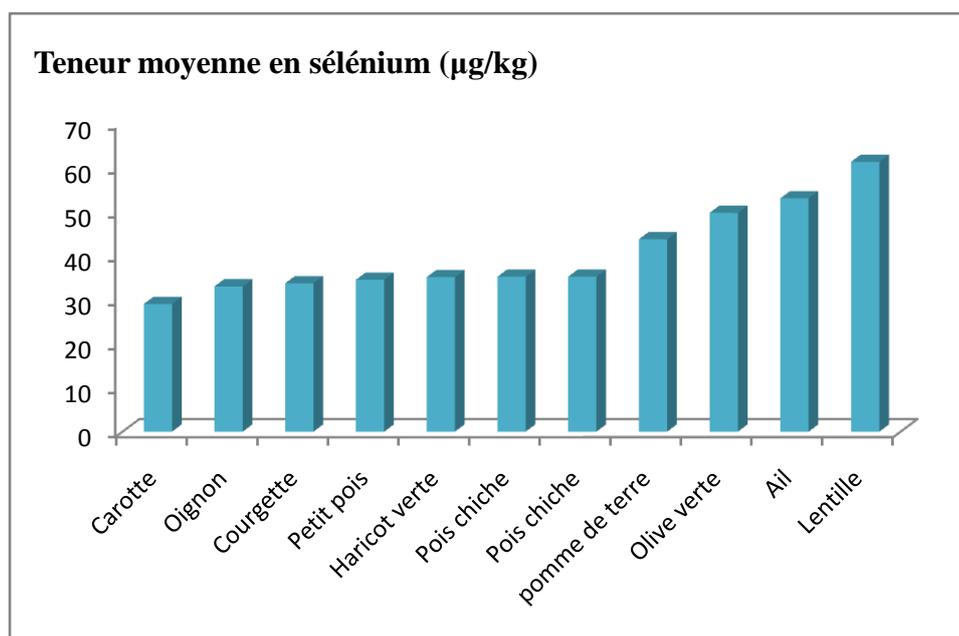
### IV.2.1. Teneur moyenne en sélénium dans les légumes

Au vu des résultats, on note que le taux moyen de sélénium dans les légumes collectés dans la région de Souk Ahras est de  $40.81\mu\text{g}/\text{kg}$ . Il varie de 29 à  $61.3\mu\text{g}/\text{kg}$ , la teneur la plus élevée  $61.3\mu\text{g}/\text{kg}$  est notée dans les lentilles alors que la plus faible  $29\mu\text{g}/\text{kg}$  est obtenue dans les carottes.

**Tableau 25.** Teneur moyenne en sélénium dans les Légumes collectés dans la région cible.

Légumes	Teneur moyenne en sélénium ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Oignon	$33 \pm 2$
Ail	$53 \pm 1$
Pomme de terre	$43.7 \pm 1.1$
Carotte	$29 \pm 1$
Courgette	$33.7 \pm 1$
Petit pois	$34.5 \pm 1$
Pois chiche	$35.2 \pm 1.3$
Olive verte	$49.7 \pm 1.2$
Haricot vert	$35 \pm 1$
Lentille	$61.3 \pm 0.6$

Au vu de la **figure 17** on note que la teneur moyenne en sélénium dans les légumes varie en ordre croissant comme suit: carotte, oignon, courgette, petits pois, haricot vert, pois chiche, pomme de terre, olive verte, ail et lentille.



**Figure 17.** Variation de teneur en sélénium dans les légumes de la région de souk Ahras.

#### IV.2.2. Teneur moyenne en sélénium dans les fruits

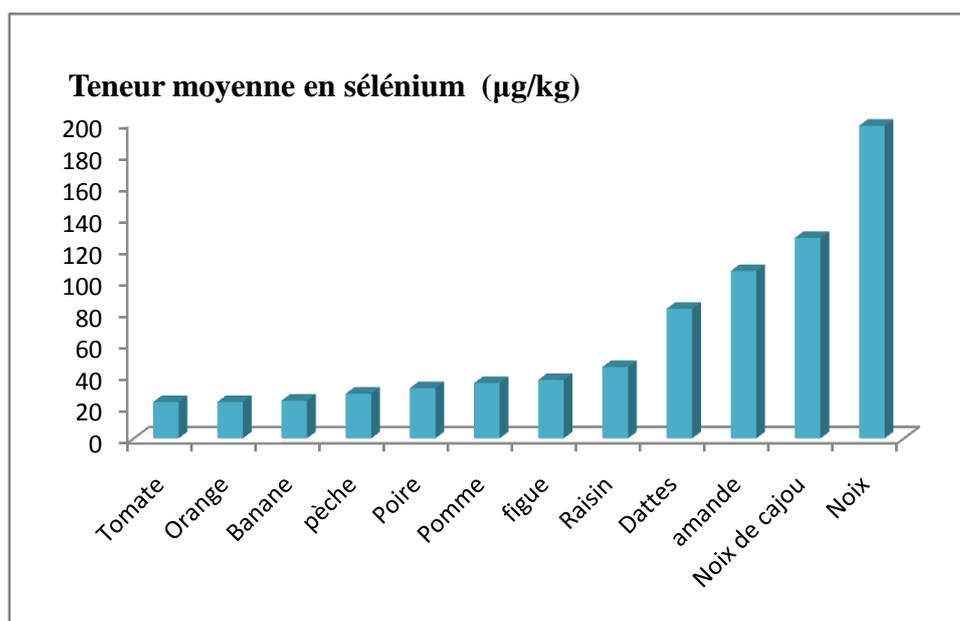
Alors que pour la catégorie des fruits et fruits secs on note que la moyenne du taux de sélénium est de 63,35 µg/kg. Le taux le plus faible (23 µg/kg) est noté dans la tomate et l'orange alors que le plus haut (198 µg/kg) est noté dans les noix (**Tableau 26**).

**Tableau 26.** Teneur en sélénium dans les fruits collectés.

Fruits	Teneurs moyenne en sélénium (µg/kg)
Tomate	23 ± 1
Orange	23 ± 1
Banane	23.9 ± 0.9
Pomme	35 ± 0.6
Raisin	45.2 ± 0.8
pèche	28.3 ± 0.6
Poire	31.8 ± 1.2
figue	37 ± 1
Dattes	82.1 ± 0.6
Noix	198 ± 0.9

<b>Noix de cajou</b>	127 ± 1
<b>amande</b>	106 ± 06

Au vu de la **figure 18** on note que la teneur moyenne en sélénium dans les fruits varie en ordre croissant comme suit : tomate, orange, banane, pêche, poire, pomme, figue, raisin, dattes, amande, noix de cajou, noix.



**Figure 18.** Variation de la teneur en sélénium dans les fruits de la région de Souk Ahras.

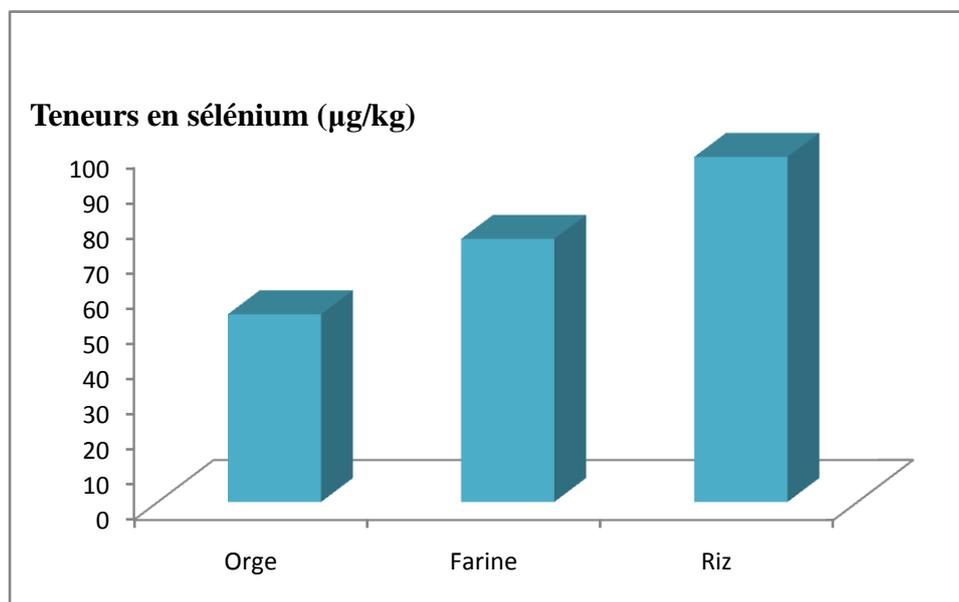
#### IV.2.3. Teneur moyenne en sélénium dans les céréales

En ce qui concerne la catégorie des céréales on note que la moyenne du taux de sélénium est de 72.32 µg/kg. Le taux le plus élevé est noté dans le riz (98 µg/kg) alors que le plus faible est obtenu dans l'orge (53.3 µg/kg) (**Tableau 27**).

**Tableau 27.** Teneur en sélénium dans les céréales collectées dans la région cible.

Céréales	Teneurs moyenne en sélénium (µg/kg)
<b>Blé</b>	63.3 ± 1.5
<b>Orge</b>	53.3 ± 1.5
<b>Farine</b>	74.7 ± 1.1
<b>Riz</b>	98 ± 0.9

Au vu de la **Figure 19** on remarque que la moyenne du taux de sélénium dans la catégorie des céréales décroît dans l'ordre suivant : riz, farine, blé et orge (le riz n'est pas cultivé à Souk Ahras)



**Figure 19.** Variation e la teneur en sélénium dans les céréales de la région de Souk Ahras.

#### IV.2.4. Teneur moyenne en sélénium dans les viandes et les volailles

D'après les résultats représentés sur le tableau suivant on constate que la valeur moyenne en sélénium dans les viandes est de 236.2 µg/kg alors que dans les volailles elle est de 366.8 µg/kg. La teneur la plus élevée est notée dans le bœuf pour la viande et dans la dinde pour les volailles.

**Tableau 28.** Teneur en sélénium dans les viandes collectées dans la région cible.

Catégorie	Animal	Teneurs moyenne en sélénium (µg/kg)
<b>Viande</b>	Bœuf	293 ± 1
	Agneau	179.3 ± 0.6
<b>Volaille</b>	Poulet	352.7 ± 1.5
	Dinde	381 ± 1.5

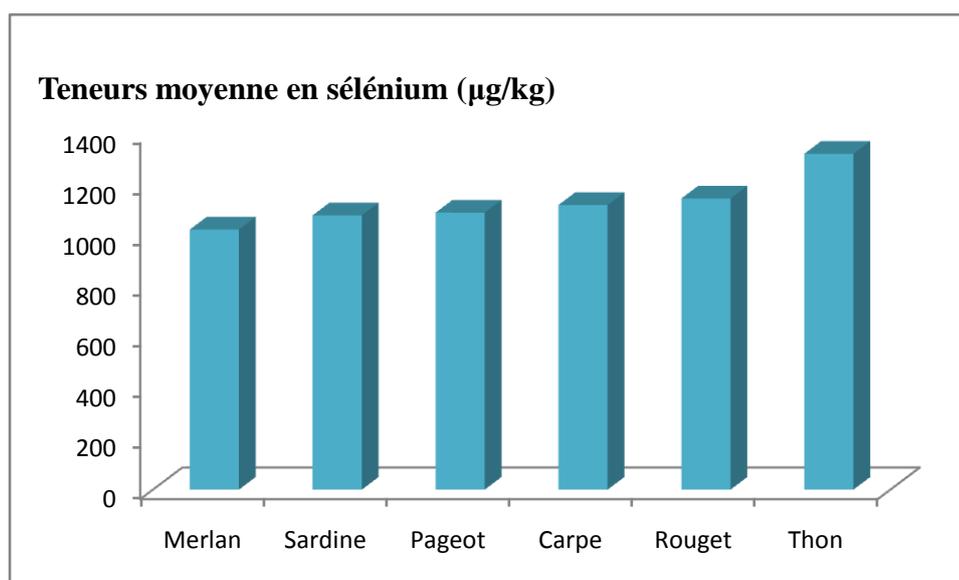
#### IV.2.5. Teneur moyenne en sélénium dans les poissons

En ce qui concerne les poissons la moyenne du taux en sélénium est de 1130 µg/kg. Le taux le plus élevé a été enregistré dans le thon ; alors que le taux le plus faible dans le merlan (**Tableau 29**).

**Tableau 29.** Teneur en sélénium dans les poissons.

Poissons	Teneurs moyenne en sélénium ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
<b>Sardine</b>	$1079.5 \pm 0.6$
<b>Thon</b>	$1321.6 \pm 2.1$
<b>Merlan</b>	$1023.4 \pm 0.7$
<b>Rouget</b>	$1145.8 \pm 0.9$
<b>Pageot</b>	$1090.1 \pm 1.1$
<b>Carpe</b>	$1120.2 \pm 0.9$

La teneur moyenne en sélénium dans les poissons varie en ordre décroissant comme suit: le thon, le rouget, la carpe, le pageot, la sardine et le merlan. La teneur la plus élevée est obtenue dans le thon (**Figure 20**).



**Figure 20.** Variation de la teneur moyenne en sélénium dans les poissons.

#### **IV.2.6. Teneur moyenne en sélénium dans différents produits alimentaire**

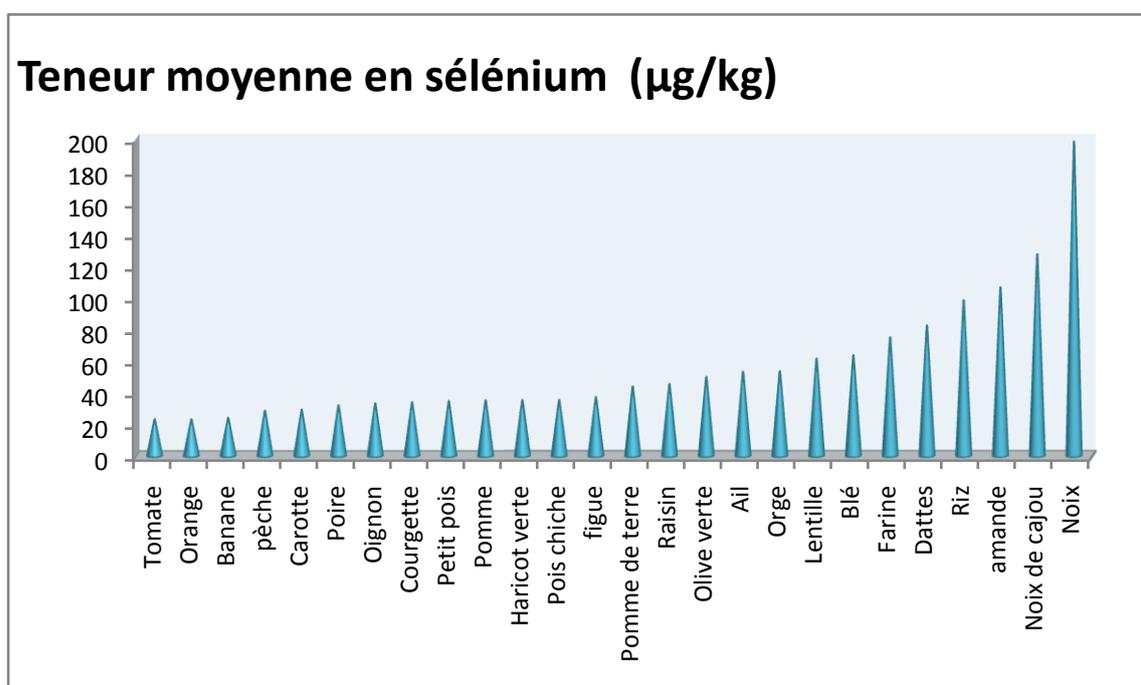
Quant à la teneur moyenne en sélénium du café ( $64 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) elle est voisine de celle des lentilles ( $61.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), le taux en sélénium pour le reste des produits est représenté sur le **Tableau 30**. D'après ce dernier on remarque que la concentration en sélénium varie en ordre croissant comme suit : lait de vache, œuf et miel.

**Tableau 30.** Teneur moyenne en sélénium.

Aliment	Teneur moyenne en sélénium ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
<b>Café</b>	$64 \pm 1.2$
<b>Lait de vache</b>	$73.4 \pm 1.6$
<b>Œuf</b>	$282.4 \pm 1.6$
<b>Miel</b>	$344.3 \pm 0.9$

### Discussion

Les plantes varient considérablement dans leur teneur en sélénium même si elles sont cultivées dans la même région. Les résultats d'analyses (**Figure 21**) montrent que la moyenne de la concentration en sélénium peut être arrangé dans l'ordre croissant suivant :Tomate < Orange< Banane< Pêche< Carotte< Poire< Oignon<Courgette< Petits pois< Pomme< Haricot vert< Pois chiche< Figue< Pomme de terre< Raisin< Olive vert< Ail< Orge< Lentille< Blé< Farine<Datte< Riz< Amande< Noix. La variation de la teneur en sélénium dans les plantes (céréales, légumes ou fruits) est probablement due au mécanisme d'absorption et à la transformation de cet élément qui diffère d'une plante à une autre [157, 158].



**Figure 21.** Variation de la teneur moyenne en sélénium dans les végétaux.

Au vu des résultats on peut noter que les teneurs en sélénium de la présente étude sont proches de ceux obtenus en Arabie saoudite [159] et en Korè [160] alors qu'ils sont inférieurs à ceux de la chine [161] (**Tableau 31**).

**Tableau 31.** Teneur en sélénium dans les aliments dans différents pays.

Catégorie	Teneur en Se présente étude ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Teneur en Se en Arabie Saoudite ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Teneur en Se en Korè ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Teneur en Se en Chine ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
<b>Légume</b>	33 – 61.3	1 - 67	6 - 52	1.50 - 3.2
<b>Fruit</b>	23 – 84.1	1 - 67	3 - 28	0.6 – 2.9
<b>Céréale</b>	53.3 - 98	43 - 165	43 - 216	14.5 - 34
<b>Viande</b>	179.3 – 38.1	216 - 658	169 - 324	89 – 111.7
<b>Poisson</b>	1023.4 – 1321.6	618.0	448 - 788	126.6
<b>Œufs</b>	282.4	226.0	267	151.7

On remarque aussi que les aliments d'origine animale, telles que les poissons, les viandes et les œufs ont des teneurs élevées en sélénium et ceci a été reporté par Sirichakwal [157]. Cependant, les légumes et les fruits contiennent des taux très faibles en cet élément. Ceci peut être expliqué par la proportion élevée en eau et la faible fraction des protéines dans les végétaux et que le sélénium n'est pas un élément de croissance pour les plantes tel qu'il est pour les animaux [162].

On constate, que la concentration en sélénium dans le blé de la région d'étude ( $63.3 \pm 1.5 \mu\text{g} / \text{kg}$ ) est proche à celle de Khemis ( $60 \pm 8 \mu\text{g} / \text{kg}$ ) [141], mais supérieur à celles obtenus à Tiaret ( $21 \pm 8 \mu\text{g} / \text{kg}$ ), Saïda ( $28 \pm 9 \mu\text{g} / \text{kg}$ ), Guelma ( $28 \pm 7 \mu\text{g} / \text{kg}$ ), Sétif ( $34 \pm 8 \mu\text{g} / \text{kg}$ ) et Oum El Bouaghi ( $55 \pm 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) et inférieur à celle de Khroub ( $153 \pm 49 \mu\text{g} / \text{kg}$ ). Le taux de sélénium dans les aliments tel que le blé varient en fonction de la teneur en sélénium dans le sol ou la plante a été cultivé [163]. Les saisons, le climat et la géochimie peuvent également influencer la teneur en sélénium dans les plantes [164-167].

Le taux de sélénium dans le blé varie aussi d'un pays à un autre. Les taux vont de  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  [168] à l'ouest d'Australie à  $30000 \mu\text{g}/\text{kg}$  dans les régions sélénifères du Dakota. Alors qu'en Angarie la concentration en sélénium dans le blé varie de 5 à  $235 \mu\text{g}/\text{kg}$  [169]. Les états Unis et le Canada possèdent des taux relativement élevés allant de 200 à  $600 \mu\text{g}/\text{kg}$  [67]. Cependant les pays de l'est européen et la New Zélande ont généralement des taux très faibles avec une moyenne de  $28 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Alors que le taux dans les céréales de la région déficitaire en Chine (région de la

maladie de Keshan) varie de 3 à 7 µg/kg [170]. De ce fait on peut dire que la teneur en sélénium dans les aliments varie d'un pays à un autre et d'une région à une autre au sein du même pays.

En ce qui concerne les poissons, on constate que les valeurs obtenues sont nettement supérieures à ceux reportés par d'autres auteurs en Arabie Saoudite, Korè, Chine, Grèce et Argentine [148-150 ], [159 - 161] et [171, 172]. Alors qu'ils sont proches de ceux reportés par Tahat et al [173] en Algérie.

On Note aussi que les poissons gras telles que : la sardine, le thon, le rouget et la carpe (taux de graisse > 5 %) sont plus riches en sélénium que les poissons maigres tel que le merlan (taux de graisse < 1 %). Donc les aliments riches en protéines et en matière grasse sont les aliments qui contiennent les taux les plus importants en sélénium. Cependant, bien que les taux de sélénium dans les poissons sont élevés, les poissons peuvent être dans certains cas une mauvaise source disponible en sélénium, vue sa teneur élevée en mercure (Hg) et d'autres métaux lourds, qui se lient au sélénium formant ainsi des complexes inorganiques insolubles et non assimilable [174].

## Conclusion

Les résultats du dosage du sélénium dans les aliments nous permettent de conclure que :

- la teneur en sélénium dans les aliments varie d'un pays à un autre et d'une région à une autre au sein du même pays.
- Les aliments d'origine animale sont plus riches en sélénium que les aliments d'origine végétale.
- Les poissons gras sont plus riches en cet oligoélément que les poissons maigres.
- Les aliments de la région ne sont pas riches en sélénium malgré le taux élevé en cet élément dans les sols.
- La variation de la teneur en sélénium dans les aliments dépend de forme assimilable, du mécanisme d'absorption et de la transformation de cet élément qui diffère d'une plante à une autre.

### IV.3. Eau de boisson

Une eau est dite potable quand elle satisfait à un certain nombre de caractéristiques la rendant propre à la consommation humaine. Pour être considérée comme potable, l'eau doit répondre à différents critères de qualités définis par le ministère de la santé. Le non-respect d'un de ces paramètres peut être le signe d'une eau impropre à la consommation. Sur les **tableaux 32 et 33** sont décrit les normes algériennes des eaux destinées à la consommation humaine (Norme algérienne de potabilité NA 6360-1992 des eaux destinées à la consommation humaine).

**Tableau 32.** Norme des paramètres physicochimiques.

Paramètre	Unité	VG	Norme algérienne
pH		6.5-8.5	NA751
Conductivité	µS/cm à 20°C	2800	NA749
Calcium	mg/L	200	NA 1655
Magnésium	mg/L	150	NA 752 et NA 1655
Sulfates	mg/L	400	NA 6361
Chlorures	mg/L	500	NA 6362
Nitrates	mg/L	50	NA 1656
Phosphate	mg/L	0.5	NA 2364
Oxydabilité (KMnO <sub>4</sub> )	mg/L	5	NA 2064

VG : Valeur guide

**Tableau 33.** Norme algérienne des éléments toxiques ou indésirables dans l'eau de boisson.

éléments	Unité	VG	Norme
Fer	mg/L	0.3	NA 2422
Sélénium	mg/L	0.01	NA6364

L'objet de cette partie de notre étude est d'étudier les caractéristiques physicochimiques des eaux de sources et de robinet destinées à la population de la région de Souk Ahras. Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés sur le tableau suivant.

E<sub>1</sub> : Source Gurab; E<sub>2</sub> : Source Ain Ben Daoud ;

**E<sub>3</sub>**: Source Ain Senour ; **E<sub>4</sub>** : Source Harrireche ;

**E<sub>5</sub>** : Eau de robinet.

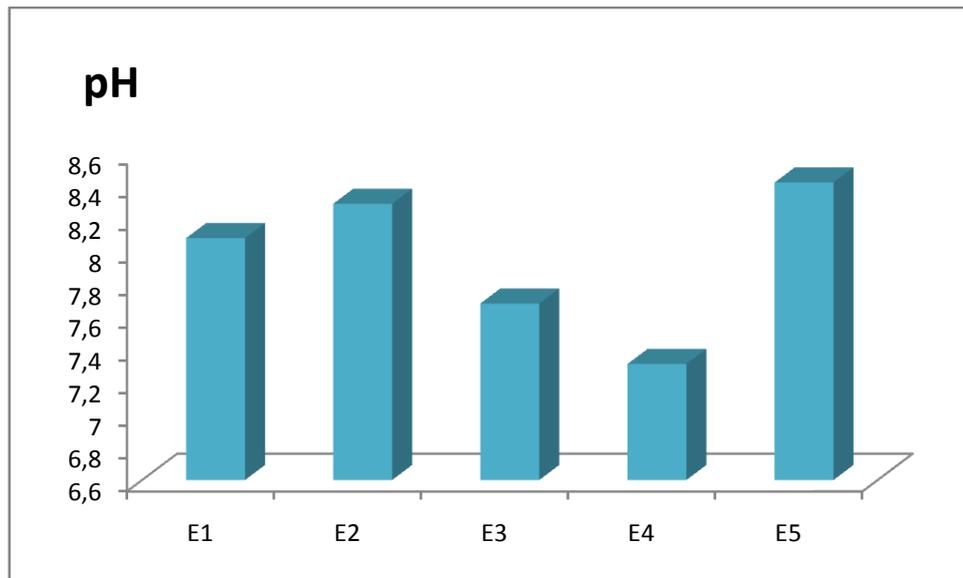
**Tableau34.** Variation spatiales des paramètres physicochimiques des eaux de sources et eau de robinet.

Eau de source	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>
pH	8.08	8.29	7.68	7.31	8.42
Taux de matière organique (%)	1.26	3.36	0.84	1.68	1.92
Concentration des ions chlorures (mg/l)	38.72	19.36	64.54	125.09	88.75
Concentration des ions sulfates (mg/l)	63.12	73.53	160.46	237.82	113.99
Concentration des ions nitrates (mg/l)	4.8	1.76	1.14	3.31	4.45
Concentration des ions phosphates (mg/l)	0.62	0.05	0.09	0.05	0.72
Concentration en magnésium (mg/l)	6.34	8.78	7.32	46.84	23.34
Concentration en calcium (mg/l)	74.33	64.64	50.09	113.12	96.06
Concentration en fer (mg/l)	0.02	0.09	0.01	0.04	0.01

#### IV.3.1. Le pH d'eau de source

C'est un paramètre qui conditionne un grand nombre d'équilibres physico-chimiques, et dépend de facteurs multiples, dont la température et l'origine de l'eau. Il représente une indication importante en ce qui concerne l'agressivité de l'eau (aptitude à dissoudre le calcaire). Un pH faible (acide) augmente le risque de présence des métaux sous forme ionique, plus toxique.

Les valeurs du potentiel hydrogène se situent entre 6 et 8.5 dans les eaux naturelles [175]. Au sein de la série des eaux de sources étudiées, il n'y a pas de variations notables, toutes les eaux étaient basiques, avec un pH compris entre 7.31 et 8.42 (**Figure 22**).

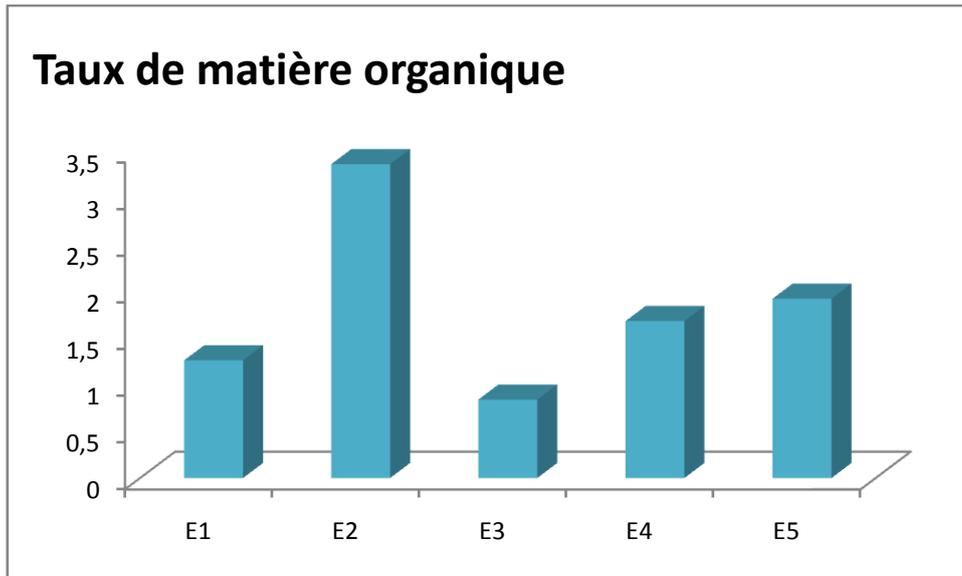


**Figure 22.** Variation spatiale du pH dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

<b>E<sub>1</sub></b> : Source Ain Gurab
<b>E<sub>2</sub></b> : Source Ben Daoued
<b>E<sub>3</sub></b> : Source Ain Senour
<b>E<sub>4</sub></b> : Source Harrireche
<b>E<sub>5</sub></b> : Eau de robinet

#### IV.3.2. Indice de permanganate (IP) dans l'eau de source

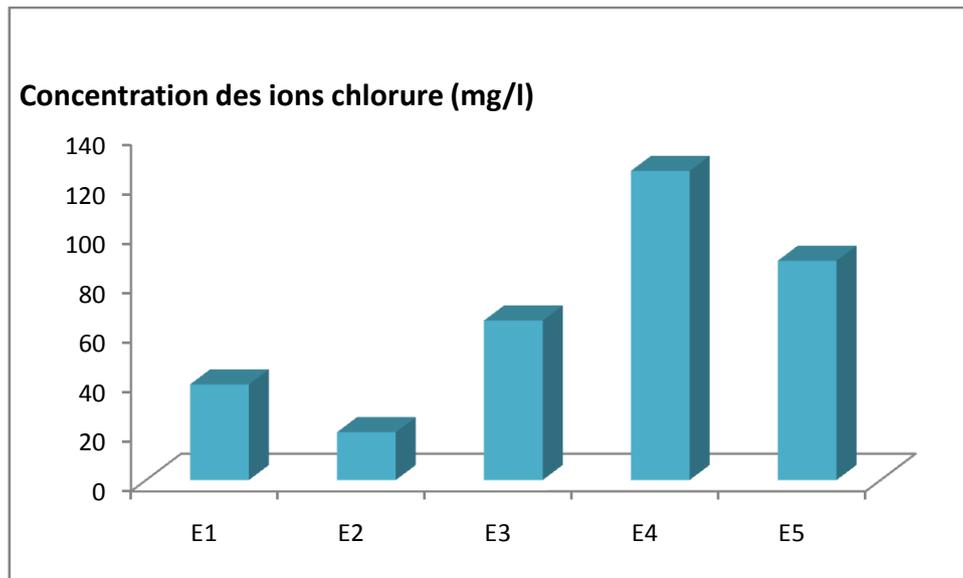
Les eaux de boisson de la région d'étude présentent des indices de permanganate allant de 0.84 à 3.36 mg d'O<sub>2</sub>/l (**Figure 23**). Ces valeurs sont inférieures à la concentration admissible pour les eaux de consommation qui est de 5 mg d'O<sub>2</sub>/L. Donc on peut conclure que ces eaux ne sont pas chargées en matière organique dissoute et ne présentent pas de pollution organique qui a des effets néfastes sur la santé humaine.



**Figure 23.** Variation spatiale de la teneur en matière organique dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.3. La teneur en chlorures dans l'eau de source

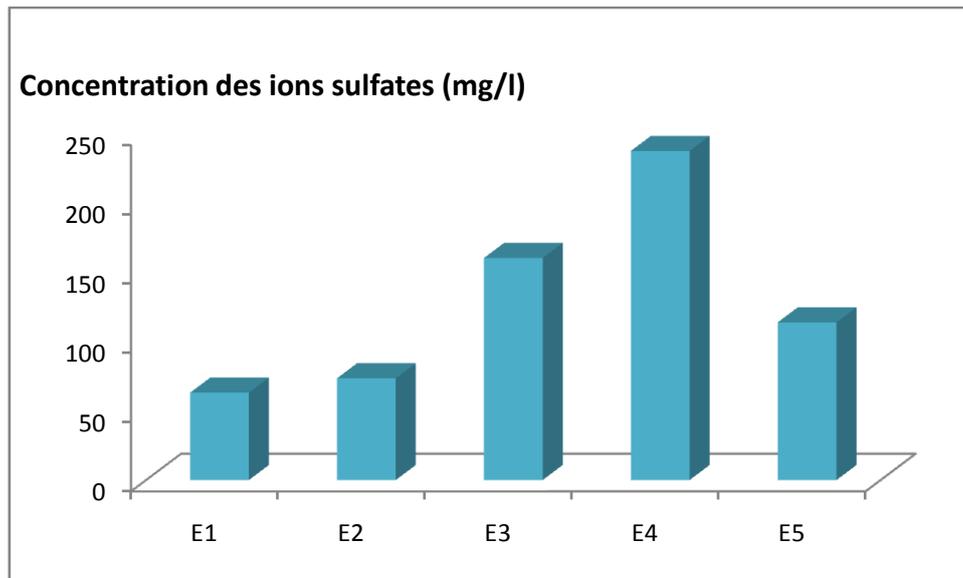
D'après les résultats obtenus (Tableau U), on constate que les concentrations en chlorures varient de 38.72 à 125.09 mg/l (**Figure 24**). Au niveau de la région d'étude, les teneurs en chlorures sont inférieures à la norme algérienne fixée à 500 mg/l relative à la potabilité des eaux. De ce fait, la qualité des eaux au niveau de la région ne présentent pas de risque de pollution en ions chlorure.



**Figure 24.** Variation spatiale des ions chlorures dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.3. La concentration des ions sulfate dans l'eau de source

L'ion sulfate est l'un des anions les moins toxiques, toutefois des concentrations élevées peuvent entraîner une déshydratation et une inflammation gastro-intestinale [164]. Les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) proviennent généralement des ruissellements ou des infiltrations dans les terrains. Ils résultent également de l'activité de certaines bactéries (chlorothiobactéries). Cette activité peut oxyder l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) toxique en sulfate [176]. D'après les résultats des échantillons analysés (**Figure 25**), les teneurs enregistrées restent inférieures à la valeur guide (VG = 400 mg/l) de la norme Algérienne relative à la qualité des eaux destinées à la production d'eau potable pour l'ensemble des sources étudiées.

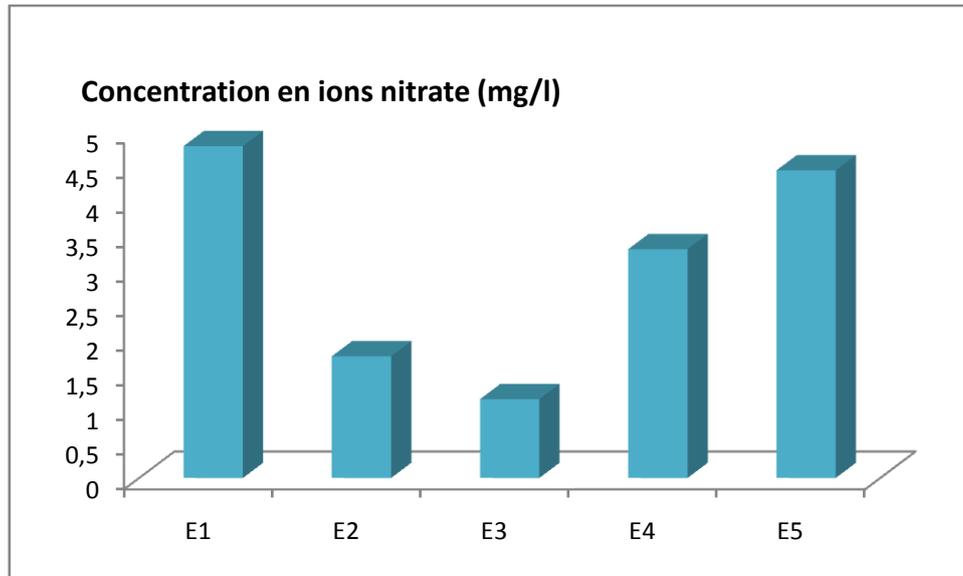


**Figure 25.** Variation spatiale des ions sulfates dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.5. La teneur en ions nitrate dans l'eau de source

Les nitrates sont présents dans l'eau par lessivage des produits azotés dans le sol, par décomposition des matières organiques, des engrais de synthèse ou naturels. Dans le domaine aquatique, l'azote existe sous forme moléculaire ( $N_2$ ) ou ionisée : Nitrates ( $NO_3^-$ ), Nitrites ( $NO_2^-$ ) et ammonium ( $NH_4^+$ ) ainsi que sous forme dissoute ou particulaire (protéine, acides aminés, urée ; etc..). Ces différentes formes d'azote sont en perpétuelle évolution. Elles passent de l'une à l'autre par des processus physico-chimiques et surtout biochimiques. Les nitrates ne présentent qu'une des multiples formes d'azote présentes dans l'eau, tout en constituant en général, la forme la plus abondante de l'azote minéral [177].

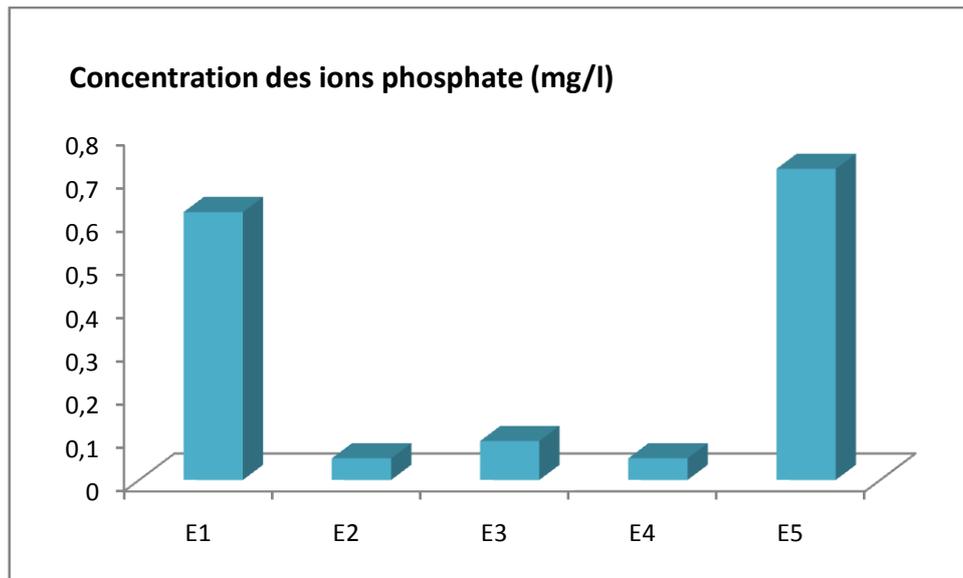
Au niveau de la région étudiée, les teneurs en nitrates varient de 1.14 à 4.80 mg/L (**Figure 26**), ces valeurs restent inférieures à la norme Algérienne (50 mg/l). De ce fait, les eaux étudiées ne sont pas sujettes à un risque de pollution par les nitrates.



**Figure 26.** Variation spatiale des ions nitrate dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.6. La concentration des orthophosphate dans l'eau de source

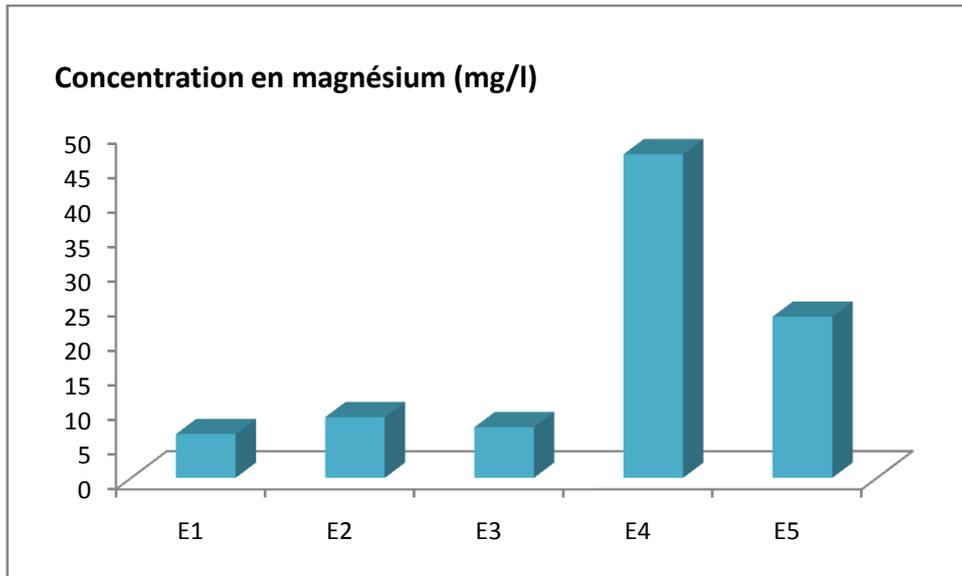
L'ensemble du compartiment aquatique participe aux divers processus qui gèrent le comportement du phosphore. Ce dernier est impliqué en particulier dans les équilibres qui prennent naissance à l'interface eau-sédiment. Le compartiment sédimentaire apparaît alors comme un piège ou comme une source de phosphate pour la colonne d'eau surnageant. Les teneurs en ions phosphate dans la région d'étude varient de 0.05 à 0.72 mg/l (**Figure 27**). Sur la base des résultats des analyses effectuées, les valeurs enregistrées au niveau des sources E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub> sont inférieures à la norme Algérienne (0.5 mg/l) relatives à la potabilité. Toutefois l'eau de source E<sub>1</sub> et l'eau de robinet présentent des taux supérieurs à la norme. En ce qui concerne la source E<sub>1</sub> cette teneur élevée est probablement due à la présence des élevages en amont de la source. Alors que le taux élevé, observé dans l'eau de robinet est un indicateur d'une charge excessive en cet élément dans les eaux du barrage de Ain Dalia qui alimente la population de la région de Souk Ahras [178].



**Figure 27.** Variation spatiale des ions phosphate dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.7. La teneur en ions Magnésium dans l'eau de source

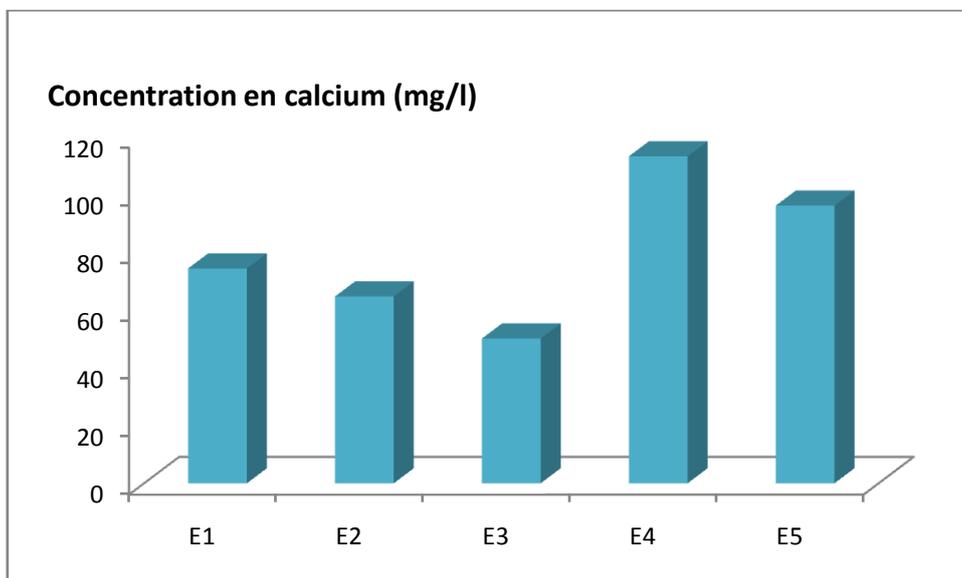
Le magnésium accompagne généralement le fer dans les roches. Cet élément se trouve dans les formations calcaires, marno-calcaire et dans les transformations du gypse. Le Magnésium est indispensable pour la croissance et une insuffisance en cet élément entraîne des troubles neuromusculaires et des manifestations cardiaques [179]. Selon les résultats des analyses effectuées durant la période d'étude, les teneurs en Magnésium sont globalement peu élevées, variant de 6.34 à 46.84 mg/l (**Figure 28**), elles sont en dessous de la norme Algérienne relative à l'eau potable (150 mg/l). Les eaux analysées durant cette étude sont donc admissibles à la consommation.



**Figure 28.** Variation spatiale du Magnésium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.8. La concentration en Calcium dans l'eau de source

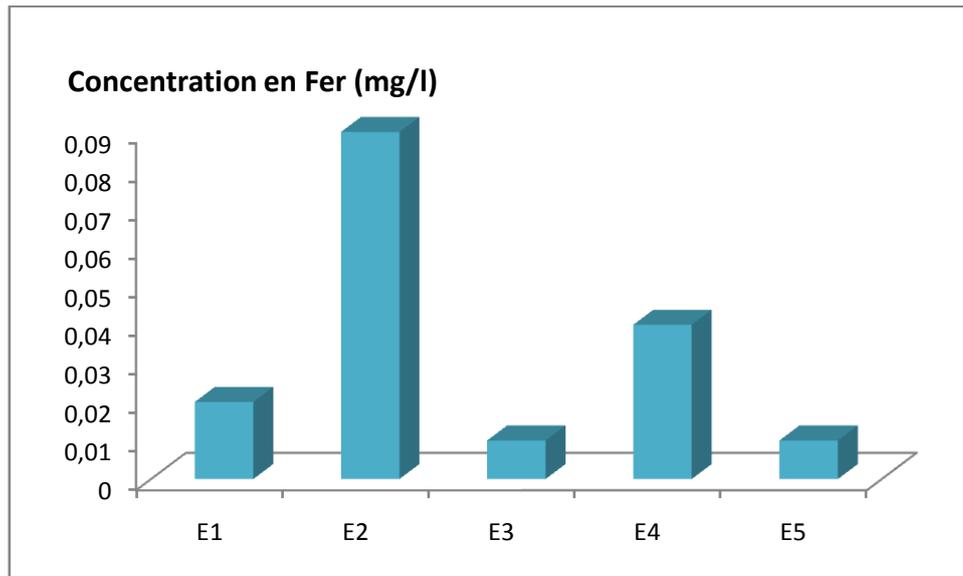
Le Calcium est un paramètre qui varie comme le Magnésium et leur concentration dans l'eau dépend aussi du substrat géologique traversé. Les valeurs en Calcium sont comprises entre 50.09 et 113.12 mg/l (**Figure 29**). Sur la base des résultats des analyses effectués, les valeurs enregistrées sont inférieures à la norme Algérienne (200 mg/l) relative à la potabilité.



**Figure 29.** Variation spatiale du Calcium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.9. La teneur en Fer dans l'eau de source

Le fer est un élément assez abondant dans les roches (quelques %). Il se présente généralement sous forme de silicates, d'oxydes et hydroxydes, de carbonates et de sulfures. Le fer est soluble à l'état d'ion  $Fe^{2+}$  (ion ferreux) mais peu soluble à l'état de  $Fe^{3+}$  (ion ferrique). Les teneurs en Fer total dans la région d'étude varient de 0.01 à 0.09 mg/l (**Figure 30**). Les concentrations en Fer sont nettement inférieures à la norme Algérienne fixée à 0.3 mg/l.



**Figure 30.** Variation spatiale du Fer total dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.10. Teneur en Sélénium dans l'eau de boisson

##### IV.3.10.1. Teneur en sélénium dans les eaux de source et eau de robinet

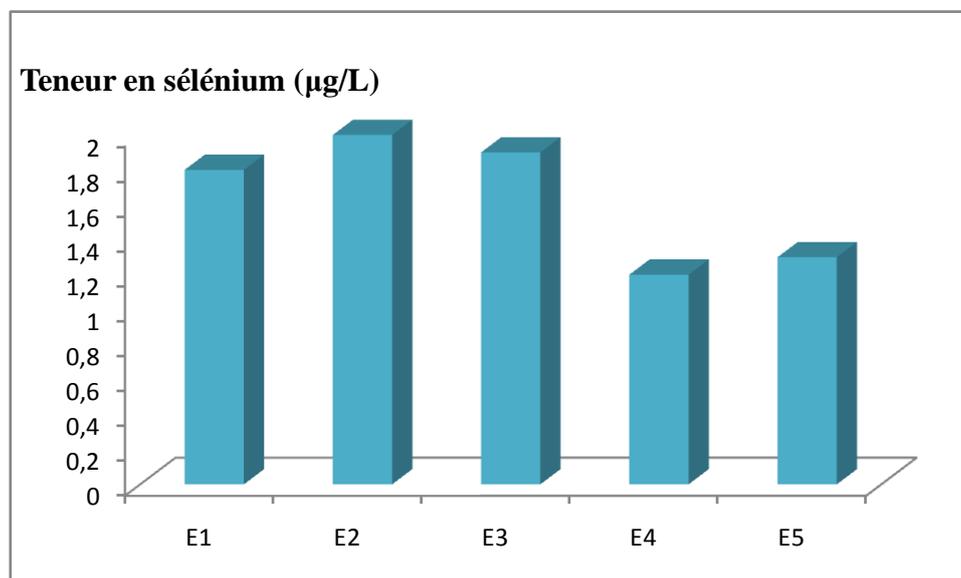
Les teneurs en sélénium dans les différentes sources d'eau ainsi que celle de l'eau de robinet sont regroupés sur le tableau suivant.

**Tableau 35.** Variation du taux de sélénium dans les différentes sources.

Eau de source	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>
Teneur en sélénium ( $\mu\text{g/l}$ )	1.8	2	1.9	1.2	1.3

D'après le tableau on remarque que la teneur en sélénium dans les eaux des différentes sources ainsi que l'eau de robinet de la région de Souk Ahras varie de 1.2 à 2  $\mu\text{g/l}$ . Le taux le plus élevé a été enregistré au niveau de la source d'Ain Sénour (**Figure 31**).

On constate aussi que nos teneurs en sélénium sont inférieures à la norme Algérienne (10  $\mu\text{g/L}$ ). Donc la population de la région ne risque pas de problème de toxicité en sélénium en utilisant l'eau de ces sources ou l'eau de robinet.



**Figure 31.** Variation spatiale de la teneur en sélénium dans différentes sources de la région de Souk Ahras.

#### IV.3.10.2. Teneur en sélénium dans les eaux minérales

Les résultats expérimentaux des teneurs en sélénium dans quelques eaux minérales (en bouteilles) sont représentés sur le tableau suivant.

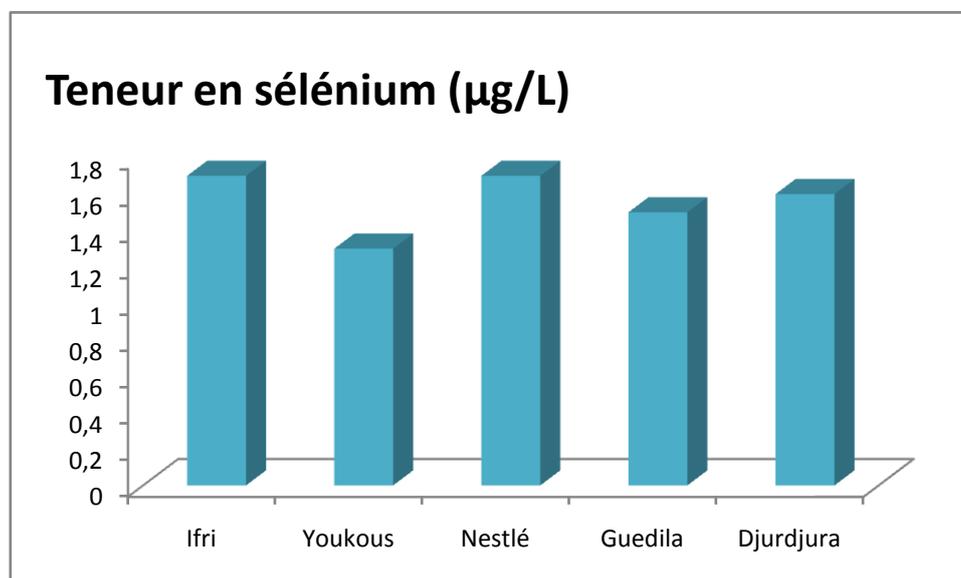
**Tableau 36.** Variation du taux de sélénium dans les eaux minérales collectées à Souk Ahras.

Eau minérale	Ifri	Youkous	Nestlé	Guedila	Djurdjura
Teneur en sélénium ( $\mu\text{g/l}$ )	1.7	1.3	1.7	1.5	1.6

Au vu des résultats on note que les concentrations en sélénium encore une fois sont inférieures à la norme Algérienne (0.01 mg/l). Le taux le plus élevé a été enregistré pour les échantillons d'eau Youkous et Nestlé (**Figure 32**). Donc la population de la région ne risque pas de problème d'excès en sélénium en utilisant ces eaux minérales.

Le taux de sélénium dans les eaux de source, de robinet et des eaux minérales en bouteilles collectées dans de la région de Souk Ahras varie de 1.2 à 2  $\mu\text{g/l}$ . On remarque que ces teneurs sont plutôt proches de celles rapportées dans d'autres régions du monde tel que les états unis (Houston) [180] qui varie de 0.55 à 2.5  $\mu\text{g/l}$  pour les eaux de sources et de 0.25 à 0.99  $\mu\text{g/l}$  pour les eaux

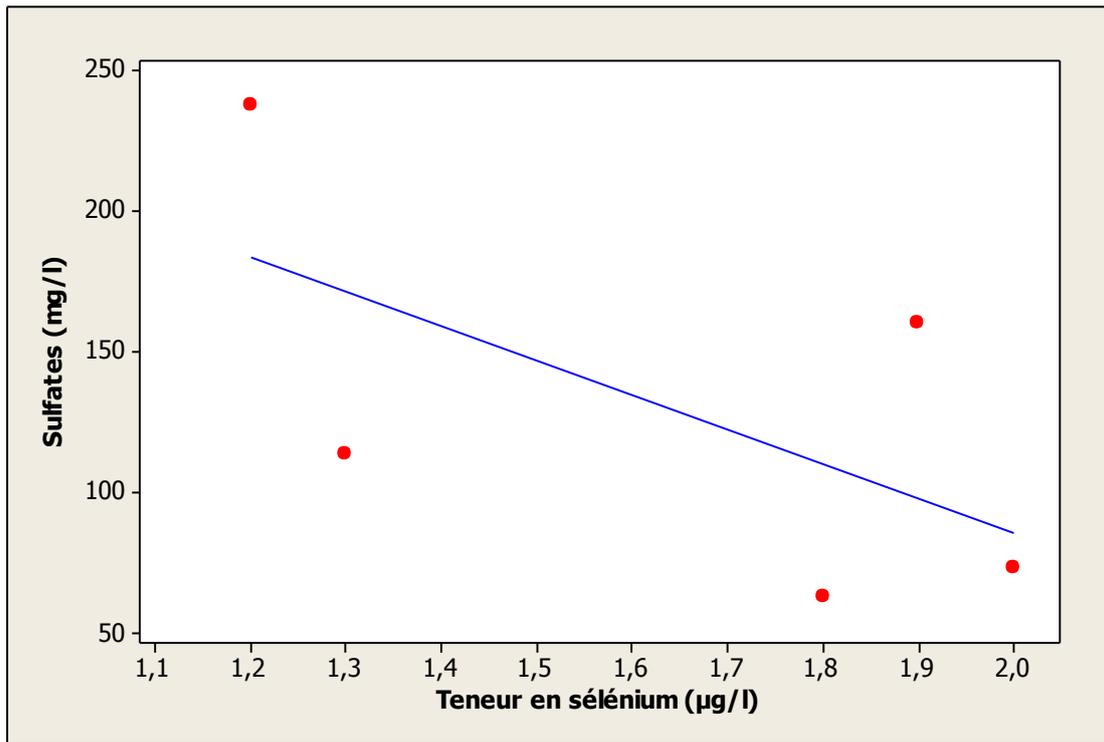
municipales et de 0.4 à 1.76  $\mu\text{g/l}$  pour les eaux gazeuses. Le Liban (teneur < 2  $\mu\text{g/l}$ ) ; le Kuwait (0.04 à 4.27  $\mu\text{g/l}$ ) ; l’Egypte (teneur < 1  $\mu\text{g/l}$ ), mais supérieure à celles de la Grèce (0.003 à 0.1  $\mu\text{g/l}$ ) [181 - 184].



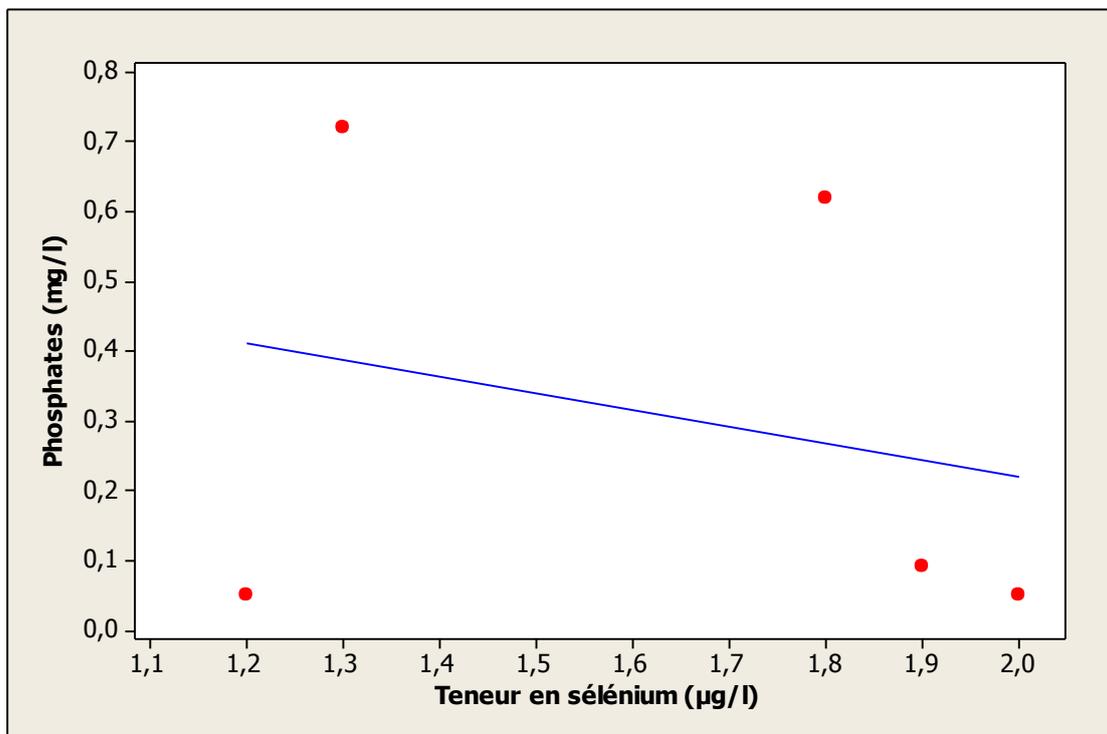
**Figure 32.** Variation de la teneur en sélénium dans les eaux minérales en bouteilles.

#### IV.3.11. Analyses statistiques

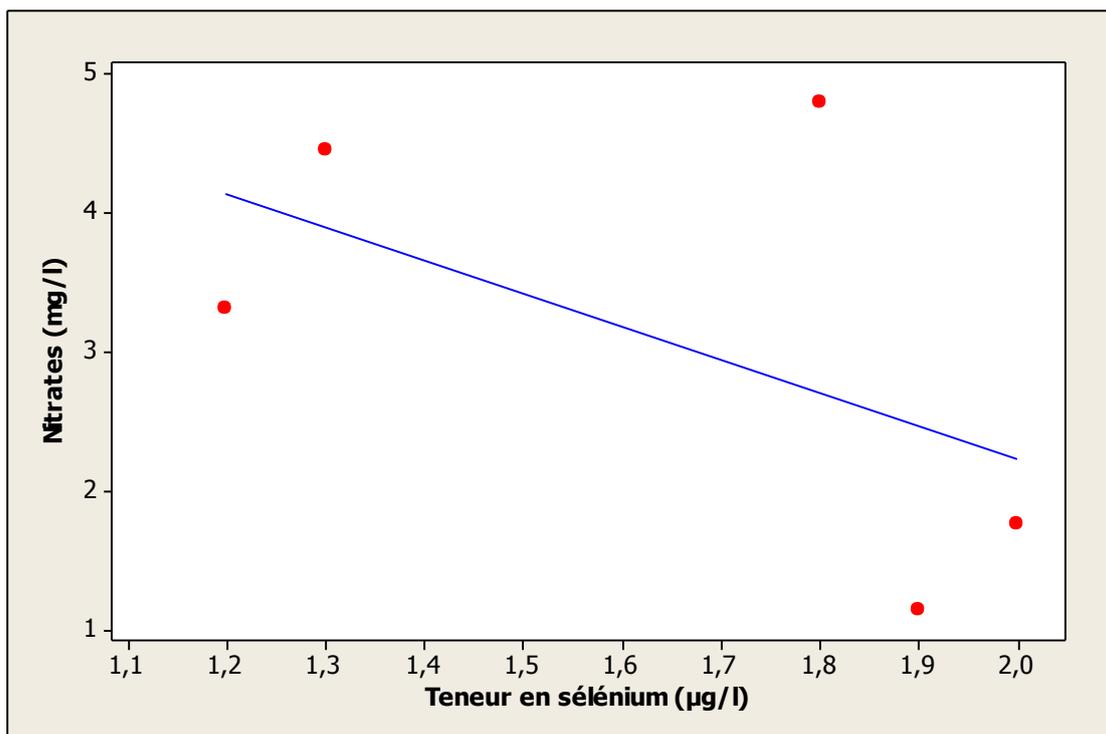
Les tests statistiques montrent qu’il n’existe pas de corrélation entre le taux de sélénium dans l’eau et la teneur en ions sulfate ( $p = 0.261$  ;  $r = -0.624$ ), en ions phosphates ( $p = 0.674$  ;  $r = -0.259$ ), en ions nitrates ( $p = 0.347$  ;  $r = -0.541$ ), en fer total ( $p = 0.563$  et  $r = 0.351$ ) et en matière organique ( $p = 0.785$  et  $r = 0.170$ ). De même pour le pH ( $p = 0.633$  et  $r = 0.29$ ).



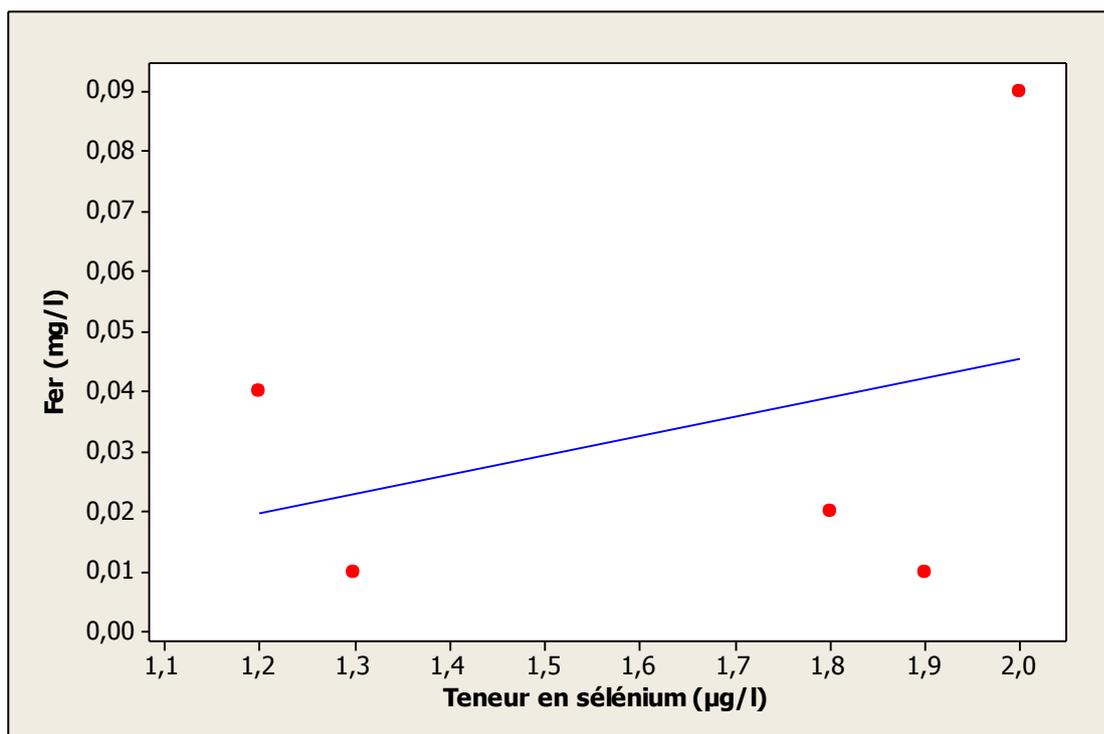
**Figure 33.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ion sulfate dans l'eau.



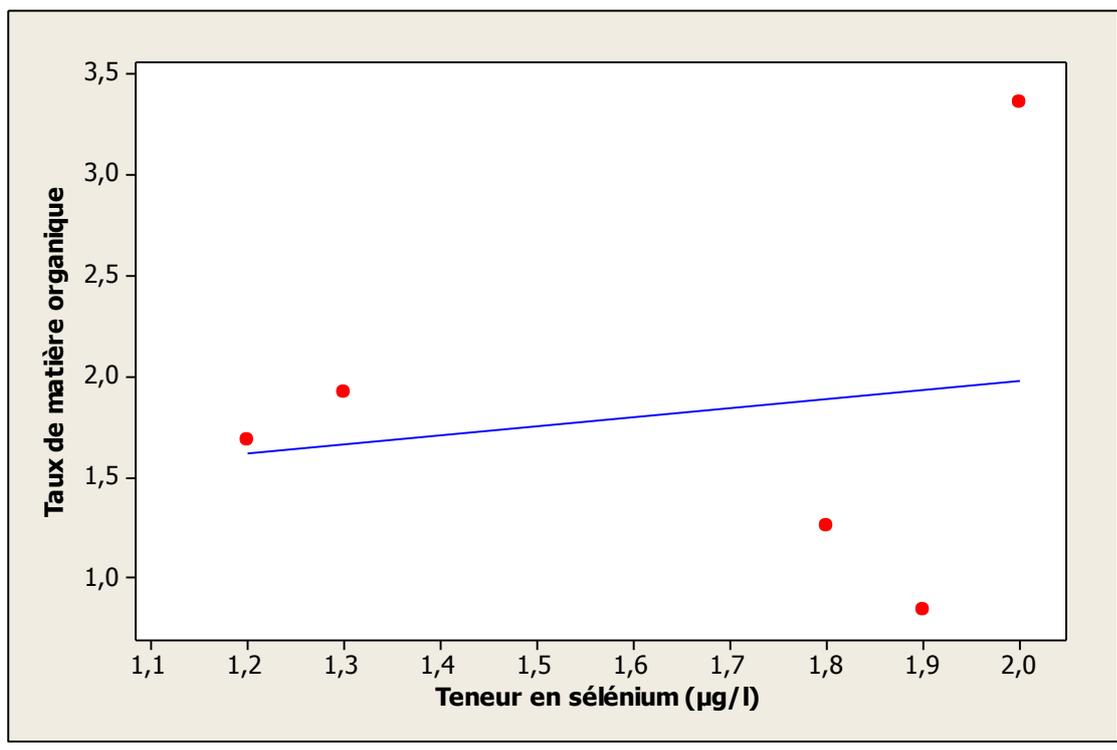
**Figure 34.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ions phosphate dans l'eau.



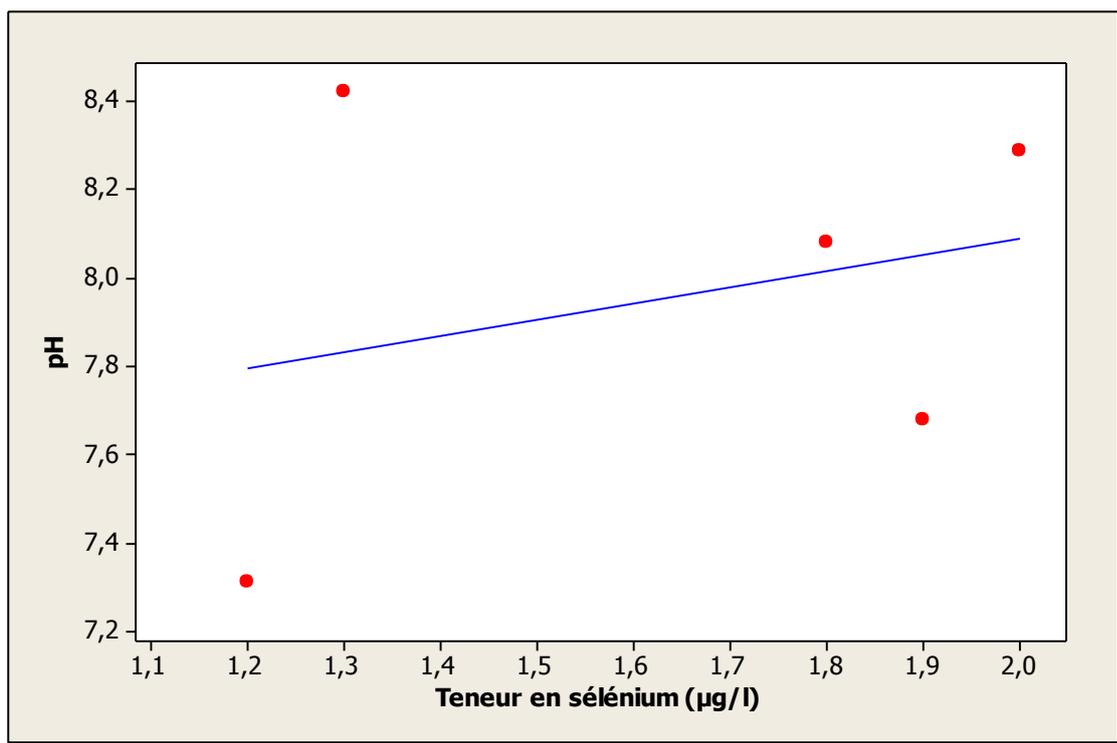
**Figure 35.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ions nitrate dans l'eau.



**Figure 36.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en fer dans l'eau.

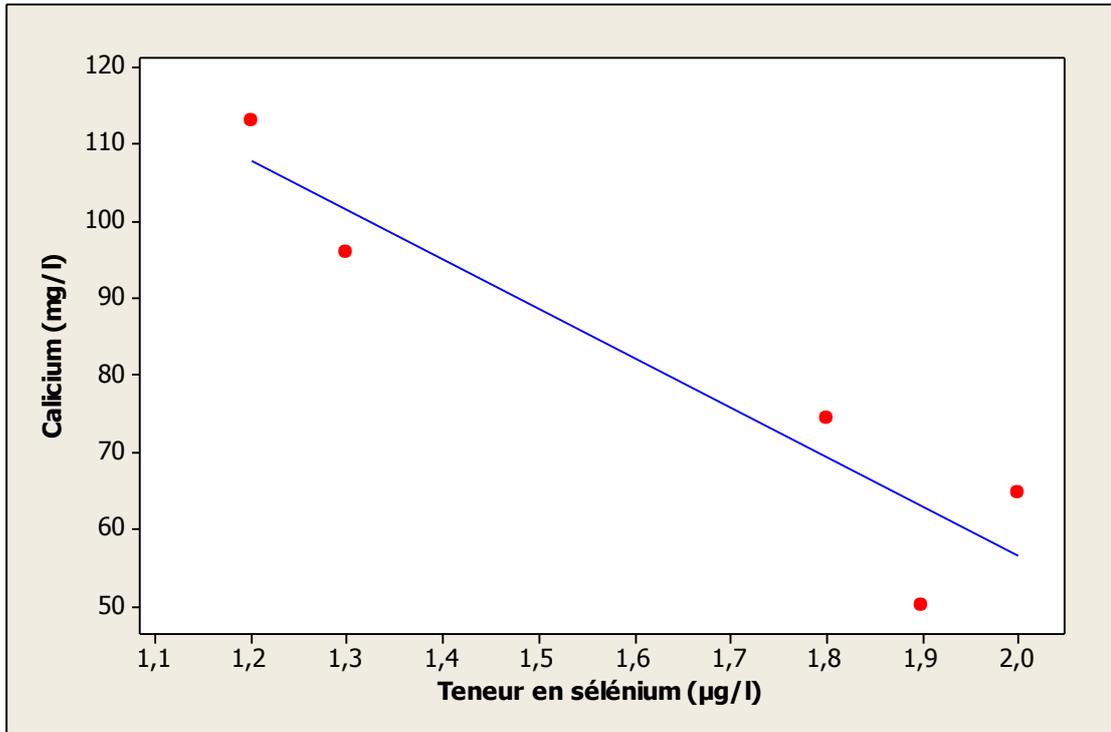


**Figure 37.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en matière organique dans l'eau.

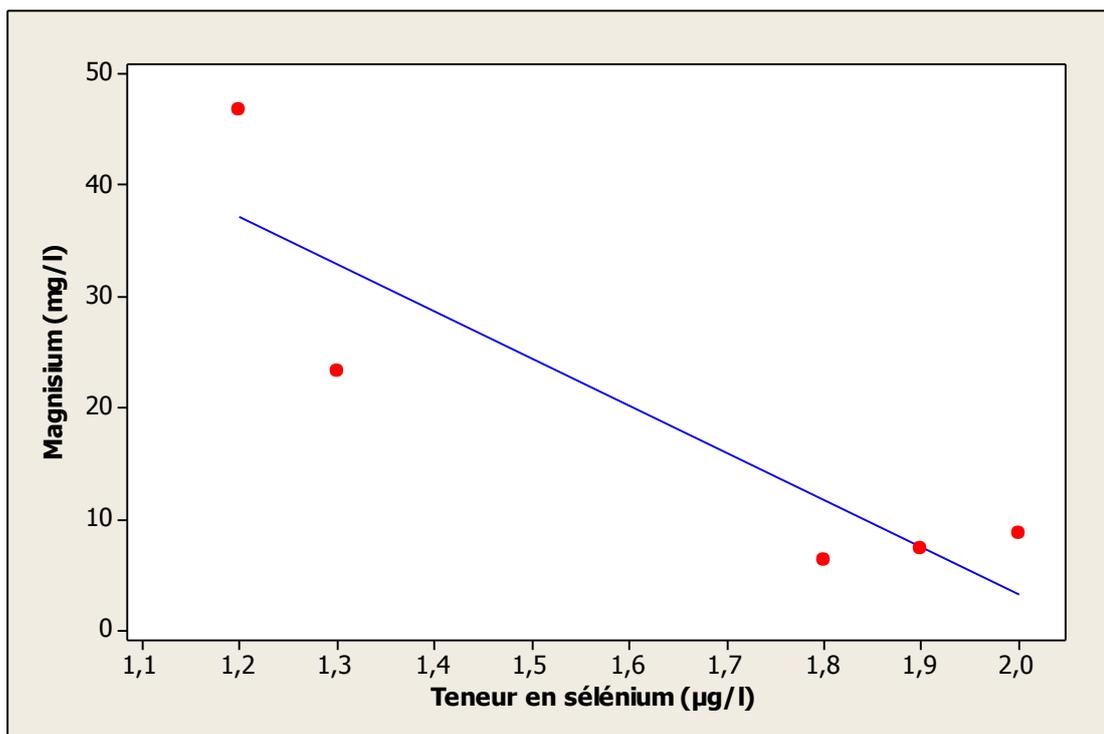


**Figure 38.** Corrélation entre le taux de sélénium et le pH.

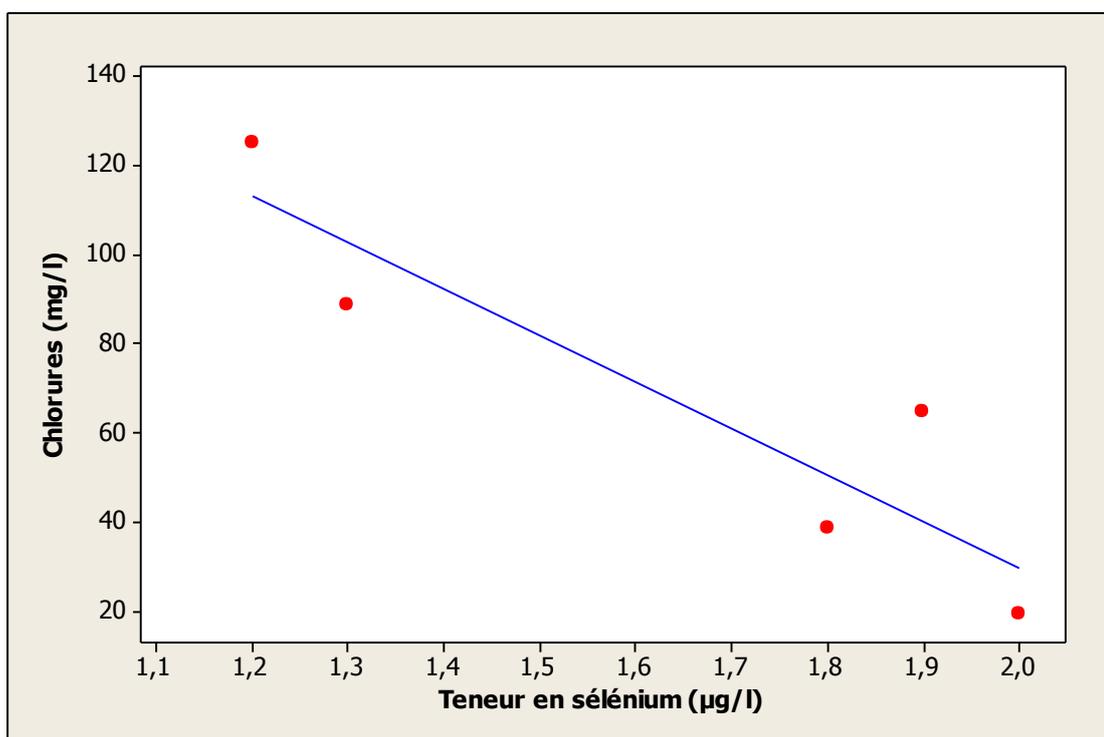
Toutefois il existe une corrélation négative et significative entre la teneur en sélénium dans l'eau de source et la concentration en ion calcium ( $p = 0.019$ ,  $r = -0.936$ ), en ions magnésium ( $p = 0.042$ ,  $r = -0.891$ ) et en ions chlorure ( $p = 0.032$  et  $r = -0.911$ )(figure 33 - 41).



**Figure 39.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ions calcium dans l'eau.



**Figure 40.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ions magnésium dans l'eau.



**Figure 41.** Corrélation entre le taux de sélénium et la teneur en ions chlorure dans l'eau.

## Conclusion

Les résultats du dosage du sélénium dans les eaux de sources et des eaux minérales de la région de Souk Ahras nous permettent de conclure que :

- la teneur en sélénium dans ces eaux potables est faible et ne dépassent pas la norme algérienne.
- La population de la région ne risque pas d'excès en sélénium dans l'eau de boisson.
- Il existe une corrélation négative et significative entre le taux de sélénium et le taux de chlorure, magnésium et calcium.

## IV.4. Le plasma

Le dosage du sélénium dans les milieux biologiques a un intérêt clinique certain, non seulement en raison de la toxicité de l'élément en cas d'exposition excessive (certaines circonstances professionnelles) mais également pour le dépistage d'un état de carence.

Lors de la réalisation de cette étude, nous avons dosé le sélénium dans le plasma d'une population saine de la région de Souk Ahras ainsi que sa variation éventuelle en fonction du sexe et de groupes d'âges.

Chaque groupe d'âges (sept classes d'âges : [0 – 10[, [10 – 20[, [20 – 30[, [30 – 40[, [40 – 50[, [50 – 60[ et [60 – 70[ ans) est caractérisé par les paramètres suivants : l'effectif (n), la moyenne (Moy), l'erreur standard (ES) et les valeurs extrêmes (min et max) des concentrations en sélénium plasmatique.

### IV.4.1. Taux de sélénium plasmatique de la population de la zone d'étude

Le **Tableau 37** présente les résultats d'analyses effectués sur l'ensemble de la population étudiée (n= 266), depuis la naissance jusqu'à 70 ans. La moyenne du taux de sélénium plasmatique est  $84 \pm 22$  µg/l avec des valeurs extrêmes de 39 et 123 µg/l.

**Tableau 37.** Taux de sélénium plasmatique chez la population de la région (µg/l).

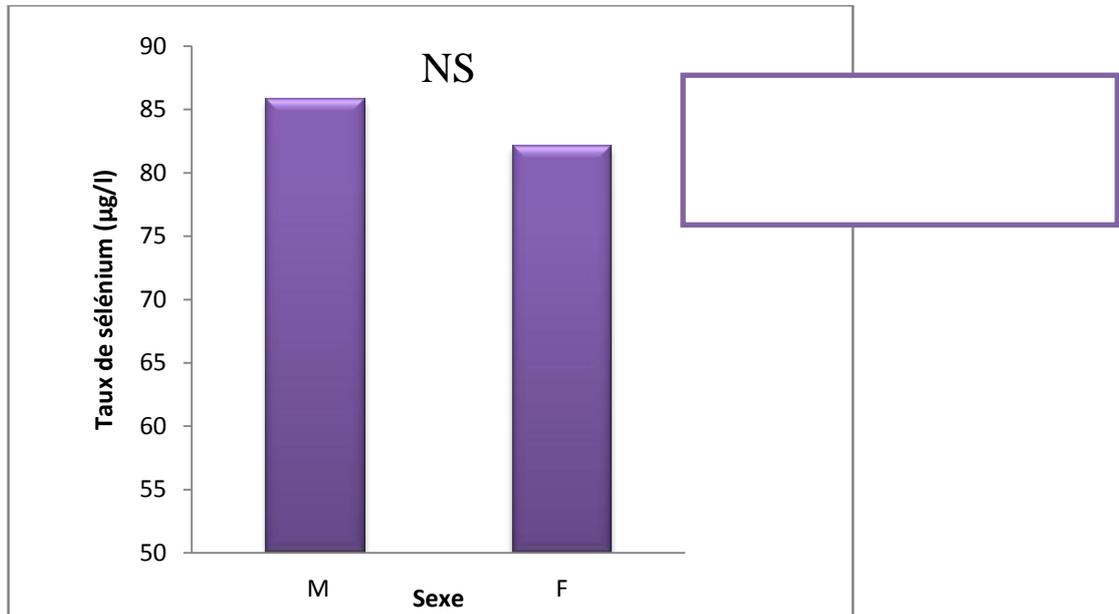
Sex	Nombre (n)	Min	Max	Moy	ES
<b>M</b>	130	41.0	122.5	85.7	22.6
<b>F</b>	136	38.9	121.8	82.1	20.8
<b>Tous</b>	266	38.9	122.5	83.9	21.6

M = male; F = femelle; ES= erreur standard

#### IV.4.1.1. *Variation de la teneur en sélénium en fonction du sexe*

Au vu des résultats on remarque que la moyenne du taux de sélénium chez les femmes est de 82.1 µg/l (n= 136) alors que chez les hommes elle est de 85.8 µg/l (n= 130). Les valeurs extrêmes des deux sexes varient de 39 à 121.8 µg/l pour les femmes et de 41.0 à 123 µg/l pour les hommes.

D'après la **figure 42** suivante on note que les teneurs sont plus faibles chez les femmes que chez les hommes. Toutefois cette différence n'est pas significative du point de vue statistique.



**Figure 42.** Variation du taux de sélénium plasmatique en fonction du sexe.

#### *IV.4.1.2. Variation du taux de sélénium en fonction du groupe d'âge*

En inspectant les résultats regroupés dans le **tableau 38** suivant, on note que le sélénium est présent dans le plasma sanguin dès la naissance. La teneur est cependant relativement faible. Chez le genre masculin, le taux de sélénium plasmatique augmente depuis la naissance jusqu'à l'âge de 40 ans. Il se stabilise durant les dix années qui suivent pour diminuer au-delà de la cinquantaine. Une évolution similaire se remarque chez le genre femme, à cela près que la décroissance du taux débute dix ans plutôt, soit donc vers 40 ans. Elle reste cependant limitée à 5 ou 6 µg/l entre l'âge de 40 et 50 ans. On note également que les teneurs en sélénium chez les hommes sont plus élevés que chez les femmes.

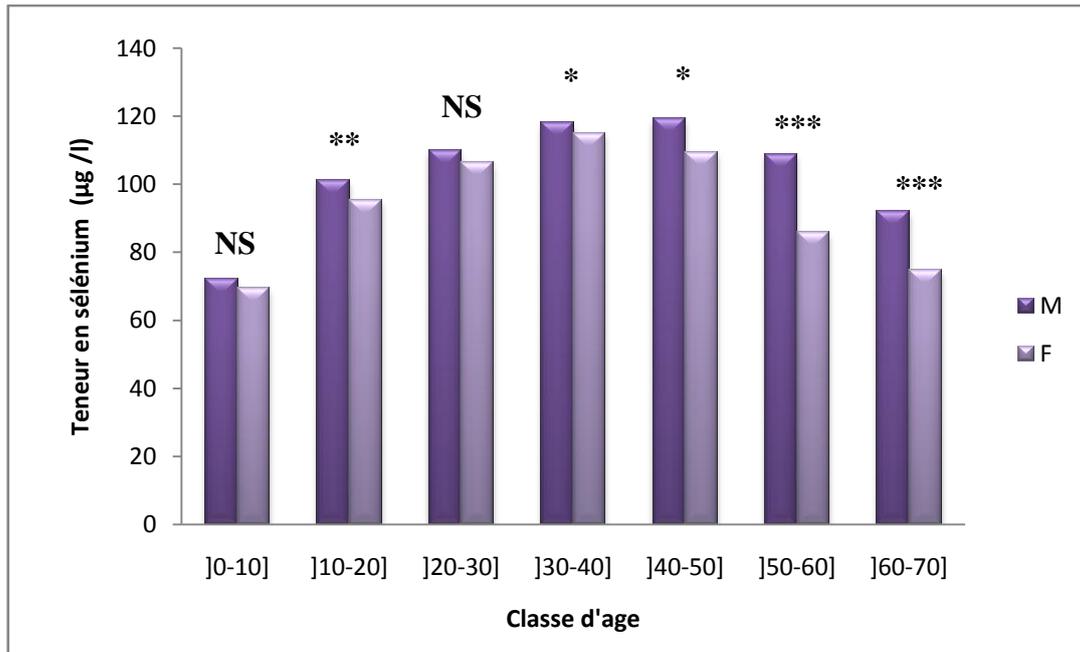
**Tableau 38.** Concentration en sélénium dans le plasma ( $\mu\text{g/l}$ ) en fonction des groupes d'âges.

classe d'âge	Sex	n	Min	Max	Moy	ES
[0 – 10[	M	80	41.01	94.01	71.96	15.48
	F	77	38.95	90.00	69.42	15.22
[10 – 20[	M	10	89.69	105.93	101.15	4.97
	F	11	92.000	98.010	95.508	2.289
[20 - 30[	M	9	107.01	112.75	109.94	1.98
	F	9	99.74	110.87	106.24	4.68
[30 - 40[	M	10	114.24	122.34	118.11	3.16
	F	10	111.34	118.54	115.20	2.48
[40 - 50[	M	7	115.48	122.52	119.37	3.09
	F	11	98.64	121.83	109.46	10.30
[50 - 60[	M	5	107.39	110.67	109.01	1.26
	F	10	80.57	90.49	85.72	3.94
[60 - 70[	M	9	83.58	99.35	92.10	5.83
	F	8	71.08	78.22	74.71	2.88

D'après les résultats statistiques schématisés sur la **figure 43** on constate qu'il n'existe pas de différence significative (NS) entre les deux sexes ( $p = 0.302$  et  $p = 0.054$ ) concernant la première et la troisième classe d'âges ([0 – 10[ et [20 - 30[ ).

Cependant, il existe une différence significative (\*) entre les deux sexes ( $p = 0.035$  et  $p = 0.011$ ) pour le quatrième et le cinquième groupe d'âges ([30 - 40[ et [40 - 50[ ).

Aussi la différence est hautement significative (\*\*) ( $p = 0.006$ ) pour le second groupe ([10 – 20[ ) et très hautement significative (\*\*\*) concernant les deux sexes ( $p = 0.000$  et  $p = 0.000$ ) pour la sixième et la septième classe d'âges ([50 - 60[ et [60 - 70[ ).



**Figure 43.** Variation du taux de sélénium en fonction des classes d'âges.

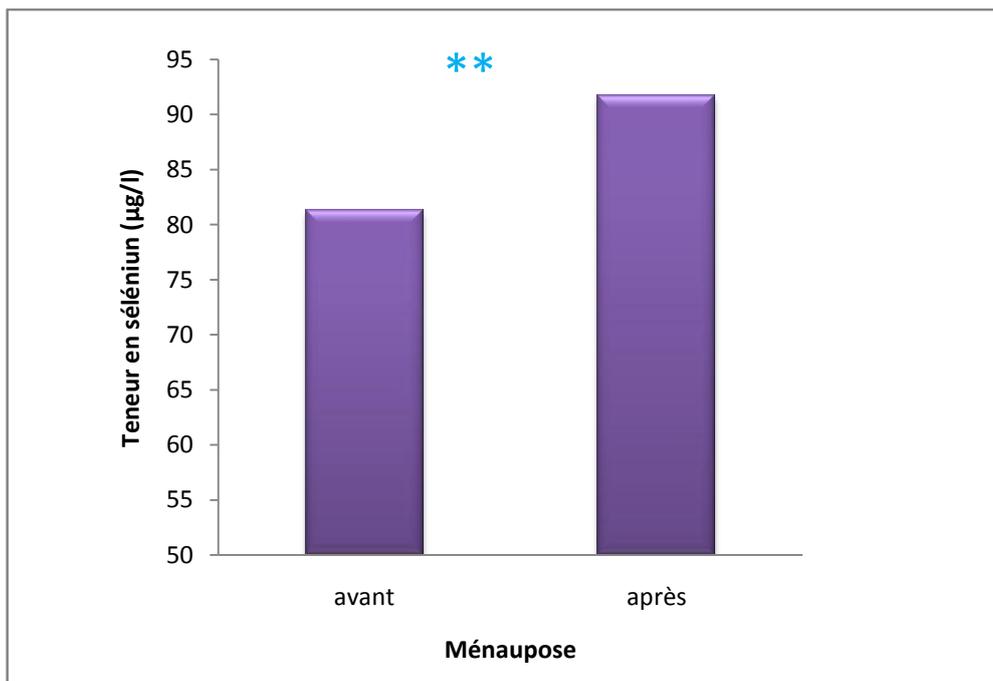
*IV.4.1.3. Variation du taux de sélénium pour les femmes avant et après ménopause.*

D'après les résultats représentés sur le tableau on remarque que le taux de sélénium plasmatique est plus élevé chez les femmes après ménopause qu'avant.

**Tableau 39.** Teneurs en sélénium plasmatique pour les femmes avant et après ménopause.

Femelle	n	Min	Max	Moy	ES
<b>Avant ménopause</b>	104	50.34	118.54	81.32	19.17
<b>Après ménopause</b>	29	71.08	121.83	91.69	16.25

Les résultats statistiques illustrés sur la **figure 44** montrent que la différence est hautement significative (\*\*) entre les femmes ménopausées et non ménopausées ( $P = 0.005$ ).



**Figure 44.** Variation du taux de sélénium avant et après ménopause.

#### *IV.4.1.4. Discussion*

La détermination des taux de sélénium dans les différentes matrices biologiques et en particulier dans le plasma dépend essentiellement de la méthode d'analyse, des préventions prises pour limiter la contamination, des matériaux de référence et des groupes représentatifs choisis.

La concentration en sélénium dans le plasma varie considérablement d'une population à une autre. **Le tableau 40** présente les différentes concentrations en sélénium plasmatique observées dans différents pays et régions. Les taux les plus élevés sont rencontrés dans certaines régions de Chine, du Canada et des états unis (USA) et les plus faibles, en Finlande, en Nouvelle Zélande et surtout dans une région de Chine où un état pathologique de déficience en sélénium a été mis en évidence (maladie de Kesch) [185]. En Europe, le taux de sélénium le plus élevé est celui observé par Lloyd et coll dans la population anglaise [186].

**Tableau 40.** Taux de sélénium plasmatique ( $\mu\text{g/l}$ ) de différents pays et régions.

Pays	Teneur en sélénium ( $\mu\text{g/l}$ )	Références
<b>Notre étude</b>	83.89	
<b>Algérie (Nord-Ouest)</b>	85.65	[14]
<b>Arabie Saoudite(Riyad)</b>	100.0	[19]
<b>Espagne(Granada)</b>	74.9	[23-25]
<b>Cheque République</b>	67.5	[26]
<b>Nigéria</b>	119.0	[20]
<b>Pologne</b>	54.8	[27]
<b>Türkiye (différentes régions)</b>	81.5	[18]
<b>Australie</b>	75.0	[28]
<b>Inde (Mambai)</b>	100.0	[21]
<b>Belgique</b>	90.0	[22]
<b>Egypt.</b>	68.0	[29]
<b>Chine (région de la maladie de Keschan)</b>	21-24	[29]
<b>Chine</b>		

En ce qui concerne l'influence de l'âge sur le taux de sélénium plasmatique des travaux antérieurs effectués sur des populations saines ont révélé que les taux de sélénium à la naissance et durant l'enfance sont significativement inférieurs par rapport à ceux des adultes [187-188] et qu'ils augmentent graduellement avec l'âge [189-191].

De même pour la Grèce Kostakopoulos a noté une augmentation similaire dans les taux de sélénium avec l'âge allant de 9 mois à 50 ans [192]. Au Japon Yamauguchi a trouvé aussi une augmentation dans les teneurs depuis 7 à 52 ans [193]. En Espagne Fernandez-Banares et al [194] ont trouvé des taux très faibles en sélénium dans le sérum pour le bas âge et une augmentation significative avec l'âge. On note que les résultats précédents sont en accords avec les nôtres.

Alors qu'en Nouvelle Zélande ils ont trouvé que la teneur en sélénium dans le plasma ou le sérum est presque constante à partir de 16 ans et décroît significativement après 60 ans [195, 196], ou 65 ans [197, 198]. Nos constatations diffèrent aussi de celles de Verlinden [199], selon lequel le taux de sélénium serait constant entre 20 et 89 ans avec une légère augmentation après l'âge de 60 ans.

Les conclusions antagonistes de la dépendance du taux de sélénium et l'âge chez plusieurs auteurs sont probablement dues à la mauvaise définition des groupes d'âges étudiés (trop petit ou trop grand). Alors que la diminution des teneurs en sélénium en vieillissant est certainement due à l'apport alimentaire et aux fonctions enzymatiques relatives aux réactions redox [198].

Dans la plupart des pays où le dosage du sélénium plasmatique a été effectué, les auteurs [200, 188, 201 - 203] sont unanimes pour affirmer l'absence de variation du sélénium plasmatique en fonction du sexe. Toutefois Kafai et Ganji [204] ont observé une différence significative entre les deux sexes.

Certains auteurs ont reporté des teneurs élevées en sélénium chez les hommes comparées aux femmes mais cette différence n'est pas statistiquement significative [205]. Cependant sauf trois auteurs ont trouvé des teneurs élevées en sélénium plasmatique chez les femmes comparés à ceux des hommes.

Toutefois nos résultats qui relient la dépendance du taux de sélénium et les groupes d'âges pour les deux sexes sont en accord avec ceux obtenus en Italie [206, 159] et en Yougoslavie [57]. Cette variation est due aux apports alimentaires, à la différence hormonale, au mode de vie rural ou urbain, à la classe économique et aux activités [207, 161].

Aussi nos constatations pour les femmes avant et après ménopause sont en accord avec ceux de la Belgique [199] et ceux du sud d'Afrique [208] et ceci est dû à la prise de contraceptifs.

En Europe, les moyennes des taux de sélénium sériques varient de 50 à 110 µg/l [209, 210]. Jusqu'à nos jours il n'existe pas de gamme de référence optimale acceptée à l'échelle internationale pour le sélénium sérique. Cependant, des concentrations en sélénium sériques allant de 70 à 118 µg/l sont nécessaires pour une activité optimale de l'enzyme GPx [211, 212]. Alors qu'une concentration inférieure à 80 µg/l reflète un statut inadéquat en sélénium. Rayman a suggéré qu'un taux de 100 µg/l reflète une nutrition optimale et donc un apport optimal en

sélénium qui peut réduire tout risque de cancer [213]. En outre une concentration inférieure à 50 µg/l peut indiquer un état de sélénium sous-optimal.

### *Conclusion*

Dans la présente étude la teneur moyenne en sélénium plasmatique de la population cible est de  $83.9 \pm 21.6$  µg/l donc, cette dernière ne présente pas un statut déficitaire en sélénium, mais elle n'a pas en revanche le taux nécessaire pour une activation optimale de la GPx [214]. Afin d'éviter ou de minimiser les risques de cancers il faut enrichir les sources nutritionnelles en sélénium soit par un supplément médical en sélénium, soit par un supplément d'engrais enrichis en sélénium, soit par le changement du régime alimentaires.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié le cheminement du sélénium dans la région de Souk Ahras située à l'est algérien et connue pour sa vocation agricole avec un climat semi-aride. Pour ce faire nous avons dosé le sélénium dans différents milieux prélevés dans cette région à savoir : le sol, l'eau de boisson, les aliments et le plasma d'une population saine.

Ainsi nous avons étudié en premier temps les paramètres physico-chimiques et la détermination des teneurs en cet oligoélément dans les sols agricoles de cette wilaya. Les résultats ont montré que :

- les sols étudiés ont un caractère alcalin à fortement alcalin et qu'ils sont pauvres en matière organique. Aussi les résultats des teneurs en cuivre dans les sols ont indiqué que nos valeurs sont moyennes, toute fois inférieures à la valeur fixée par l'organisation mondiale de la santé. Alors que pour les teneurs en zinc elles sont supérieures.
- Les teneurs en sélénium dans les sols étudiés de cette région d'Algérie sont élevés, sans échantillon de sol ayant une concentration faible (déficitaire) ou excessif (toxique) pour les animaux et pour l'homme.
- Les analyses statistiques ont montré qu'il n'existe pas de corrélation entre la teneur en sélénium dans le sol et le pH ; alors qu'il existe une corrélation positive et significative avec le taux de matière organique. Aussi, il existe une corrélation positive et très hautement significative entre la teneur en sélénium et le taux de cuivre et zinc.

Cependant nous avons étudiés dans un deuxième temps les paramètres physico-chimiques et la détermination du taux de sélénium dans l'eau de boisson de la région de Souk Ahras. Les résultats obtenus ont révélés que :

- Ces eaux ont tendance à être basiques et qu'elles ne sont pas chargées en matière organique dissoute et ne présentent pas de pollution organique qui a des effets néfastes sur la santé humaine.
- Les valeurs des chlorures sont inférieures à la norme algérienne. De même pour les ions sulfates, phosphates, nitrates ; magnésium, calcium et le taux de fer total.
- Les teneurs en sélénium dans les eaux de cette région sont inférieures à la norme Algérienne. Donc la population de la région ne risque pas de problème de toxicité en sélénium en utilisant l'eau de ces sources ou l'eau de robinet.
- Les tests statistiques montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre le taux de sélénium dans l'eau et la teneur en ions sulfate, phosphate, nitrates, fer total et en matière

organique. De même pour le pH. Toutefois il existe une corrélation négative et significative entre la teneur en sélénium dans l'eau de boisson et la concentration en ion calcium, magnésium et chlorure.

Les résultats d'analyses du taux de sélénium dans les aliments ont montré que :

- ☞ Les teneurs les plus élevées sont obtenus dans les aliments d'origine animale (poissons, viandes et œufs). Cependant, les légumes et les fruits contiennent des taux très faibles et variables en cet élément.
- ☞ Les poissons gras sont plus riches en sélénium que les poissons maigres.
- ☞ Le taux de sélénium dans les aliments varie en fonction de la teneur en sélénium dans le sol ou la plante a été cultivée.

Enfin les résultats du dosage du sélénium dans le plasma d'une population saine de la région de Souk Ahras ont permis de conclure que :

- Les teneurs en sélénium sont plus faibles chez les femmes que chez les hommes. Toutefois la différence entre les deux sexes n'est pas significative du point de point de vue statistique.
- Le taux de sélénium plasmatique augmente depuis la naissance jusqu'à l'âge de cinquante ans pour diminuer au-delà et que même à la naissance le plasma contient du sélénium.
- Il existe une corrélation significative entre les deux sexes en fonction des groupes d'âges.
- Le taux de sélénium plasmatique est élevé chez les femmes après ménopause qu'avant et que du point de vue statistique la différence est hautement significative.
- La population de cette région n'est pas déficitaire en sélénium.

Enfin on peut conclure que la population cible ne présente pas un statut déficitaire en sélénium, mais elle n'a pas en revanche le taux nécessaire pour une activation optimale de la GPx. La concentration en sélénium dans le plasma varie considérablement d'une population à une autre et ceci est dû aux apports alimentaires, aux formes sous lesquelles il est ingéré, la biodisponibilité de cet élément dans le sol, la cinétique de cet oligoélément...etc.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié le cheminement du sélénium dans la région de Souk Ahras située à l'est algérien et connue pour sa vocation agricole avec un climat semi-aride. Pour ce faire nous avons dosé le sélénium dans différents milieux prélevés dans cette région à savoir : le sol, l'eau de boisson, les aliments et le plasma d'une population saine.

Ainsi nous avons étudié en premier temps les paramètres physico-chimiques et la détermination des teneurs en cet oligoélément dans les sols agricoles de cette wilaya. Les résultats ont montré que :

- les sols étudiés ont un caractère alcalin à fortement alcalin et qu'ils sont pauvres en matière organique. Aussi les résultats des teneurs en cuivre dans les sols ont indiqué que nos valeurs sont moyennes, toute fois inférieures à la valeur fixée par l'organisation mondiale de la santé. Alors que pour les teneurs en zinc elles sont supérieures.
- Les teneurs en sélénium dans les sols étudiés de cette région d'Algérie sont élevés, sans échantillon de sol ayant une concentration faible (déficitaire) ou excessif (toxique) pour les animaux et pour l'homme.
- Les analyses statistiques ont montré qu'il n'existe pas de corrélation entre la teneur en sélénium dans le sol et le pH ; alors qu'il existe une corrélation positive et significative avec le taux de matière organique. Aussi, il existe une corrélation positive et très hautement significative entre la teneur en sélénium et le taux de cuivre et zinc.

Cependant nous avons étudiés dans un deuxième temps les paramètres physico-chimiques et la détermination du taux de sélénium dans l'eau de boisson de la région de Souk Ahras. Les résultats obtenus ont révélés que :

- Ces eaux ont tendance à être basiques et qu'elles ne sont pas chargées en matière organique dissoute et ne présentent pas de pollution organique qui a des effets néfastes sur la santé humaine.
- Les valeurs des chlorures sont inférieures à la norme algérienne. De même pour les ions sulfates, phosphates, nitrates ; magnésium, calcium et le taux de fer total.
- Les teneurs en sélénium dans les eaux de cette région sont inférieures à la norme Algérienne. Donc la population de la région ne risque pas de problème de toxicité en sélénium en utilisant l'eau de ces sources ou l'eau de robinet.
- Les tests statistiques montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre le taux de sélénium dans l'eau et la teneur en ions sulfate, phosphate, nitrates, fer total et en matière

organique. De même pour le pH. Toutefois il existe une corrélation négative et significative entre la teneur en sélénium dans l'eau de boisson et la concentration en ion calcium, magnésium et chlorure.

Les résultats d'analyses du taux de sélénium dans les aliments ont montré que :

- ☞ Les teneurs les plus élevées sont obtenus dans les aliments d'origine animale (poissons, viandes et œufs). Cependant, les légumes et les fruits contiennent des taux très faibles et variables en cet élément.
- ☞ Les poissons gras sont plus riches en sélénium que les poissons maigres.
- ☞ Le taux de sélénium dans les aliments varie en fonction de la teneur en sélénium dans le sol ou la plante a été cultivée.

Enfin les résultats du dosage du sélénium dans le plasma d'une population saine de la région de Souk Ahras ont permis de conclure que :

- Les teneurs en sélénium sont plus faibles chez les femmes que chez les hommes. Toutefois la différence entre les deux sexes n'est pas significative du point de point de vue statistique.
- Le taux de sélénium plasmatique augmente depuis la naissance jusqu'à l'âge de cinquante ans pour diminuer au-delà et que même à la naissance le plasma contient du sélénium.
- Il existe une corrélation significative entre les deux sexes en fonction des groupes d'âges.
- Le taux de sélénium plasmatique est élevé chez les femmes après ménopause qu'avant et que du point de vue statistique la différence est hautement significative.
- La population de cette région n'est pas déficitaire en sélénium.

Enfin on peut conclure que la population cible ne présente pas un statut déficitaire en sélénium, mais elle n'a pas en revanche le taux nécessaire pour une activation optimale de la GPx. La concentration en sélénium dans le plasma varie considérablement d'une population à une autre et ceci est dû aux apports alimentaires, aux formes sous lesquelles il est ingéré, la biodisponibilité de cet élément dans le sol, la cinétique de cet oligoélément...etc.

## Références bibliographiques

- [1] Chappuis P. (1991), *Les oligo-éléments en médecine et biologie*. Édité par Lavoisier, Paris.
- [2] Simonoff M., Simonoff G. (1991), *Le Sélénium et la vie*. Édité par Masson, Paris.
- [3] Combs G., Combs S. (1986), *The role of selenium in nutrition*. édité par Acad Press, New York.
- [4] Cotzias G.C. (1967), *Importance of trace substances in experimental health, as exemplified by manganese*. Proc. First. Conf. Trace Subst. Env. Health., Columbia edition, pp 5-19.
- [5] Favier A. (1990), *Métabolisme du cuivre 10359 C 10 et métabolisme du zinc (10359 D 10)*. Encyclopédie Médico-chirurgicale., Editions Techniques, Paris.
- [6] Favier A., Maljournal B. (1980), *Données récentes sur la biochimie de certains oligoéléments*. In : *Problèmes Actuels de Biochimie Appliquée*. 11<sup>ième</sup> series, édition Masson., Paris, pp 1-74.
- [7] Mertz W. (1986), *Trace elements in human and animal nutrition*. Edition Academic Press, New-York.
- [8] Komroff. M., *The travels of Marco Polo. Revised from Marsden's Translation*. Chapter 43, édition Manuel., New York, pp 81.
- [9] Berzelius Jacob J. (1817), *Lettre de M. Berzelius à M. Berthollet sur deux métaux nouveaux*. Vol 7, pp 199-207.
- [10] Schwarz K., Foltz C M. (1957), *Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration*. J. Am. Chem. Soc., pp 3292-3293.
- [11] Rotrack J T., Pope A L., Ganther H E., Swanson A B., Hafemen D G. Hoekstra W.G. (1973), *Selenium biochemical role as component of glutathione peroxidase*. Science vol 179, pp 588-590.
- [12] Reddy C C., Massaro E J. (1983), *Biochemistry of selenium, a brief overview*. Fundam App Toxicol., vol 3, pp 341-436.
- [13] Combs A F. Combs S B. (1986), *Chemical aspects of selenium*. In, *The role of selenium in nutrition*. Academic Press., New York, Chapter 2, pp 15-40.
- [14] Zingaro R A., Cooper C W. *Selenium*. édité par Van Nostrand Reinhold Company., New-York, pp 835.
- [15] Neve J. and Favier A. (1989), *Selenium in medicine and biology. Proceedings of the second international congress on trace elements in medicine and biology*. Avoriaz., France Walter de Gruyter., New-York.
- [16] Yansunu Medesse L. (1984), *Le sélénium : oligo-élément*. Thèse de doctorat d'état : Univ Paris 11.

- [17] **Bonnard N., Brondeau M T., Pillière F., Protois J.C., Schneider O., Serre P. (2002)**, *Sélénium et composés., cahier de notes documentaires – hygiène et sécurité du travail.* n°186, services techniques et médicaux de l'Institut National de Recherche et de Sécurité, fiche technique n°150.
- [18] **Lemly A D. (2004)**, *Aquatic selenium pollution is a global environment safety issue* *Ecotoxicology and Environment Safety.*, vol 59, pp 44-56.
- [19] **Burk R F. (1983)**, *Biological activity of selenium.* Annual review of nutrition., vol 3, pp 53-70.
- [20] **Néve J. (1989)**, *Selenium and cardiovascular pathology.* Pathologie et biologie., vol 37, n° 10, pp 1102-1106.
- [21] **Dubois F and Belleville F. (1988)**, *Sélénium : Rôle physiologique et intérêt en pathologie humaine.* Pathology biological., vol. 36, n°8, pp 1017-1025. 92 Ref.
- [22] **He Z L., Yang X.E., Stoffella P J. (2005)**, *Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment.* Journal of trace elements in medicine and biology., vol 19, pp 125-140.
- [23] **Malisa E P. (2001)**, *The behaviour of selenium in geological processes.* Environmental Geochemistry and Health., vol 23, pp 137-158.
- [24] **Oldfield J E. (1998)**, *Environmental implications of uses of selenium with animals in Frankenberger.* W.T., Jr., and Engberg, R.A., edition Environmental chemistry of selenium., Marcel Dekker edition , New York, pp 129-142.
- [25] **Robert M., Juste C. (1999)**, *Enjeux environnementaux et industriels – Dynamique des éléments traces dans l'écosystème sol. In : Spéciation des métaux dans le sol.* Les Cahiers du Club Crin., Paris, pp 15-37.
- [26] **Olsen O E. (1976)**, *Methods of analysis for selenium. A review.* In *proceedings of the symposium on selenium-tellurium in the environment.* Pihsburgh., Pennsylvania, Industrial health foundation, pp 67-84.
- [27] **Moxon A L., Olsen O E. (1974)**, *Selenium in agriculture.* New York edition Van Nostrand Reinhold.
- [28] **Köhrle J. (2004)**, *Selenium in biology and medicine—further progress and increasing interest.* Journal of Trace Elements in Medicine and Biology., vol 18, n°1, pp 61–63.
- [29] **Barceloux D G. (1999)**, *Selenium.* Clinical Toxicology., vol 37, n°2, pp 145-172.
- [30] **Navarro-Alarcon M., Cabrera-Vique C. (2008)**, *Selenium in food and human body.* A Review of the Total Environment., vol 400, pp 115-141.

- [31] Dumot E., Vanhaecke F and Corenelis R. (2006), *Selenium speciation from food source to metabolites: a critical review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry., vol 385, n°7, pp 1304-1323.
- [32] Lyons G., Stangoulis J., Graham R. (2003), *High-selenium wheat : Biofortification for better health*. Nutrition Research Review., vol 16, pp 45-60.
- [33] Sors T.G., Ellis D.R., Salt D.E. (2005), *Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants » Photosynthesis Research.*, vol.86, pp 373–389.
- [34] Richey B.(1978), *Le sélénium en élevage*. Thèse de Doctorat Vétérinaire, Lyon.
- [35] Baboula A. (1992), *L'étude de la nutrition en oligo-éléments du blé dur*.Mémoire d'Ingénieur en Agronomie, INA. Alger.
- [36] Ashworth D J., Shaw G. (2006), « *Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table » Science of the Total Environment.*, vol 370, pp 506-514.
- [37] Hayes K F., Roe A L., Brown G.E., Hodgson K O., Leckie J O., Parks G A. (1987), *In situ Xray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on a-FeOOH*. Science ., vol 238, n°60, pp 783- 786.
- [38] Meyer J., Schmidt A., Michalke K., Hensel R. (2007), *Volatilisation of metals and metalloids by the microbial population of an alluvial soil*. Systematic and Applied Microbiology., vol 30, pp 229–238.
- [39] Weast R C. (1980-1981),*Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc.,Boca Raton., 61<sup>st</sup> Edition, Florida.
- [40] Zayed A., Lytle C., M and Terry N. (1998), *Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants*. Planta., vol 206, pp 284-292.
- [41] Claon J S. (2004), *Exposition au mercure, à l'arsenic et au sélénium de l'écosystème et des populations riveraines de la lagune Aby (Côte d'Ivoire – Ghana) : recherche de bioindicateurs*. Thèse de l'Université de Montpellier I en cotutelle avec l'Université de Cocody (Côte d'Ivoire).
- [42] Pousset J. (2000), *Engrais vert et fertilité des sols*.Editions Agridécisions., Paris, pp 287.
- [43] Girling C A. (1984), *Selenium in agriculture and the environment*. Agriculture ecosystems and environment., vol 11, n° 1, pp 37-65.
- [44] Lemly A D. (1997), *Environmental implications of excessive selenium: A review* .Biomedical and Environmental Sciences., vol 10 ,n°4, pp 415-435.
- [45] Séby F. (1994), *Optimisation de méthodes analytiques pour la spéciation du sélénium inorganique dans les eaux et les sols*. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- [46] Sager M. (2006), *Selenium in agriculture, food and nutrition*.Pure and Applied Chemistry, vol 78, n°1, pp 111-133.

- [47] Ellis D R., Salt D E. (2003), *Plants, selenium and human health* Current opinion in plant biology., vol 6, pp 273-279.
- [48] Carvalho K M., Gallardo Williams M T. Benson R F., Martin DF. (2003), *Effects of Selenium Supplementation on Four Agricultural Crops*. Journal of Agricultural and Food Chemistry., vol 51, n°3, pp 704-709.
- [49] Hartikainen H. (2005), *Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology., vol 18, n°4, pp 309–318.
- [50] Ekholm P., Ylinen M., Koivistoinen P and Varo P. (1990), *Effects of general soil fertilization with sodium selenate in Finland on the selenium content of meat and fish*. Journal of Agricultural and Food Chemistry., vol 38, pp 695-698.
- [51] Ekholm P., Reinivuo H., Mattila P., Pakkala H., Koponen J., Happonen A., Hellström J and Ovaskainen M L. (2007), *Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland*. Journal of Food Composition and Analysis., vol 20, pp 487-495.
- [52] Sandström B. (1998), *Toxicity considerations when revising the Nordic nutrition recommendations*. The Journal of Nutrition., vol 128, pp 372S-374S.
- [53] Malisa E P. (2001), *The behaviour of selenium in geological processes*. Environmental Geochemistry and Health., vol 23, pp 137-158.
- [54] Diaz-Alarcon J P., Navarro-Alarcon M., Lopez-Garcia de la Serrana H., Lopez-Martinez M C. (1996), *Determination of selenium in cereals, legumes and dry fruits from southeastern Spain for calculation of daily dietary intake*. The Science of the Total Environment., vol 184, n°3, pp 183-189.
- [55] Shunsheng H., Ming H., Jinshun F. Xinyong Z., Yang J., Baiwan Z and Hua1 L. (2009), *Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China*. Journal of Environmental Sciences., vol 21, pp.481–487.
- [56] Hao F J., Lopez-Bellido F J., Gray C W., Whalley W R., Clark LJ. Mc Grath S.P. (2007), *Effects of soil compaction and irrigation on the concentrations of selenium and arsenic in wheat grains*. Science of the Total Environment., vol 372, pp 433-439.
- [57] Osweiller G D. (1996), *Toxicology*. NVMS. Williams & Wilkins., Philadelphia, pp 491.
- [58] Dupont P. (1986), *Les oligo-éléments : leurs comportements dans le sol et cultivars*. Bull Tech Inf , n°16 , pp 20.
- [59] Taurignan C. (1976), *Les myopathies nutritionnelles des jeunes ruminants*. Thèse de Doctorat Vétérinaire, Toulouse 69.

- [60] Duthil J. (1973), *Eléments d'écologie et d'agronomie*. Tome III, Edition J. B. Ballière., Paris, pp 635.
- [61] Pharma news (1999), *Le sélénium peut-il prévenir le cancer*. Éditions Pharma Nord Research., Danemark.
- [62] Thomson C D. (1998), *Selenium speciation in human body fluids*. Analyst., vol. 123, n° 5, pp.827-831.
- [63] Underwood E J., Suttle N F. (2004), *The mineral nutrition of livestock*. 3<sup>rd</sup>, Cambridge Edition: CABI Publishing., pp 614.
- [64] Tinggi U. (2003), *Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review*. Toxicology Letters., vol 137, pp 103-110.
- [65] Oldfield J E. (1992), *Risks and benefits in agricultural uses of selenium*. Environmental Geochemistry and Health., vol 14, pp 81-86.
- [66] Callejas M. (2009), *Le sélénium et la reproduction chez la vache diagnostic et prévention des carences*. Thèse de Doctorat Vétérinaire, École Nationale Vétérinaire d'Al fort.
- [67] Reilly C. (2006), *Selenium in food and health*. 2<sup>nd</sup> edition, ed Springer Science + Media., LLC, USA.
- [68] (1996), *Selenium in : Guidelines for drinking-water quality*. 2<sup>nd</sup> edition, vol 2, Health criteria and other supporting information Geneva, World Health Organization.
- [69] Mahapatra S., Tripathi R.M., Raghunath R and Sadasivan S. (2001), *Daily intake of Se by adult population of Mumbai, India*. The Science of the Total Environment., vol 277, pp.217-233.
- [70] Amouroux D., Liss P S., Tessier E., Hamren-Larsson M and Donard O F X. (2001), *Role of oceansas biogenic sources of selenium*. Earth and planetary science letters., vol 189, pp 277-283.
- [71] De Souza M P., Pilon-Smits E A H., Mel Lytle C M., Hwang S., Tai J., Honma T S U., Yeh L and Terry N. (1998), *Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilisation by Indian Mustard*. Plant Physiol., vol 117, pp 1487-1494.
- [72] National Academy of Sciences (1976), *Medical and biological effects of environmental pollutants, Selenium*, WASHINGTON, Dc.
- [73] Prattley J E and Mc Cfalane J D. (1974), *The effect of sulphate on the selenium content of pasture plants*. Aust.J exp Agric Anim., vol 14, pp 533-538.
- [74] Gierus M., Schawrtz F G., Kirchgeessnor M. (2002), *Selenium supplementation and selenium status of dairy cows fed diets on gross silage*. J. Anim Physiol Nutr., vol 86, pp 74-82.

- [75] **Higgs D J., Morris V C and Levander O A. (1972)**, *Effect of cooking on selenium content of foods.*J. Agric Food Chem., vol 29, pp 678-680.
- [76] **Lenz M and Lens P N L. (2009)**, *The essential toxin : the changing perception of selenium in environmental sciences. Science of the Total Environment.*, vol 407, pp 3620-3633.
- [77] **Gromadzinska J., Reszka E., Berzelius.K., Wasowicz W and Akesson B. (2008)**, *Selenium and cancer Biomarkers of selenium status and molecular actions of selenium supplements.* Eurpean Journal of Nutrition., vol 47, n°2, pp 29-50.
- [78] **Tapiero H., Towensend D M and Tew KD. (2003)**, *The antioxidant role of selenium and seleno- compounds. Biomedecine and Pharmacotherapy.*vol 57, pp 134-144.
- [79] **Johansson L., Gafvelin G and Arner ESJ. (2005)**, *Selenocysteine in proteins-properties and biotechnological use.* Biochimica et Biophysica Acta. vol 1726, pp 1-13.
- [80] **Rayman M., Goenaga Infante H and Sargent M. (2008)**, *Food-chain of selenium and human health : spotlight on speciation.* British Journal of Nutrition., vol 100, pp 238-253.
- [81]*Selenium.* (1987). WHO, Environmental Health Criteria 58<sup>th</sup> edition. World Earth Organisation, Suisse.
- [82] **Yoneda S and Suzuki KT. (1997)**, *Equimolar Hg-Se, Complex Binds to selenoprotein P.* Biochemichal and Biophysical Reaserch Comunicationq., vol 231, pp 7-11.
- [83] **Li Y F., Chen C., Li B., wang Q., Wang J., Gao Y., Zhao Y andChai Z. (2008)**, *Simultaneous speciation of selenium and mercury in humane urine samples from long-term mercury-exposed populations with supplantations of selenium enriched yeast by HPLC-ICP-MS.* Journal of analytical Atomic Spectrometry., vol 22, pp 925-930.
- [84] **Martin A. (1996)**, *La toxicité du sélénium.* Cahiers de nutrition et de diététique.,vol. 31, n° 6, pp 348-353.
- [85] **Baudat longchambon A. (1990)**, *Redécouverte d'un oligoélément : état actuel de nos connaissances sur le sélénium.* Thèse de médecine : Université Clermond- ferrand 1.
- [86] **Tranthien H. (1996)**, *Aspects bénéfiques et toxiques du sélénium.* Thèse de pharmacie : Université de Paris.
- [87] **Chauvelongueguen M. (1987)**, *Le Sélénium, oligo-élément indispensable à la vie, ses carences, sa place dans l'alimentation humaine.* Thèse de pharmacie: Université de Nantes.
- [88] **Dubald S. (1989)**, *Rôle du sélénium en nutrition humaine.* Thèse de pharmacie : Université de Strasbourg 1.
- [89]**Thomson J and Néve J. (1991)**, *Physiological and nutritional importance of selenium.*Experientia., vol. 47, n °2, pp 187-193.

- [90] Niang N N. (2002), Etude des variations du selenium chez les enfants sénégalés exposés au plomb d'origine automobile, vivant en milieu urbain (DAKAR) et en milieu rural (KHOMBOLE). Thèse de Doctorat en Pharmacie, Université Cheikh Anta Diop Dakar. Senegal.
- [91] Graham T W. (1991), Trace element deficiencies in cattle. Vet. Clin.North. Am. Food. Anim. Pract, vol 7, pp 153-215.
- [92] Cawley G D. (1987), Selenim and weak calf sandroms. Vet. Rec, vol 120, pp 47.
- [93] Zust J., Hrovatin B and Simindic B. (1996), Assesment of selenium and vitamin E in dairy hards and clinical disease in crabs. Vet.Rec, vol 139, pp 391-394.
- [94] Davis P A., McDowell L R., Wilkinson N S., Buergelt C D., Van Alstyne R., Weldon R N and Marshall T T. (2006), Effects of selenium levels in ewe diets on selenium in milkand the plasma and tissue selenium concentrations of lambs. Small Ruminant Research., vol 65, pp 14-23.
- [95] Maite Sanz A and Carlos Diaz R. (1995), Selenium concentration in milks. Food Chemtirry., vol 52, pp 1-18.
- [96] Guyot H., Allaoui H and Rollim F. (2004), Trace elements deficiencies in the pathogenesis of respiratory distress syndrome in the nature new born calf. In, Proceedings of the 23<sup>rd</sup> world Briiatrics Congress., Quebec.
- [97] Andrews E D and Hartley W J. (1986), Selenium-responsive diseases of animals in New Zeland. N. Z. Vet. J., vol 16, pp 3-17.
- [98] Sanders D E. (1984), Use of selenium in problem cattle heards. Modern Vet.Pract., vol 65, pp 136-138.
- [99] Lech T. (2002), Suicide by sodium tetraoxoselenate (VI) poisoning. Forensic Science International., vol 130, pp 44-48.
- [100] Athmani A S. (2007), Evaluation de la qualité des eaux de surface du bassin versant Oued MedjerdaSouk Ahras. Mémoire de Magister, Centre universitaire de Souk Ahras.
- [101] DPAT: Direction de planification et d'aménagement du territoire wilaya de Souk ahras.
- [102]Hagège A., Lamotte A., Leroy M.(1998),Analyse de Traces et d'Ultra traces d'Eléments. Techniques d'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, papier N°T A 5, p 3860.
- [103]Mauchien P. (1990),Spectrofluorimètrie Moléculaire et Spectrométrie de Fluorescence Atomique, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation p 2835.
- [104]Norme NF EN ISO 15586, (2004),Qualité de l'eau - Dosage des éléments-traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.
- [105]DEVIER M H. (2003), Etude intégrée sur l'impact des différentes Classes de contaminants (Composes Organostanniques, Métaux, HAP, PCB) sur les Moules. Bioaccumulation et réponses Biochimiques. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1, France,

- [106] **Péré J P. (1999)**, *Techniques spectroscopiques en biochimie analytique* : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 150 p. Biologie et technique.
- [107] **Clément M., Pieltain F. (2003)**, *Analyse chimique des sols*. Edition TEC and DOC. Lavoisier, Paris.
- [108] **Baize, D. (2000)**. *Guide des analyses en pédologie* : choix, expression, présentation, interprétation. Edition, INRA. Paris, 257 p.
- [109] **Afnor., (1996)**. *Qualité des sols*, échantillonnage, méthode de prélèvement d'échantillon de sol, NF X 31-100, Paris.
- [110] **Kathyrjn J., Lamb L., Hill S. (1998)**. *Microwave digestion procedures for environmental matrices*. The Analyst, vol 123, p 103R- 133R.
- [111] **Bermejo-Barrea P., Pineiro A., Muniz-Naveiro O and Gomez-Fernandez A M J. (2000)**, *Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B, vol 55; p1351-1371.
- [112] **EPA 3051A** *Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils*. Environment Protection Agency- United States.
- [113] **FAO., (1975)**: Manuel of methods of analysis for heavy metals in aquatic environment research. Part I: *Method for detection, measurement and monitoring of water pollution*. FAO. Fisheries Technical Paper N° 137, United Nations.
- [114] **Rodier J. (1984)**, *L'analyse de l'eau*. Eaux naturelles - eaux résiduelles - eaux de mer, 7<sup>ime</sup> Edition Dunod, Paris,
- [115] **Gangard J., Huget C., Ryser J P. (1988)**, *L'analyse du sol et du végétal dans la conduite de fertilisation, le contrôle de la qualité des fruits*. Secrétariat générale OILB/SROP, Edition Diffusion ACTA, 87 p.
- [116] **F.A.O. (2003)**, *Les engrais et leurs applications, Précis à l'usage des agents de vulgarisation agricole*. Quatrième édition, Editions F.A.O., I.F.A. (Paris, France) et IMPHOS (Casablanca, Maroc). pp 84.
- [116] **Heller R., Esnault R et Lance C. (1998)**. *Physiologie végétale*. I Nutrition, 6ème Edition de l'abrégé, Imprimerie Dunod, Paris 323 p.
- [117] **Bensaadi A. (2004)**, *Contribution à l'étude de l'état nutritionnel des vergers de pommier dans la région d'Ychemoul.*, Mémoire d'ingénieur, Univ Batna., 88 p.
- [118] **Eliard J L. (1979)**, *Base de la production végétale*, Manuel d'agriculture générale, Edition J. B. Ballière., Paris, pp 344.

- [119] Flandysz J. (1993), Some toxic and essential trace metals in cattle from the northern part of Poland. Sci Total Environ., vol 136, pp 177-191.
- [120] He Z L. Yang X E., Stoffella P J. (2005), Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Biology and Medecine of Trace Elements., vol 19, pp 125-140.
- [120] N'Pouna H. (1982), Etat de quelques oligo-éléments (Fe, Mn, Zn, Cu) dans certains types de sols du Hodna (W. de M'Sila). Thèse d'Ingénieur en Agronomie, INA. Alger, pp 118.
- [121] Lamand M. (1991), Les oligo-éléments dans la biosphère. In : «Les oligo-éléments en médecine et biologie». Chappuis, P. Coord. Lavoisier, Tec et Doc., Edition. Médicales Internationales, pp 460-468.
- [122] Perigaud S. (1971), Liaisons carencielles entre sols, végétaux et animaux. Ann. Nut. Alim., vol 25, pp 327-378.
- [123] Tembo B D., Sichilongo K., Cernak J. (2006), Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around kabwe town in Zambia. Chemosphere., vol 63, n 3, pp 497-501.
- [124] Aubert H and Pinta M. (1971), Les éléments trace dans le sol. Ed. ORSTOM., Paris, pp 104.
- [125] Coïc Y and Coppenet M. (1989), Les oligo-éléments en agriculture et élevage incidence sur la nutrition humaine. Edition INRA., Paris, pp 114.
- [126] Favier A., Arnaud J and Fauve. L. (1986), Le zinc en médecine et biologie. Edition Médicales Internationales., pp 301.
- [127] Ablain F. (2002), Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issues de boue de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse de Doctorat, Université de Renne, pp 148.
- [128] Lamand M. (1978), Les oligo-éléments. Dalfoz., Edition Paris, pp 78.
- [129] Wild A. (1996), Soils and the environment. An introduction. Cambridge low Price Editions., UK, pp 287.
- [130] Fordyce F. (2005), Selenium deficiency and toxicity in the environment. Essentials Med., Geol, pp 373-415.
- [131] Neal R H. (1995), Selenium. In: Edition Alloway, B.J, Heavy Metals in Soils, second edition Blackie Academic and Professional, London, pp 260-283.
- [132] Shand C A., Eriksson J., Dahlin A S., Lumsdon D G. (2012), Selenium concentrations in national inventory soils from Scotland and Sweden and their relationship with geochemical factors. Journal of Geochemical Exploration., vol 121, pp 4-14.
- [133] Fordyce F M., Brereton N., Hughes J., Luo W., Lewis J. (2010), An initial study to assess the use of geological parent materials to predict the Se concentration in overlying soils and in five

*staple foodstuffs produced on them in Scotland*. Science of the Total Environment., vol 408, pp 5295–5305.

[134] Ermakov V., Jovanovic L. (2010), *Characteristics of selenium migration in soil–plant system of East Meshchera and Transbaikalia*. Journal of Geochemical Exploration., vol 107, pp 200–205.

[135] Wang M C., Chen H M. (2003), *Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils*. Chemosphere., vol 52, pp 585–593.

[136] Wakim R., Bashour I., Nimah M., Sidahmed M and Toufeili I. (2010), *Selenium levels in Lebanese environment*. Journal of Geochemical Exploration., volume 107, pp 94–99.

[137] Sanjiv K Y., Ishwar S., Devender S and Sang-Do H. (2005), *Selenium status in soils of northern districts of India*. Journal of Environmental Management., vol 75, pp 129–132.

[138] Shand C A., Eriksson J., Dahlin A S and Lumsdon D G. (2012), *Selenium concentrations in national inventory soils from Scotland and Sweden and their relationship with geochemical factors*. Journal of Geochemical Exploration., vol 121, pp 4–14.

[139] Hawkesford M.J., Zhao F.J. (2007), *Review: strategies for increasing the selenium content of wheat*. J. Cereal Sci., vol 46, pp 282–292.

[140] Roca-Perez L., Gil C., Cervera M.L., González A., Ramos-Miras J., Pons V., Bech J and Boluda R. (2010), *Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils*. Journal of Geochemical Exploration., vol 107, pp 110–116.

[141] Beladel B., Nedjimi B., Mansouri A., Tahtat D., Belamri M. Tchanchane A.F., Khelfaoui F. and Benamar M.E.A. (2013), *Selenium content in wheat and estimation of the selenium daily intake in different regions of Algeria*. Applied Radiation and Isotopes., vol 71, pp 7–10.

[142] Yonghua L., Wang W., Kunli L., Hairong L. (2008), *Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China*. Journal of Environmental Sciences., vol 20, pp.859–864.

[143] Takaharu M., Kazuo K and Takashi O. (2001), *Map of selenium content in soil in Japan*. Journal of Health Science., vol 47, n 4, pp.407–413.

[144] Selim H M., Sparks D L. (2001), *Heavy Metals Release in Soils*. Lewis Publishers., Chapter 9, pp 191–206.

[145] Tan K H. (1989), *Soil Sampling, Preparation, and Analysis*. CRC press, Taylor and Francis Group., USA.

[146] Johnson C C., Breward N. (2004), *G-BASE geochemical baseline survey of the environment. Commissioned Report CR/04/016N*. British Geological Survey., Keyworth, Notts.

- [147] Tume P., Bech J., Longan L I., Tume L., Reverter F and Sepulveda B. (2006a), Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). Ecological Engineering, vol 27, pp 145–152.
- [148] Naftz D L., Rice J A. (1989), Geochemical processes controlling selenium in ground water after mining, Powder River Basin, Wyoming, U.S.A. Applied Geochemistry, vol 4, pp 565–575.
- [149] Kabata-Pendias A. (2001), Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press LLC, USA.
- [150] Chen M., Lena Q M., Harris W G. (1999), Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. Journal of Environmental Quality., 28, pp.1173–1181.
- [151] Reglero M M., Monsalve-González L., Taggart M A., Mateo R. (2008), Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain. The Science of the Total Environment., vol 406, pp 287–297.
- [152] Morera M T., Echeverría JC., Mazkarian C., Garrido J J. (2001), Isotherms and sequential extraction procedure for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. Environmental Pollution., vol 113, pp 135–144.
- [153] Gil C. Boluda R. Ramos J. (2004), Determination and evaluation of cadmium of lead and nickel in greenhouse soils of Almería (Spain). Chemosphere., vol 55, pp 1027–1034.
- [154] Gil C., Ramos-Miras J., Roca-Pérez L., Boluda R. (2010), Determination and assessment of mercury content in calcareous soils. Chemosphere., vol 78, pp 409–415.
- [155] Rodríguez J A. Grau J M., López-Arias M. (2006), Heavy metal contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of multivariate geostatistical methods to study spatial variations. Environmental Pollution., vol 144, pp 1001–1012.
- [156] Néve J. Vertongen F. Molle L. (1985), Selenium deficiency. Clinics in endocrinology and metabolism, vol. n 14, n° 3, pp 629-656.
- [157] Sirichakwal P P., Puwastien P., Plongam J., Kongkachiuchai R. (2005), Selenium content of Thai foods. Journal of Food Composition and Analysis., vol 18, n 1, pp 47- 59.
- [158] Klavec T., Mandic M L., Grgic J., Primorac L J., Perl A., Krstanovic V. (2004), Selenium in selected foods grown or purchased in easter Croatia. Food Chemistry., vol 85 n 3, pp 445- 452.
- [159] Al-Ahmari K. (2009), Selenium content in selected foods from the Saudi Arabia market and estimation of the daily intake. Arabian J. Chem., vol 2, n 2, pp 95-99.
- [160] Choi Y., Kim J., Lee H S., Kim C., Hwang I., Park H K., Ohe C H . (2009), Selenium content in representative Korean foods. Journal of Food Composition and Analysis., vol 22, pp 117.

- [161] Gao J., Liu Y., Huang Y., Lin Z., Banuelos G S., Lam M H. and Xuebin Y. (2011), Daily selenium intake in moderate selenium deficiency area of Suzhou, China. Food Chem., vol 126, n 3, pp 1088-1093.
- [162] Mahapatra S., Tripathi R.M., Raghunath R., Sadasivan S. (2001), Daily intake of Se by adult population of Mumbai, India. The Science of the Total Environment, vol 277, pp 217-233.
- [163] Wu L. (2004), Review of 15 years of research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol 57, pp 257-269.
- [164] Juzl M., Hlusek J., Elzner P., Losak T. (2007), The effect of graded doses of selenium in the soil on yield-forming parameters and Se content in potatoes. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, vol 55, n 1, pp 71-80.
- [165] Sager M. (2006), Selenium in agriculture food and nutrition. Pure and Applied Chemistry, vol 78, n 1, pp 111-133.
- [166] Al-Saleh I.A. Al-Doush I.(1997), Selenium levels in wheat grains grown in Saudi Arabia. Bull. Environ. Contam. Toxicol., vol 59, pp 590–594.
- [167] Reilly C. (1993), Selenium in health and disease: a review. Aust. J. Nutr. Diet., vol 50, pp 136–144.
- [168] White C L., Robson A D., Fisher H M. (1981), Variation in nitrogen, sulphur, selenium, cobalt, manganese, copper and zinc contents of grain from wheat and two lupin species grown in a range of mediterranean environment. Aust. J. Agric. Res., vol 32, pp 47–59.
- [169] Alfthan G., Bogye G., Aro A., Feher J. (1992), The human selenium status in Hungary. J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis., vol 6, pp 233–238.
- [170] FAO/WHO 2002. Human vitamin and mineral requirements. Report of a joint FAO/ WHO expert consultation Bangkok, Thailand.
- [171] Pappa E C., Pappas A C., Surai P F. (2006), Selenium content in selected foods from the Greek market and estimation of the daily intake. Total of the Environment, vol 372, pp 100-108.
- [172] Sigrist M., Brusa L., Campagnoli D., Beldoménico H. ( 2012), Determination of selenium in selected food samples from Argentina and estimation of their contribution to the selenium dietary intake. Food Chemistry, vol 134, pp 1932-1937.
- [173] Tahat D., Benamar M M ., Aklil K., Mouzai M and Azebouche A. (2003), Selenium intake in foods ration in the region of Algiers. Journal of Trace and Microprobe Techniques, vol 21, n 1, pp 181-188.

- [174] Johnston J N., Savage G P. (1991), *Mercury consumption and toxicity with reference to fish and fish meal*. Nutr Abstr Rev. vol 61, pp 73–116.
- [175] Chapman D and Kimstach V. ( 1996), *Selection of water quality variables water quality assessments*. Chapman edition, 2<sup>nd</sup> edition E and F N Spon, London, pp 59-126.
- [176] Behloul S. (2009), *Evaluation de la matière organique dans l'eau du Barrage de Timgad*. Mémoire de Magister, Université d'El Hadj Lakgdar Batna.
- [177] Belghiti M L., Chahlaoui A et Bengouni D. (2013), *Caractéristiques physico-chimiques des eaux de certains puits utilisés comme source d'eau potable en milieu rural dans la région de Meknès (Maroc)*. Science Lib Editions Mersenne, vol 5, pp 1-16.
- [178] Ouarti S E. (2013), *Influence des rejets de la STEP sur la qualité d'eau d'oued Medjerda et du Barrage d'Ain Dalai*. Mémoire de Master 2. Université Mohamed Cherif Messaadia, Souk Ahras.
- [179] Baziz N. (2008), *Etude sur la qualité de l'eau potable et risques potentiels sur la santé cas de la ville de Batna*. Magister, Université d'El Hadj Lakgdar, Batna.
- [180] Saleh M A., Abdel-Rahman F H., Woodard B B., Clark S., Wallace C., Aboaba A., Zhang W and Nance J H.(2008), *Chemical, microbial and physical evaluation of commercial bottled waters in greater Houston area of Texas*. Journal of Environmental Science and Health Part A, vol 43, pp 335–347.
- [181] Semerjian L A. (2011), *Quality assessment of various bottled waters marketed in Lebanon*. Environ Monit Assess, vol 172, pp 275–285.
- [182] Al Fraij K M., Abd El Aleem M K and Al Ajmy H. (1999), *Comparative study of potable and mineral waters available in the state of Kwait*. Desalination, vol 123, pp 253-264.
- [183] Saleh M. Ewane, E.; Jones J., Wilson B. (2001), *Chemical evaluation of commercial bottled drinkingwater from Egypt*. J.FoodComp., vol 14, 127–152.
- [184] Karamanis D., Stamoulis K and Ioannides K G. (2007), *Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece*. Desalination, vol 213, pp 90–97.
- [185] Robberecht H and Deelstra H. (1994), *Factors influencing blood selenium concentration values*. J Trace Elem Elcrolytes Health Dis, vol 8, pp 129-143.
- [186] Liold B., Liold R S., Clayton B E.(1983), *Effect of smoking, alcohol and other factors on the selenium status of a healthy population*. J Epidem Commun Health, vol 37, pp 1171-1173.
- [187] Lombeck I., Kasperek K., Harbisch H D., Feinendegen L E and Bermer H J. (1997), *The selenium state of healthy children. I. Serum selenium concentration at different ages: activity of glutathione peroxidase of erythrocytes at different ages*, Eur J Pediatr, vol 175, pp 81-88.

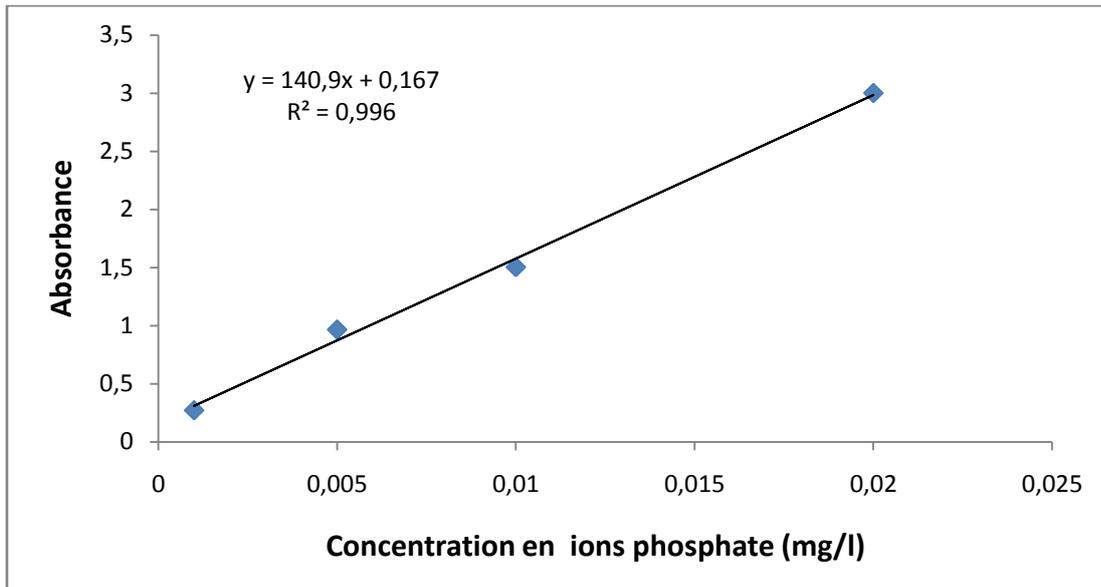
- [188] Bratakos M S., Kanaki H C., Vasiliou-Waite A and Inconnu P V. (1990), *The nutritional selenium status of healthy Greeks*, Sci Total Environ, vol 91, pp 161-176.
- [189] Mikac-Devic M., Ferenc D and Tiefenbach A. (1990), *Serum selenium levels in untreated children with acute lymphoblastic leukemia*, I J Trace Element Electrolytes Health Dis, vol 4, pp 7-10.
- [190] Menubas K., Ciu S., Gokmen I., Diab N and Cavdar A O. (1992), *Selenium status of normal Turkish children*, Biol trace Elem Res, vol 33, pp 60-67.
- [191] Malvy D J M., Arnauld J., Burtschy B., Richard M J., Favier H., Houot O and Amédée-Manseme O. (1993), *reference values for serum zinc and selenium of French healthy children*, Eur J Epidemiol, vol 9, pp 155-161.
- [192] Kostakopoulos A., Kostalos A., Alexopoulos J., Sofras F., Deliveliotis C and Kallistratos G. (1990), *Serum selenium levels in healthy adults and its changes in chronic renal failure*, Int Urol Nephrol, vol 22, 397-401.
- [193] Yamaguchi T., Uchimura K., Hamada M., Inoue K and Shibuya N. (1992), *Selenium concentrations and glutathione peroxidase activity in plasma and erythrocytes from human blood*, J Clin Biochem Nutr, vol 12, pp 41-50.
- [194] Fernandez-Banares F., Dltz C., Mingorance M D., Cabré E., Lachica M., Abad-Larus A., Gill A., Esteve M., Giné J J and Gassult MA. (1990), *Low serum selenium concentration in a healthy population resident in Catalunya report*, Eur J Clin Nutr, vol 44, pp 225-229.
- [195] Lockitch G. (1989), *Selenium clinical significance and analytical concepts*, Crit Rev Clin Lab Sci, vol 27, pp 483-531.
- [196] Kuroda M., Imura T., Morikawa K and Hasegawa T. (1988), *Decreased serum levels of selenium and glutathione peroxidase activity with aging, malignancy and chronic hemodialysis*, Trace Elem Med, vol 5, pp 97-103.
- [197] Campbell D., Bunker V W., Thomas A J and Clayton B E. (1989), *Selenium and vitamin E status of healthy and institutionalized elderly subjects: analysis of plasma, erythrocytes and platelets*, Br J Nutr, vol 62, pp 221-227.
- [198] Bortoli A., Fazzin G., Marchiori M., Mello F., Burgiolo R and Martelli F. (1991), *Selenium status and effect of selenium supplementation in a group of elderly women*, J Trace Elem Electrolytes Health, vol 5, pp 19-21.
- [199] Verlinden M., Van Sprundel M., Vander Auwera J C and Eylenbosch W J. (1983), *The selenium status of Belgian population groups, I. Healthy adults*. Biol Trace Elem Res, vol 5, pp 91-102.

- [200] **Dennouni-Medjati N., Yahia H., Attar T. and Larabi L. (2012)**, Whole Blood Selenium Levels in Healthy Adults from the West of Algeria. *Biol. Trace. Elem. Res.*, vol 147, n 1-3, pp 44-48.
- [201] **Arnaud, J.; Bertrais, S.; Roussel, A.M et al. (2006)**, Serum selenium determination in French adults: The SUVIM.AX study, *British J of Nutri*, vol95, pp 313-320.
- [202] **Sesana, G.; Baji, A.; Toffoletto, F.; Sega, R and Ghezzi, L.(1992)**, Plasma selenium levels of the general population of an area in northern Italy. *Sci Total Environ*, vol 120, pp 96-102.
- [203] **Oster O., Schimiedel G and Prellwitz W. ( 1988)**, Correlation of blood selenium with hematological parameters in west German adults, vol 15, pp 47-81.
- [204] **Kafai, M.R.; Ganji, V. (2003)**, Sex, age, geographical location, smoking, and alcohol consumption influence serum selenium concentrations in the USA: third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988–1994, *J Trace Elem Med Biol*, vol17, pp 13–18.
- [205] **Milma N., Hanse J C., Mathiassen B and Bohm J. (1993)**, Serum levels of bromine, copper, zinc and selenium in a Greenlandic Inuit hunter population from the thule district, *Trace Elem Med*, vol 10, pp 60-65.
- [206] **Marano G., Spagnolo A., Morisi G and Menotti A. (1991)**, Changes of serum selenium and serum cholesterol in children during sexual maturation, *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*, vol 4, pp 59-61.
- [207] **Nève J. (1991)**, Methods in determination of selenium states, *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*, vol 5, pp 1-17.
- [208] **Heese D V H., Lawrence M A., Dempster W S and Pocok F. (1988)**, Reference concentrations of serum selenium and manganese in healthy multiparas, *S A Medical J*, vol 73, pp pp 163-165.
- [209] **Rayman M P. (2000)**, The importance of selenium to human health. *Lancet* , vol , pp 356:233–41.
- [210] **Marchaluk E., Persson-Moschos M., Thorling E B., Akesson B. (1995)**, Variation in selenoprotein P concentration in serum from different European regions, *Eur J Clin Nutr*, vol 49, pp 42–8.
- [211] **Alfthan G, Aro A, Arvilommi H, Huttunen JK.(1991)**, Selenium metabolism and platelet glutathione peroxidase activity in healthy Finnish men: effects of selenium yeast, selenite, and selenate. *Am J Clin Nutr*, vol 53, pp 120–5.
- [212] **Duffield A J, Thomson C D, Hill K E, Williams S. (1999)**, An estimation of selenium requirements for New Zealanders. *Am J Clin Nutr*, vol 70, pp 896–903.
- [213] **Rayman M P.(1997)**, Dietary selenium, *Time to Act*, vol 314, pp 387–8.

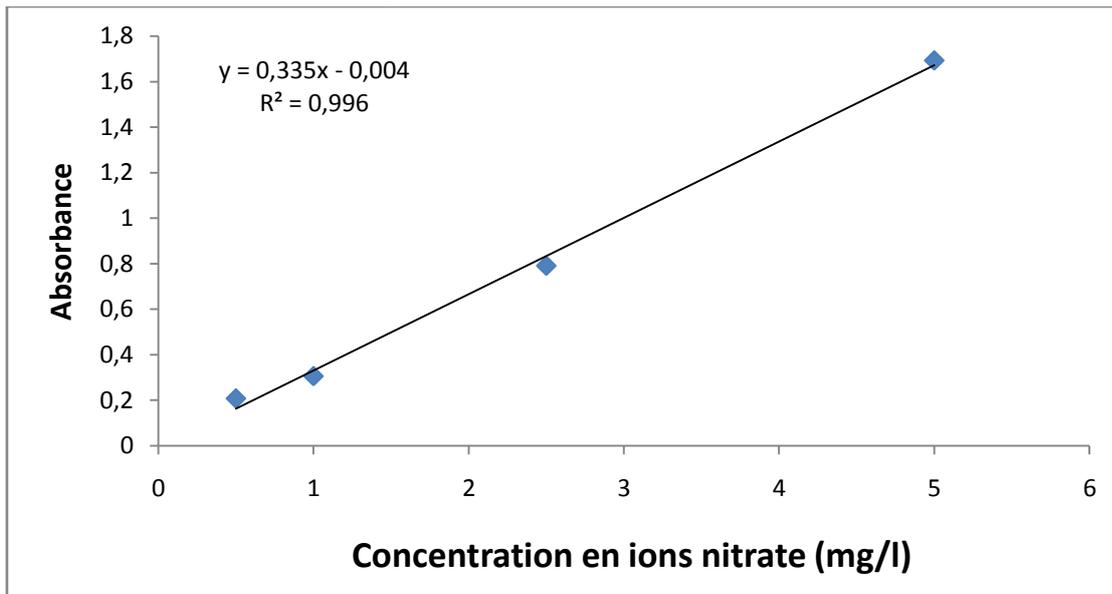
[214] Nait Merzoug A.Merazig H.and Haouam L. (2013), *Determination of selenium levels in foods and plasma in a northeast region of algeria.* Food Science and Technology Letters., Volume 4, Issue 1, pp.36-40.

ANNEXE

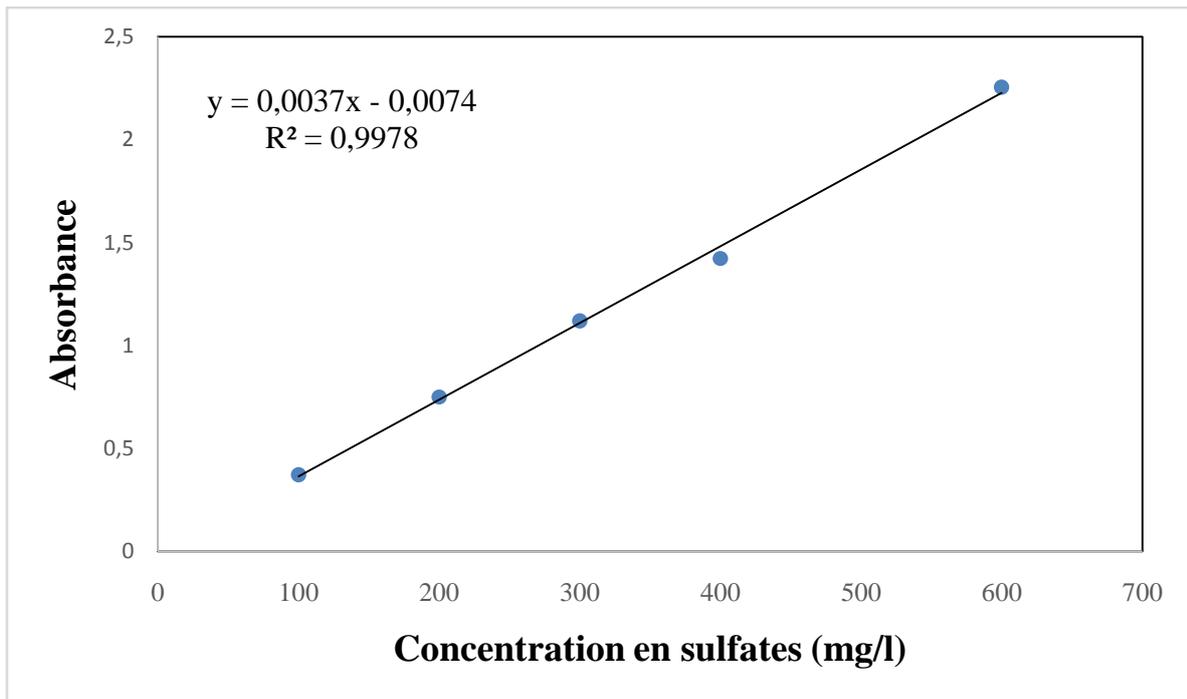
I. Courbe d'étalonnage des ions phosphate.



II. Courbe d'étalonnage des ions nitrate



III. Courbe d'étalonnage des ions sulfate



IV. Courbe d'étalonnage du fer

V. Courbe d'étalonnage du cuivre

VI. Courbe d'étalonnage du zinc

VII.

