UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI
****
INSTITUT NATIONAL DE L'EAU
****
DEPARTEMENT D'HYDROLOGIE ET GESTION DES RESSOURCES EN EAU

Mémoire de fin de formation présenté par :

SOTONDJI Gbègnidaho François Rodolphe

Pour l'obtention du diplôme de

Master Professionnel en Hydrologie

***Option :* ECOHYDROLOGIE**

****

***Thème* :**

Impacts des polluants (phosphore, azote et potassium) issus des activités agricoles sur les sols et les eaux du lac Toho

MAITRE DE MEMOIRE

Dr Sèwèdo Arsène Lyde TOMETIN

Maître - Assistant (CAMES)

SUPERVISEUR

Dr Waris Kèwouyèmi CHOUTI

Maître de Conférences (CAMES)

PROMOTION : 2021-2022

DEDICACE

A mon grand frère **AGOSSOU Kpatindé Francis,**

je vous offre ce travail pour votre soutien.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué aux seins :

- Du Laboratoire de Chimie Inorganique et de l'Environnement (LaCIE) ;
- Et du Laboratoire Kaba de Recherches en Chimie et Applications (LaKReCA),

Sous la direction du **Dr (MC) Waris K. CHOUTI**, Directeur du LaCIE et de l'encadrement du **Dr Lyde TOMETIN**. C'est le fruit d'un projet qui a connu l'accompagnement de plusieurs personnes que nous tenons à remercier.

Je remercie Dieu le tout puissant qui m'a accordé la vie. Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance au **Dr (MC) Waris K. CHOUTI** pour m'avoir accueilli dans le laboratoire (LaCIE) et accepté de superviser ce travail. L'apprentissage a été dense et fructueux.

A mon encadrant **Dr Lyde TOMETIN**, pour sa disponibilité, son encouragement, son soutien et ses multiples services. Merci pour la rigueur, la détermination, la précision et le sens du travail bien fait. Je voudrais également remercier de tout mon cœur le **Professeur Jacques FATOMBI**, Directeur du LaKReCA pour m'avoir accueilli dans le LaKReCA et mis à ma disposition tout le matériel. Merci infiniment aux **Dr Nafiou CHITOU, Dr Odilon NONFODJI, Dr Chabi AGANI** pour leurs disponibilités tout au long de ce travail. Merci à **M. Sanni GUERA** pour sa disponibilité.

Qu'il me soit également permis d'exprimer ma gratitude au **Professeur Daouda MAMA** Directeur de l'Institut National de l'Eau (INE/UAC), **Dr (Mc) Abdou karim ALLASSANE, Dr (Mc) Flavien DOVONOU, Dr Firmin ADANDEDJI, Dr Ousmane BOUKARI.**

A mon père : SOTONDJI Agossou, ma mère : ESSEMADO Akuya et mes frère : AGOSSOU Hinnoutondji Elysé, AGOSSOU Dègnibo Robert, AGOSSOU Koudjangnihoué Jonas, AGOSSOU Aubin ; merci pour votre amour et votre soutien indéfectible à mon égard.

A ma grande sœur AGOSSOU Elisabeth, son époux et ces enfants et à toutes les familles : AGOSSOU, BOCO, DEGLA, TOSSOU, DOSSOUVO et KPODONOU de OUESSE WOGOUDO, recevez ici mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

RESUME

Le lac Toho situé au sud du Bénin a connu à plusieurs reprises la mort des poissons en 2012, 2018 et en 2021. L'objectif de ce travail est d'évaluer les teneurs des différentes formes du phosphore, d'azote et du potassium disponibles dans les sols cultivés autour du lac Toho et leurs impacts sur les ressources en eaux. Pour atteindre l'objectif fixé, les eaux et les sols ont été prélevés. Différentes analyses ont été effectuées sur les différents échantillons, la mesure des pH a été effectuée selon la norme NFX31-103, la matière organique selon la méthode de Walkey-Black, l'humidité par la norme AFNOR X31-102. Le phosphore total et ses différentes fractions ont été réalisés en deux étapes : l'extraction par le protocole de Rydin-Welch et le dosage des extraits par un spectrophotomètre 1600PC. La détermination d'azote et ses différentes formes sont réalisées par la norme AFNOR NF 90-015-2 pour NH_4^+ et la norme EN ISO 13395 pour NO_3^- et NO_2^-, les résultats issus de nos analyses ont été traités avec le logiciel Microsoft Excel.

Il en résulte que les sols autours du lac Toho sont généralement acides avec un pH eau moyen de 6,91±1,33. Contrairement à l'humidité qui est constante au niveau des deux premiers horizons (17%,17% et 18%) et la matière organique qui est constante au niveau des deux derniers horizons (7%, 6% et 6%). Ces sols sont riches en phosphore avec une concentration moyenne de 10099 µg/g. Toutes les cinq fractions du phosphore sont représentées (P-Labile, P-Fe, P-org, P-Ca, P-résiduel) dans l'ordre P-résiduel > P-org > P-Ca > P-Fe > P-Labile. Les différentes formes d'azote analysées dans le sol présentent des teneurs comprisent entre 9,110 mg/kg et 35,155 mg/kg (nitrate), 5,457 et 21,058 mg/kg (nitrite), 2,014mg/kg et 7,771 mg/kg (ammonium). L'analyse des eaux montre que l'eau est aussi chargée par l'azote dont le nitrite et l'ammonium et le phosphate. La présence du phosphore, de l'azote et du potassium dans les sols et les eaux qui se dirigent vers le lac nous permet de conclure que la contamination du sol par les résidus d'engrais chimiques est à l'origine de la pollution du lac Toho et de la mort des poissons.

Mots clés : phosphore, azote**,** potassium, eaux, fractions du phosphore

ABSTRACT

Lake Toho located in southern Benin has experienced several fish kills in 2012, 2018 and 2021. The objective of this work is to evaluate the levels of different forms of phosphorus, nitrogen and potassium available in the cultivated soils around Lake Toho and their impacts on water resources. To achieve the objective, water and soil samples were collected. Different analyses were carried out on the different samples, the measurement of pH was carried out according to the NFX31-103 standard, organic matter according to the Walkey-Black method, and moisture by the AFNOR X31-102 standard. The total phosphorus and its different fractions was carried out in two steps : the extraction by the protocol of Rydin-Welch and the determination of the extracts by a spectrophotometer 1600PC. The determination of nitrogen and its different forms are carried out by the standard AFNOR NF 90-015-2 for NH_4^+ and the standard EN ISO 13395 for NO_3^- and NO_2^-, the results resulting from our analyses were treated with the software Microsoft Excel.

The results show that the soils around Lake Toho are generally acidic with an average water pH of 6.91±1,33. Contrary to the humidity which is constant in the first two horizons (17%, 17% and 18%) and the organic matter which is constant in the last two horizons (7%, 6% and 6%). These soils are rich in phosphorus with an average concentration of 10099 µg/g. All five phosphorus fractions are represented (P-Labile, P-Fe, P-org, P-Ca, P-residual) in the order P-residual > P-org > P-Ca > P-Fe > P-Labile. The different forms of nitrogen analysed in the soil show contents between 9.110 mg/kg and 35.155 mg/kg (nitrate), 5.457 and 21.058 mg/kg (nitrite), 2.014mg/kg and 7.771 mg/kg (ammonium). The water analysis shows that the water is also loaded with nitrogen including nitrite and ammonium and phosphate. The presence of phosphorus, nitrogen and potassium in the soils and the waters that flow into the lake allows us to conclude that the contamination of the soil by the residues of chemical fertilizers is at the origin of the pollution of the lake Toho and the death of the fish.

Key words : phosphorus, nitrogen, potassium, water, phosphorus fractions, lake Toho

SIGLES ET ABREVIATIONS

P-T : Phosphore Total

P-Fe : Phosphore lié au fer

P-Org: Phosphore lié à la matière organique

P-Ca: Phosphore lié au Calcium

P-res: Phosphore résiduel

NH_4^+: Ammonium

NO_2^-: Nitrite

NO_3^-: Nitrate

FAST: Faculté des Sciences et Techniques

INE: Institut National de l'Eau

MO: Matière Organique

GPS: Global Positionning System

IGN: Institut Géographique National

INRAB: Institut National des Recherches Agricoles du Bénin.

LaKReCA: Laboratoire Kaba de Recherche en Chimie et Applications

LaCIE: Laboratoire de Chimie Inorganique et de l'Environnement

N: Azote

P: Phosphore

K: Potassium

pH: Potentiel Hydrogène

PIA: Phosphore Inorganique Apathique

PINA: Phosphore Inorganique Non Apathique

PIP: Phosphore Inorganique Particulaire

UAC: Université d'Abomey-Calavi

DCE: Directive Cadre sur l'Eau

AFNOR: Association Française de Normalisation

CRAAQ: Centre de Références en Agricultures et Agroalimentaire du Québec

PNE: Partenariat National de l'Eau du Bénin

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Cycle du Potassium 23
Figure 2 : Carte de la zone d'étude 25
Figure 3 : Carte d'échantillonnage 32
Figure 4 : Variations du pH eau des sols 35
Figure 5 : Variations du pH kcl des sols 36
Figure 6 : La valeur d'humidité des sols 36
Figure 7 : La teneur de la matière organique des sols 37
Figure 8 : La teneur de la fraction totale 37
Figure 9 : La teneur de la fraction labile 38
Figure 10 : La teneur de la fraction liée au fer 38
Figure 11 : La teneur de la fraction liée à l'aluminium et à la matière organique 39
Figure 12 : La teneur de la fraction liée au calcium 40
Figure 13 : La teneur de la fraction résiduelle 40
Figure 14 : La teneur d'Ammonium dans les sols 41
Figure 15 : La teneur du nitrite dans le sol 42
Figure 16 : La teneur du nitrate dans le sol 42
Figure 17 : La teneur du potassium dans le sol 44
Figure 18 : La concentration en nitrate dans l'eau 44
Figure 19 : La concentration en nitrite dans l'eau 45
Figure 20 : La concentration en ammonium dans l'eau 45
Figure 21 : La concentration des phosphates dans l'eau 46

ISTE DES PHOTOS

Photo 1: Lamda Super 2.5 ..... *27*
Photo 2: Sunphosate et Emacot *27*
Photo 3: Sunpyrifos *27*
Photo 4 : Quelques images montrant les herbicides et insecticides utilisés autour du lac Toho *27*
Photo 5: Les abbas des poissons à Duimey Aidjèdo dans la commune de Lokossa *27*
Photo 6: Insalubrité des bordures du lac Toho à Duimey *27*
Photo 7 : Puits transformé en dépotoir d'ordure à Logbo dans la commune de Lokossa *28*
Photo 8 : Dépotoir d'ordure ménagère à Logbo non loin du lac Toho *28*
Photo 9: Eutrophisation du lac Toho à Logbo *28*
Photo 10: Eutrophisation des ruisseaux à Houin dans la commune de Lokossa *28*
Photo 12: Spectrophotomètre *33*
Photo 13: Balance *33*

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : La méthode d'extraction de Golterman (1996) 18

Schéma 2 : La méthode d'extraction de Bonzongo (1989) 20

Schéma 3 : D'extraction séquentielle du phosphore d'après RYDIN et WELCH (1998) 21

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Positionnement des échantillons de sédiments (S1 à S9) dans la grille du cadre de diagnostic du risque d'eutrophisation de l'Ifremer (2000). *43*

Tableau 2 : Grille de diagnostic de l'état trophique des eaux du ruisseau en contact avec le lac Toho *46*

Tableau 3 : Caractéristiques de l'élément phosphore (Higrso, 2015) *52*

TABLE DES MATIERES

DEDICACE ..... **ii**

REMERCIEMENTS ..... **iii**

RESUME ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

SIGLES ET ABREVIATIONS ..... **vi**

LISTE DES FIGURES ..... **vii**

ISTE DES PHOTOS ..... **viii**

LISTE DES SCHEMAS ..... **ix**

LISTE DES TABLEAUX ..... **x**

TABLE DES MATIERES ..... **xi**

INTRODUCTION **1**

PROBLEMATIQUE **3**

OBJECTIFS DE RECHERCHE **4**

OBJECTIF GENERAL **4**

OBJECTIFS SPECIFIQUES **4**

HYPOTHESES DE TRAVAIL. **4**

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **5**

1.1 DEFINITION DU SOL ET LES CARACTERISTIQUES **6**

1.1.1 Définition et composition du sol……..6

1.1.2 Caractéristiques du sol……....6

1.2 AZOTE **7**

1.2.1 Caractéristique de l'azote…….7

1.2.2 Cycle de l'azote……7

1.2.3 Le nitrite (NO_2^-)……...8

1.2.4 Le nitrate (NO_3^-)……..8

1.2.5 Ammonium (NH_4^+)..... 8

1.2.6 L'azote du sol et sa biodisponibilité..... 9

1.2.7 Lixiviation 9

1.2.8 Impact de l'azote sur les ressources en eau 9

1.3 L'ELEMENT PHOSPHORE 10

1.3.1 Caractéristiques du phosphore..... 10

1.3.2 Les formes du phosphore du sol..... 11

1.3.2.7 Formes dissoutes..... 13

1.3.3.Processus biologiques et physico-chimiques d'échange entre les phases liquide et solide……. 15

1.3.4 *Principe général du fractionnement* 16

1.3.5 Les facteurs et conditions de milieu qui influencent la mobilité du phosphore ... 21

1.4 LE POTASSIUM 22

CHAPITRE II : DESCRIPTION DU MILIEU D'ETUDE..... 24

2.1 Cadre d'étude..... 25

2.1.1 Situation géographique du lac Toho..... 25

2.1.2 Climat 25

2.1.3 Relief 26

2.1.4 Végétation..... 26

2.1.5 Géologie et sols 26

2.1.6 Cadre socio- économique 26

2.1.7 Agriculture autour du lac Toho (sud Benin)..... 26

2.1.8 La pêche autour du lac Toho 27

2.1.9 Assainissement autour du lac Toho (Sud Benin)..... 27

2.1.10 Eutrophisation dans les ruisseaux autour du lac Toho 28

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES..... 29

3.1 Matériel et méthodes 30

3.1.1 Matériel 30

3.1.2 Méthodes 31

3.1.2.1 Echantillonnage 31

3.1.2.2 Préparation des échantillons de sol pour analyse 33

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS 34

4.1 Résultats 35

4.1.1 Paramètres physicochimiques des sols 35

4.1.2 Phosphore et ses dérivés 37

4.1.3 L'azote et ses dérivés dans les sols 41

4.1.4 Evaluation du risque de mobilité des éléments du sol sur les ressources en eau . 43

4.1.5 Les ions métalliques du sol 43

4.1.6 LES DIFFERENTES FORMES D'AZOTE DANS LES EAUX DU RUISSEAU QUI SE DIRIGENT VERS LE LAC TOHO……...44

4.1.7 Appréciation de l'état trophique des eaux du ruisseau en contact avec le lac Toho…….....46

4.2 Discussion 47

CONCLUSION 49

Références Bibliographiques 50

ANNEXE 52

INTRODUCTION

Depuis son existence et pour sa survie, l'homme s'est toujours servit de l'environnement pour ses différents besoins. Et depuis ce temps l'homme a utilisé les produits de cet écosystème pour ses provisions et son développement. Avec la révolution industrielle, ces besoins se sont accrus de façon exponentielle, amenant l'homme à surexploiter cet environnement ; notamment pour l'agriculture, la construction, l'énergie et le transport. Tous ces domaines ont entrainé un déséquilibre de cet écosystème à travers la destruction du couvert végétal, les émissions atmosphériques, l'utilisation des produits chimiques entrainant une pollution des sols et des ressources en eaux. En 1840, Von Liebig a montré que des apports du phosphore étaient nécessaires pour augmenter les rendements des cultures. Ce qui a entrainé une automatisation agricole par la production des engrais chimiques. L'azote et le phosphore contenus dans ces engrais chimiques sont à l'origine des problèmes environnementaux, comme l'eutrophisation et la toxicité des eaux de surface et souterraine (Souidi, 2021).

L'agriculture moderne, nécessite de nos jours, l'utilisation des engrais chimiques pour augmenter les rendements de la production. Ainsi, on assiste à une utilisation incontrôlée de ces intrants qui sont de nos jours la principale source de pollution des sols et des ressources en eaux. Ce phénomène s'intensifie avec le non-respect des itinéraires techniques de la production agricole et de la production non contrôlée des engrais chimiques.

La mobilité du phosphore, azote et potassium dans les sols et leurs transferts vers les eaux de surface dépend des différentes formes disponibles. La présence du phosphore dans les eaux de surface provoque l'eutrophisation des milieux aquatiques et celle du nitrite bouleverse la qualité et les fonctions de l'eau de façon dommageable (Hounkpe et *al*, 2017). Cette contamination conduit à la perte des espèces aquatiques. Ainsi, Le lac Toho situé au sud du Bénin a connu à plusieurs reprises la mort des poissons en 2012,2018, et en 2021. En 2012 d'après les informations de PNE-Bénin la mort des poissons est survenue suite à une pluie orageuse qui a modifié la turbidité de l'eau. Ce phénomène a conduit les poissons dans un état de désoxygénation qui a coûté la vie à ces poissons. En 2018 et 2021, le même drame s'est produit sur le même lac. Pour cette fois - ci la cause principale de ce phénomène en 2018 et 2021 est liée au déversement des substances nocives de source inconnue avec changement de couleur PNE Bénin. Des études ont montré que le lac est soumis à une pollution anthropique (Kple, 2008, Gbaguidi 2018). Vu que l'agriculture est la principale activité qui se développe autour du lac, il

est donc indispensable d'étudier la mobilité et la biodisponibilité du phosphore, de l'azote et du potassium qui constituent les éléments essentiels des engrais chimiques utilisés dans la zone.

PROBLEMATIQUE

L'utilisation des produits phytosanitaires devient un problème majeur à l'échelle de la planète. Presque tous les compartiments de l'environnement sont contaminés par les engrais : azote, phosphore et le potassium (NPK). Après des travaux débutés dans les années 1970, mettant en évidence une contamination des sols et des eaux par les produits phytosanitaires (Muir et Baker, 1976), d'autres plus récents relèvent la présence de ces engrais au niveau de l'atmosphère : pluie, neige, brouillard, air (Buser, 1990 ; Trevisan et *al* ,1993 ;Waite et *al* 2005). Dans les pays utilisateurs de produits phytosanitaires, pays développés ou en voie de développement, ces molécules sont également retrouvées dans le corps humains (Cerrillo et *al*, 2005), dans le lait des femmes (Noreen et Meironyté,2000 ; Erdogrul et *al.*,2004). Ils sont également détectés dans des écosystèmes ne subissant aucun traitement ; c'est ainsi que leur présence a été montrée dans les neiges en Antarctique (Tanabe et *al*, 1983) et dans divers organismes tels que les ours polaires en Arctique (Lie et *al*, 2003) et les manchots en Antarctique (Sladen et *al*, 1966 ; de Boer et Wester, 1991). Les échanges des grandes masses d'air et d'eaux, la persistance des engrais, le transfert par les chaines trophiques (Kleivane et al.2000) et la migration de certaines espèces animales (Luke et *al*, 1989) expliqueraient la présence des engrais dans ces écosystèmes. Dans les zones rurales, l'usage massif des fertilisants représente les principales sources de contamination des sols et des eaux (Ouattara et *al*, 2018 ; Zhang et *al*, 2014). Les études effectuées sur le lac Toho au sud Bénin ont montré que ce lac est pollué par les produits phytosanitaires. Les travaux antérieurs montrent que le lac est chargé par les éléments traces métalliques avec les concentrations respectives (60,75mg/kg du plomb ; 7mg/kg du cadmium ; 2100mg/kg du cuivre ; 340mg/kg du Zinc ; 2,06mg/l du phosphore) (E. Kple, 2008 et *al*, Jean. G. Gbaguidi ,2018). Quelles conséquences ont ces polluants sur les sols et les eaux du lac. La réponse à cette question nous a permis de formuler un thème : « Impacts des polluants (phosphore, azote et potassium) issus des activités agricoles sur les sols et les eaux du lac Toho ».

OBJECTIFS DE RECHERCHE

OBJECTIF GENERAL

Evaluer les teneurs des différentes formes du phosphore, d'azote et du potassium disponibles dans les sols cultivés autour du lac Toho et leurs impacts sur les ressources en eaux**.**

OBJECTIFS SPECIFIQUES

- Déterminer les paramètres physico-chimiques des eaux et sols autour du lac Toho ;
- Evaluer les teneurs des différentes formes du phosphore, d'azote et du potassium disponibles dans les sols cultivés ;
- Analyser leurs impacts sur les ressources en eaux.

HYPOTHESES DE TRAVAIL.

- Les sols autour du lac Toho présentent des caractéristiques physico-chimiques indiquant une pollution phosphorées, azotées et potassiques ;
- Le phosphore, l'azote et le potassium des sols cultivés du lac Toho sont moins disponibles ;
- Les fractions du phosphore, d'azote et du potassium non disponibles sont très mobiles et contaminent les eaux du lac par ruissellement.

La présente étude s'articulera autour de quatre chapitres : le premier sera intitulé synthèse bibliographique, le deuxième chapitre présente le cadre d'étude, le troisième le matériel et les méthodes et le quatrième chapitre expose les résultats obtenus puis la discussion.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 DEFINITION DU SOL ET LES CARACTERISTIQUES

1.1.1 DEFINITION ET COMPOSITION DU SOL

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes (NF ISO 15799, 2004). Le sol représente la couche superficielle, meuble, de la croûte terrestre, résultant de la transformation de la roche mère, enrichie par les apports organiques. Il est à la fois le support et le produit du vivant. On différencie le sol de la croûte terrestre par la présence significative de vie. La formation d'un sol implique cinq facteurs à savoir : la roche mère, le climat, la topographie, l'activité biologique et le temps (Atlas et Bartha, 1992).

1.1.2 CARACTERISTIQUES DU SOL

Les sols sont constitués de trois phases en équilibre : solide, liquide et gazeuse.

1.1.2.1 La phase gazeuse

La phase gazeuse du sol et l'air atmosphérique sont constitués des mêmes éléments, mais à cause de l'activité biologique, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend elle-même de sa profondeur (Ayola, 2022).

1.1.2.2 La phase liquide

La phase liquide du sol est constituée essentiellement par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et molécules organiques, et qui varie dans sa composition et sa mobilité (Françoise Andrieux-loyer, 1998).

1.1.2.3 La phase solide

La phase solide des sols est l'ensemble des minéraux de tailles différentes : limons ($2\mu m \leq \emptyset \leq 50\mu m$), sables ($50\mu m \leq \emptyset \leq 2000\mu m$), l'argile granulométrique ($\emptyset < 2\mu m$) (Quénéa, 2004) et de la matière organique (végétale, animale, transitoire, microbienne). L'utilisation d'un sol dépend de la quantité de chacun de ces éléments. Un sol utilisé dans la construction d'habitat ne doit pas contenir de la matière organique tandis qu'un sol cultivable doit contenir environ 5% de matières organiques,45% de minéraux, 25% d'eau et 25% d'air (Ayola, 2022). Le sol est le produit complexe d'interaction entre la végétation, l'activité biologique, le climat, la géologie, le temps et l'utilisation des terres (Perronet, 2017). Il remplit plusieurs fonctions essentielles à la vie.

1.2 AZOTE

Selon Antoine Lavoisier le mot azote signifie « privé de vie » .Il s'est rendu compte que des animaux respirant le diazote pur n'arrivent pas à survivre, car, contrairement à l'oxygène de l'air, l'azote ne contribue pas à la vie. Le symbole N, lui provient du latin nitrogenium, lui-même issu du grec nitrogenium, « formateur de salpêtre »

1.2.1 CARACTERISTIQUE DE L'AZOTE

L'azote est un élément chimique de symbole N et de numéro atomique Z=7. Sa masse atomique est de 14,007u, sa densité est de 0,00125, son point de fusion est -210°C et son point d'ébullition -196°C. L'azote présente plusieurs isotopes et le plus stable est ^{15}N

1.2.2 CYCLE DE L'AZOTE

Le cycle de l'azote est un cycle biogéochimique qui décrit la succession des modifications subies par les différentes formes de l'azote (diazote, nitrate, nitrite, ammoniaque, azote organique). L'atmosphère est la principale source d'azote, sous forme de diazote, puisqu'elle en contient 79 % en volume (Barbault, 2000). L'azote intervient dans de nombreux processus biologiques, il se retrouve entre autres dans les acides aminés constituant les protéines, et dans les bases azotées présentes dans l'ADN. L'azote atmosphérique est fixé par des bactéries présentes dans le sol, telle que azotobacter grâce à une enzyme, la nitrogénase (Barbault, 2000). Celles-ci produisent de l'ammoniaque (NH_4^++OH^-) à partir de l'azote atmosphérique et de l'hydrogène de l'eau (l'ammoniaque est le nom de la forme soluble dans l'eau du gaz ammoniac). Certaines de ces bactéries, comme Rhizobium, vivent en symbiose avec des plantes, produisant de l'ammoniaque nécessaire aux plantes, en contrepartie des glucides de la plante dans la rhizosphère. L'ammoniaque peut aussi provenir de la décomposition d'organismes morts par des bactéries saprophytes sous forme d'ion ammonium (NH_4^+) (Barbault, 2000). Dans les sols bien oxygénés, mais aussi en milieu aquatique oxygéné, des bactéries transforment l'ammoniac (NH_3) en nitrite (NO_2^-), puis en nitrates (NO_3^-), au cours du processus de nitrification. Les végétaux absorbent grâce à leurs racines les ions nitrates (NO_3^-) et, dans une moindre mesure, l'ammonium présent dans le sol, et les incorporent dans les acides aminés et les protéines. Les végétaux constituent ainsi la source primaire d'azote assimilable par les animaux. En milieux anoxiques (milieux non oxygénés), des bactéries dites dénitrifiantes transforment les nitrates en gaz diazotes, c'est la dénitrification (Barbault.R, 2000).

En mer : sous forme de nitrate ou d'ammoniaque, l'azote est très soluble dans l'eau et mobile dans les écosystèmes. Le ruissellement, l'érosion et les pluies tendent à ramener les nitrates non captés par la biomasse terrestre vers les lacs et surtout vers les nappes phréatiques et les océans (Dajoz, 2000). Dans le cycle global de l'azote, on peut différencier la partie propre au sol. La caractéristique principale de ce cycle interne est qu'il peut se résumer en deux processus biologiques opposés : la minéralisation et l'immobilisation. La minéralisation regroupe l'ensemble des processus par lesquels l'azote organique se transforme en azote ammoniacal, comme résultat de l'activité de la microfaune hétérotrophe du sol. Elle se déroule en deux étapes : hydrolyse des protéines et les acides aminés de la matière organique par les microorganismes en ammonium. Cet ammonium est ensuite oxydé en nitrite et immédiatement en nitrate par des microorganismes spécifiques (Javier David Scheiner, 2005).

1.2.3 LE NITRITE (NO_2^-)

Le nitrite est un dérivé de l'azote, chez les mammifères la consommation d'eau chargée de nitrites perturbe la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine du sang. L'effet de toxicité des nitrites est plus rapide que celle de l'ammoniac, car elle entraine l'asphyxie des poissons. Même en petites quantités, les nitrites causent des stress chez les poissons, provoquant des problèmes respiratoires, affaiblissement, maladies, vulnérabilité (CPEPESC, 2017).

1.2.4 LE NITRATE (NO_3^-)

Les nitrates des eaux souterraines et des cours d'eau proviennent principalement d'origine agricole en raison du recours aux engrais azotés. Les nitrates sont énormément moins toxiques et nocifs que les nitrites.

1.2.5 AMMONIUM (NH_4^+)

L'azote ammoniacal est souvent le principal indicateur chimique de pollution directe d'une eau de rivière à l'aval d'un rejet polluant (plus encore en aval, elle se transforme en nitrites puis en nitrates). L'azote ammoniacal provient de la décomposition des chaînes carbonées constituant les matières organiques par les bactéries de type aérobies majoritairement (bacillus). Cette dégradation consomme de l'oxygène et libère également du CO_2 dans les eaux. La forme ammonium n'est pas toxique.

1.2.6 L'AZOTE DU SOL ET SA BIODISPONIBILITE

Dans la majorité des cas, l'azote du sol est constitué d'azote organique. Il est rendu disponible pour les plantes par minéralisation liée à l'activité des microorganismes. L'azote du sol a pour réservoir principal la matière organique. Les formes inorganiques ammoniacales (NH_4^+) et nitrique (NO_3^-) sont les seules formes utilisables par les cultures (Javier, 2005).

1.2.7 LIXIVIATION

L'azote sous forme de nitrate est très vulnérable à la lixiviation. Les nitrates issus de la minéralisation ou de la fertilisation s'accumulant dans les horizons superficiels du sol, peuvent être facilement entrainés en profondeur et peuvent contaminer la nappe phréatique. Dans les sols agricoles ce risque de perte est dépendant de la présence de nitrates dans le profil et d'un volume d'eau capable de le transporter (Javier, 2005).

L'agriculture agit au moyen de l'addition ou de la soustraction d'azote, de l'interférence dans la transformation de la matière organique du sol et, en général, par son influence dans les processus hydrologiques (Ramos et Kucke 1999 ; Rimski-Korsakov, *et al.*, 2000).

1.2.8 IMPACT DE L'AZOTE SUR LES RESSOURCES EN EAU

Les nitrates sont l'un des principaux causes de dégradation de la qualité des eaux souterraines et principalement des nappes phréatiques, plus vulnérables (Laurence, 2013). Ils proviennent essentiellement de pollutions diffuses agricoles et ont causé la fermeture de nombreux captages d'eau potable depuis les années 1990 en France.

Les nitrates existent à l'état naturel dans les nappes, mais en faible quantité. Leur concentration naturelle ne dépasse pas 10 mg/l dans les eaux souterraines (Laurence, 2013). Or, en 2011, la teneur en nitrates moyenne des nappes métropolitaines s'élève à 23 mg/l en France. Cette valeur, relativement élevée puisqu'il s'agit d'une moyenne nationale, atteste d'une contamination anthropique généralisée (Laurence, 2013). Les rejets domestiques et urbains contribuent localement à la contamination des nappes par les nitrates, mais la fertilisation par l'épandage d'engrais chimiques ou organiques azotés et l'élevage intensif (déjections animales), en constituent la cause principale. Les nitrates en excès sur les sols sont entraînés chaque année un peu plus en profondeur, principalement par les pluies de grande pluviosité. La vitesse de migration des nitrates vers les nappes est lente, en moyenne 1 à 2 m/an, mais varie en fonction de la nature du sous-sol. L'excès d'azote épandu en surface met donc en moyenne 10 à 20 ans pour atteindre une nappe à 20 m de profondeur. Toutefois, dans les formations géologiques fortement fissurées, les pluies atteignent la nappe en quelques heures à quelques mois, alors que

dans les formations moins perméables, il leur faudra plusieurs dizaines voire centaines d'années (Laurence, 2013).

1.3 L'ELEMENT PHOSPHORE

Le phosphore est un élément chimique de symbole P indispensable à la vie animale et végétale. Il fut découvert en 1669 par l'alchimiste allemand Henning Brandt. Il est le 11ème élément en termes d'abondance à la surface de la terre (Beaudin, 2006), avec une teneur moyenne en P total de 0,5% (Renneson, 2018). Les différentes caractéristiques de l'élément phosphore sont présentées dans le tableau 3 (Higrso, 2015).

1.3.1 CARACTERISTIQUES DU PHOSPHORE

1.3.1.1 Cycle du phosphore

Le cycle du phosphore est unique parmi les cycles biogéochimiques majeurs car il ne possède pas de composante gazeuse. Par conséquent, il n'affecte pratiquement pas l'atmosphère (Barbault, 2000). En milieu terrestre, le phosphore est, le plus souvent, sous forme de phosphate c'est-à-dire un atome de phosphore entouré de quatre atomes d'oxygène (PO_4^{3-}). Il est présent sous cette forme notamment comme composant du squelette des êtres vivants mais aussi des dents des vertébrés. Plus généralement, il est essentiel à la fabrication de nombreuses molécules, comme les protéines et les acides nucléiques : ARN et ADN (Ramade ,1995). En milieu terrestre, le phosphore est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de la surface de la lithosphère, de type volcanique comme l'apatite. Le phosphore est donc un élément limitant dans plusieurs écosystèmes terrestres, à cause de l'absence de réservoir atmosphérique et sa disponibilité est directement liée à l'altération superficielle des roches (Ramade F.,1995). Son cycle différent des autres par le fait que le transfert du phosphore d'un réservoir à un autre n'est pas contrôlé par des réactions microbiennes. Le phosphore circule dans les différents compartiments lithosphériques, en milieu aquatique et terrestre. De plus les apports anthropiques, perturbent l'effet limitant du phosphore, ce qui peut causer des problèmes environnementaux d'eutrophisation (Barbault R, 2000).

1.3.1.2 Etudes sur la solubilisation des formes de phosphore par les bactéries

Harrison, 1972 montre que les bactéries peuvent solubiliser les orthophosphates de fer, le phosphate de calcium, phosphate bicalcique et phosphate de trimagnésium, isolés d'un sédiment. Ils attribuent cette solubilisation au fait que les bactéries sont capables de produire des acides

organiques qui vont agir en tant qu'agents chélatants en libérant ainsi les ions phosphates utilisables par les algues (Andrieux, 1998). Ces bactéries vont être capables de stocker des phosphates sous les conditions aérobies. Selon Harrison, 1972 lors de conditions anaérobies, ces bactéries vont libérer les phosphates inorganiques qui deviennent donc disponibles pour le phytoplancton. Il peut également y avoir libération des phosphates lors de la mort des bactéries. En milieu anaérobie, des bactéries réductrices de nitrates (Pseudomonas Fluorescent) aussi bien que des composés extracellulaires provenant de ces bactéries augmentent la constante de dissolution du fer et du phosphore sorbés sur des précipités de fer. Ce processus a lieu lors de conditions anaérobies en l'absence de nitrates, dans un système eau-sédiment (Jansson, 1987).

1.3.1.3 L'ortho-phosphate

Les phosphates proviennent des phosphates calciques, de la contamination fécale, des engrais ou de l'industrie chimique. Ils peuvent avoir un effet bénéfique comme le sel nutritif, ils ne sont pas toxiques vis à vis des poissons. Par contre, si les phosphates qui sont difficilement dégradables, sont normalement présents et utilise à faible dose de l'eau et des sols, leur excès est (avec les nitrates) une des causes de l'eutrophisation. Ils contribuent notamment aux problèmes de turbidité liés au verdissement des eaux (Chouti, 2011).

1.3.1.4 Le phosphore total

Le phosphore total est présent dans les eaux naturelles sous deux formes : phosphate et phosphore organique. Une partie importante du phosphore contenu dans les eaux provient des rejets urbains. Assimilés par les algues, les phosphates se transforment en phosphore organique sous l'influence de la photosynthèse. Au-delà de 20µg/l en P dans les eaux naturelles, cet élément est considéré comme un facteur déterminant de l'eutrophisation des plans d'eau (Rodier, 2009).

1.3.2 LES FORMES DU PHOSPHORE DU SOL

Dans le sol, le phosphore existe sous deux formes principales : le phosphore organique et le phosphore inorganique.

1.3.2.1 Le phosphore organique

Le phosphore organique est constitué du phosphore directement lié à la matière organique et les composés biologiques tels que l'ADN et les phospholipides (Andrieux, 1998). Ce pool est cependant très complexe et une grande partie n'a pas encore été identifiée. On distingue généralement trois groupes de composés organiques phosphorés sur base de la spectrométrie

RMN du P^{31} et donc du type de liaison : les phosphates monoesters, les phosphates diesters et les pyrophosphates (Turner et *al*, 2003). Les phosphates monoesters (P-O-C), les plus abondants, sont composés d'une liaison covalente. Ils sont présents dans les composts et fumiers (Fuentes et *al*, 2008). Parmi ceux-ci, l'inositol est généralement fortement absorbé sur le sol, principalement avec les acides humiques et fulviques qui leur fournissent leur stabilité. Les phosphates diesters (C-O-P-O-C), composés de deux ponts ester, sont par contre moins stables et plus facilement dégradables par les enzymes (Mc Dowell et *al*, 2006). Enfin, les pyrophosphates (P-C) sont composés d'un pont reliant directement le P au C et contrairement aux deux autres formes du phosphore organique (Fuentes et *al*, 2008). Ils présentent une forte interaction avec les surfaces des minéraux du sol et forment des complexes avec des oxydes de Fe, Al et Ca. Le phosphore organique peut représenter entre 20 et 80% du phosphore total du sol, en fonction du type de sol et du système de culture et est généralement supérieure sous forêt ou en prairie permanente (Fardeau & Conesa, 1994).

1.3.2.2 Le phosphore inorganique

Le phosphore minéral présent dans les sols peut être classé en trois catégories : les particules de minéraux phosphatés, les précipités de surface et les formes occluses (Chang et Jackson, 1957, Williams *et al*, 1971).

Les particules de minéraux phosphatés sont constituées de :

1.3.2.3 Phosphates de calcium (P-Ca)

Tels que l'apatite $\left(Ca_5(PO_4)_3(X)\right)$ avec X= F, Cl, OH (fluorapatite, chlorapatite, hydroxyapatite), hydrogénophosphate de calcium dihydraté ($CaHPO_4, 2H_2$ O) et sa forme déshydratée, la monoétite ($CaHPO_4$) , dihydrogénophosphate de calcium hydraté ($Ca(H_2PO_4)_2, H_2O$), phosphate d'octacalcium pentahydraté ($Ca_8H_2(PO_4)_6, 5H_2O$) , phosphate de tricalcium ($Ca_3(PO_4)_2$) (Françoise Andrieux- Loyer,1998).

1.3.2.4 Les phosphates d'aluminium (P-Al)

Les phosphates d'aluminium :

- variscite ($AlPO_4, 2H_2O$),
- wavellite ($Al_3(PO_4)_2(OH)_3, 5H_2O$)

Les phosphates de fer (P-Fe) que sont :

- strengite ($FePO_4, 2H_2O$) ;
- vivianite ($Fe_3(PO_4)_2, 8H_2O$); du
- frenite ($Fe^{II}Fe^{III}(PO_4)_3(OH)_5, 2H_2O$).

Les phosphates doubles de fer et d'aluminium dihydrate

- barrandite ($(Al, Fe)PO_4, 2H_2O$)

1.3.2.5 Précipites de surface

Il s'agit des cristaux précédemment décrits mais précipités à la surface de certaines particules argileuses ou organiques via les cations métalliques :

- Phosphates de fer précipités sur des oxydes de fer ;
- Phosphates de calcium précipités sur des carbonates de calcium ;
- Phosphates d'aluminium précipités sur des aluminosilicates ou sur la gibbsite.

1.3.2.6 Formes occluses

Les principales formes occluses sont les suivantes :

- Phosphates de fer solubles en milieu réducteur et occlus dans des oxydes de fer ;
- Phosphates de calcium inclus dans des matrices de carbonate de calcium, de silice ;
- Phosphates d'aluminium occlus dans des matrices d'oxydes de fer ;
- Phosphates de fer, d'aluminium et phosphates doubles de fer et d'aluminium occlus dans des oxydes de fer.

1.3.2.7 *Formes dissoutes*

En fin, il y a la forme minéralogique P dissout ($H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$) qui représente plus de 96% du P prélevé par les plantes (Beck et *al.*, 1994). C'est pourquoi elle est généralement considérée comme la forme disponible pour les plantes.

1.3.2.8 Disponibilité du phosphore dans les sols

Pour évaluer la disponibilité du phosphore dans le sol, il faut tenir compte de trois paramètres, soit l'intensité, la quantité et la capacité. L'intensité représente la portion du P immédiatement assimilable (P-labile) par les plantes dans la solution du sol. Le facteur quantité représente la portion du P-Total présente dans le sol et qui, probablement, passera éventuellement en solution. Enfin le facteur capacité représente l'aptitude du sol à maintenir le facteur intensité au même niveau, peu importe les circonstances (Craaq, 2008).

1.3.2.8.1 Définition de la disponibilité

Le phosphore disponible représente la fraction du phosphore total du sol pouvant potentiellement être prélevé par les racines des plantes (Ziadi et *al*, 2013). La biodisponibilité potentielle des formes particulaires du P total est définie comme la quantité de phosphore minérale qu'une culture monospécifique d'algues (*Selenastrum*) déficiente en phosphore peut utiliser sur une période d'au moins 24 h (Sonzogni et *al*, 1982). La biodisponibilité d'un sol peut être évaluée aussi par la mesure de la biomasse sèche des particules aériennes et/ou des racines d'une plante cultivée sur ce sol, ainsi que leur concentration en phosphore (Ayola, 2022). Toutefois, l'utilisation des schémas de fractionnement examinés ci-dessous, ainsi que la réalisation de bioessais, permettent d'affiner les études sur la biodisponibilité. Comme indiqué plus haut, le phosphore peut être divisé en deux fractions physiques, le phosphore dissous et le phosphore particulaire.

1.3.2.8.2 Adsorption et désorption des ions phosphores

L'adsorption est un phénomène de surface conduisant à l'accumulation d'ions à l'interface entre la phase solide et la phase liquide. Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption. L'adsorption et la désorption du phosphore correspondent à la liaison du phosphore, contenu dans la solution, aux constituants de la phase solide du sol (Nobile, 2017). Le phosphore organique et le phosphore inorganique sont sujets à la sorption et désorption (Berg and Joern, 2006). L'adsorption-désorption est un processus important qui régule la concentration des ions P en solution (Barrow, 1987). La désorption du phosphore inorganique se fait généralement par échange de ligands avec d'autres anions, tels que les oxalates ou les citrates, qui peut avoir lieu lorsque la concentration en phosphore inorganique désorbé peut différer de la quantité de phosphore inorganique sorbé en un même temps, ce qui correspond au phénomène d'hystérèse (Barrow and Debnath, 2014). Il y a deux types d'adsorptions, adsorption spécifique et non spécifique. La désorption de P sorbé intervient par échange de ligands. Elle a lieu du fait, soit d'un abaissement de la concentration en ions P en solution, soit d'une augmentation de la concentration en anions compétiteurs (Hinsinger, 2001).

1.3.2.8.3 Problème environnemental lié au phosphore

Le phosphore, bien que présent en proportions non négligeables dans les sols, reste un élément limitant dans la croissance des végétaux. Le besoin de fertilisation phosphatée des sols se fait sentir en agriculture et maraichage pour une bonne croissance des cultures (Ayola, 2022). On fait

appel alors aux engrais minéraux (NPK) et organique pour accroitre les rendements. Cet enrichissement des sols crée un autre problème environnemental observé dans les eaux de surface. Il s'agit de l'eutrophisation qui résulte d'un enrichissement de l'eau en nutriments azotés et phosphatés, transformant ainsi la structure et le fonctionnement des biocénoses aquatiques (Pellerin et *al,* 2005). L'eutrophisation correspond donc à l'ensemble des processus biogéochimiques liés à un enrichissement des eaux en éléments nutritifs résultant un excès de production primaire et de décomposeurs (bactéries, champignons) qui polluent les milieux aquatiques (Atchichoe, 2017). Ce phénomène engendre plusieurs conséquences sanitaires, écologiques, sociales et économiques. L'eutrophisation concours à la dégradation de la qualité des eaux modifie ainsi les écosystèmes (apparition et disparition d'espèces animales et végétales) et peut de ce fait influencer négativement l'économie de certaines régions (Tometin, 2008). Ainsi, la prolifération des plantes aquatiques, surtout les macrophytes, entraine la formation d'un écran à l'interface qui empêche l'oxygénation du milieu, ce qui peut être fatale pour certaines espèces de la faune aquatique. De plus, la décomposition de ces plantes engendre une augmentation de la quantité de matière organique dans le milieu. Le processus de dégradation de la matière organique appauvrit le milieu en oxygène et le rend réducteur. La réduction des sulfates et nitrates produit les sulfures et les nitrites (toxiques). Ces derniers ralentissent le développement d'autres producteurs primaires et des poissons à grande sensibilité. Ceci pourrait créer un déséquilibre de la chaine trophique (production/ consommation) d'un plan d'eau et entrainer des conséquences écologiques importantes. Elle favorise également la prolifération des cyanobactéries qui peuvent produire des toxines. Certaines espèces comme anabaena, microcistis biosynthétisent principalement deux familles de toxines : des neurotoxines et des hepatotoxines à potentiel cancérigène (Nouredine, 2001). Cox, 1998 a montré lors d'une étude qu'il a coordonné au jardin tropical national, Hawaï, que la quasi-totalité des cyanobactéries produisent une toxine (la cyanotoxine Bmaa) potentiellement associée au développement de maladies neurodégénératives telles que la sclérose latérale amyotrophique, la maladie de Parkinson ou encore la maladie d'Alzheimer (Vuaille, 2005 in Tometin, 2008).

1.3.3 PROCESSUS BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES D'ECHANGE ENTRE LES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE

Le phosphore présente dans les sols est essentiellement sous particulaire, la fraction particulaire, qu'elle soit inorganique ou organique, peut passer sous forme dissoute dans l'eau interstitielle, être libérée dans la colonne d'eau, et devenir ainsi disponible pour les organisme.la libération de

phosphore des sédiments ou du matériel particulaire est un processus qui peut résulter de mécanismes chimiques, physiques et biologiques. Afin d'évaluer la possibilité de relargage du phosphore sédimentaire vers l'eau de surface, une bonne compréhension des mécanismes contrôlant la dynamique d'échange du phosphore sédimentaire et des facteurs qui vont influencer ces processus, est indispensable. Les principaux mécanismes responsables des échanges de phosphore entre les phases solide et liquide sont : l'activité biologique, l'adsorption, la désorption et la précipitation (Andrieux 1998).

1.3.3.1 Activité biologique

Le phosphore inorganique dissous est consommé par le phytoplancton, lui-même consommé par le zooplancton et le phosphore est transféré pour partie dans la chaine alimentaire. Il peut être aussi excrété par le phytoplancton ou recyclé par le zooplancton respectivement sous la forme de phosphore organique dissous et de phosphate (François Andrieux, 1998).

A la mort des organismes, le phosphore est transféré dans le compartiment détritique. Les micro-organisme (bactérie, champignon) minéralisent le phosphore organique dissous et le phosphore détritique et régénèrent le phosphate dans la colonne d'eau.

En milieux marin, cette dernière phase peut se produire dans le milieu pélagique (la masse d'eau) ou le milieu benthique (le fond). Le rôle important de l'activité bactérienne dans les échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment a été mis en évidence lors d'étude in vitro (Kamp-Nielsen et Denmark, 1974) observent une diminution de la fixation de phosphate lors d'ajouts d'antibiotique ; ils indiquent une participation de l'activité biologique dans les processus d'échange en milieux aérobies, le contraire se produit en milieu anaérobie (Fleischer 1983 ; 1986). Le phosphore stocké est transformé en ATP et l'utilisation d'ATP conduit à une libération de phosphate. La mobilisation du phosphore bactérien sous des conditions anoxiques est rapide et a lieu au potentiel redox ou le Fe (II) est réduit (Gtichter et *al.,* 1988). Selon (Gtichter et *al.,* 1993), la libération de phosphore est principalement contrôlée par la demande des bactéries.

1.3.4 *PRINCIPE GENERAL DU FRACTIONNEMENT*

Le phosphore des sols peut être associé à deux pools. Le phosphore lié à la matière organique et le phosphore minéral (phosphore lié à la matière inorganique). Le phosphore lié à la matière inorganique existe sous différentes formes dans les sols et sédiments. L'identification de ces différentes formes de phosphore inorganique peut se faire selon plusieurs approches, la méthode

chimique étant la plus courante. Certains auteurs ont également utilisé la séparation physique : microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie aux rayons X sur des sédiments dont les particules ont été séparées selon leur densité (Doboliyi et Bidlo, 1980).
Différents schémas d'extractions séquentielles ont été proposés. Ils sont basés sur l'hypothèse que certains réactifs peuvent extraire préférentiellement des formes chimiques du phosphore dans des matériaux géologiques donnés.

Dean (1938) a étudié la solubilité des composés du phosphore dans l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. Il constate que les phosphates de fer (P-Fe) et d'aluminium (P-Al) sont presque complètement solubles dans l'hydroxyde de sodium. Quant aux phosphates de calcium (P-Ca), ils sont très peu solubles dans l'hydroxyde de sodium à l'exception de l'hydrogénophosphate qui se dissout à 73 % dans la soude 0,25 molaire.

L'addition d'un large excès d'acétate de calcium permet de rendre quasi-nulle la solubilité des phosphates de calcium dans la soude. Cette première approche de différenciation permet donc une identification sélective des phosphates d'aluminium et de fer d'un sol (Andrieux, 1998).

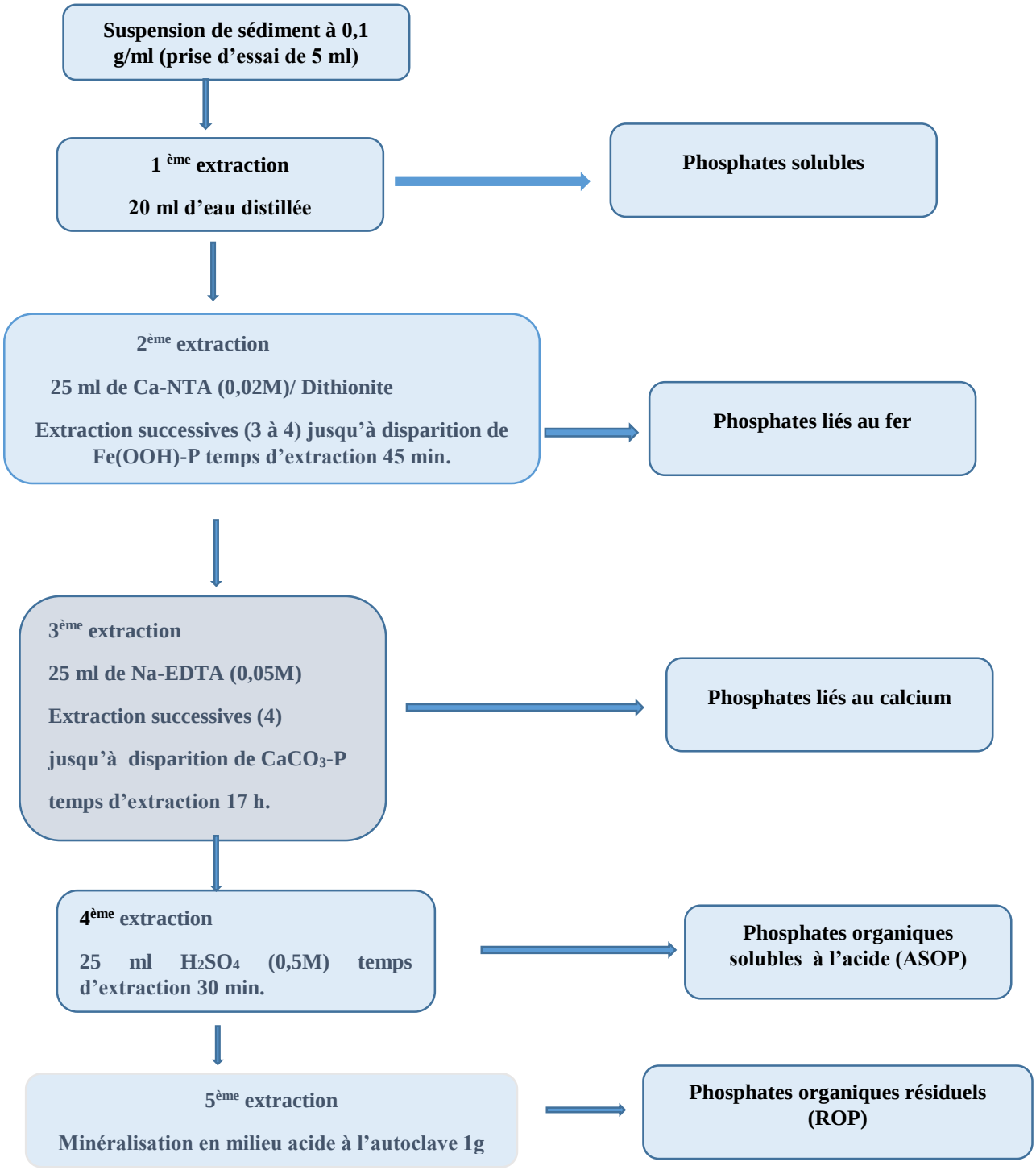


Schéma 1 : La méthode d'extraction de Golterman (1996)

Les méthodes chimiques de fractionnement sont réparties en deux catégories (Taoufik et *al,* 2004). Le premier utilisant des attractants classiques comme (soude) NaOH et (Acide chlorhydrique) HCl (Bonzongo et *al*, 1989) et le second utilise des agents chélateurs (Golterman, 1996) pour caractériser les sédiments. En 2004, Taoufik et *al*, ont testé les deux méthodes de fractionnement du phosphore et ils obtiennent les fractions organiques (P-org) et celle liée au calcium (P-Ca) plus importantes en utilisant l'approche de Bonzongo. Par contre avec l'approche de Golterman ils obtiennent un meilleur rendement pour les fractions liées au fer (P-Fe) et P-résiduel (P-rés). Pour les deux méthodes la fraction P-labile obtenue reste la même. Colin, Williams (1950) et (Tometin, 2008) ont présenté un schéma de fractionnement dans lequel ils utilisent l'acide acétique à 2,5 % en présence d'hydroxy de quinoléine pour extraire les phosphates de calcium non apatitiques. Ils abordent ainsi, par l'utilisation d'hydroxy de quinoléine, les problèmes de résorption de phosphates lors d'extractions successives. Dans ces deux méthodes, les phosphates d'aluminium et de fer sont combinés dans une même fraction. Le schéma de Psenner (1984 et modifié par Rydin et Welch ,1998) permet de différencier, le phosphore labile, le phosphore lié au fer, le phosphore lié à l'aluminium, le phosphore organique et le phosphore lié au calcium (Tableau 4). Il permet d'exprimer plus précisément la mobilité du phosphore selon les conditions redox et le pH. Plusieurs études (Tometin, 2008, Atchade…..) ont expérimenté la méthode de Rydin et welch (1998) et ont obtenu la fraction P-Al à la troisième extraction avec du NaOH (0,1M), ce qui leur a permis de déterminer les six fractions du phosphore. Des études plus récentes (Prüter et *al,* 2019, Audette et *al*, 2018) menées sur le fractionnement du phosphore ont utilisé des agents chélateurs comme l'EDTA mais la fraction liée à l'aluminium est restée indéterminée.

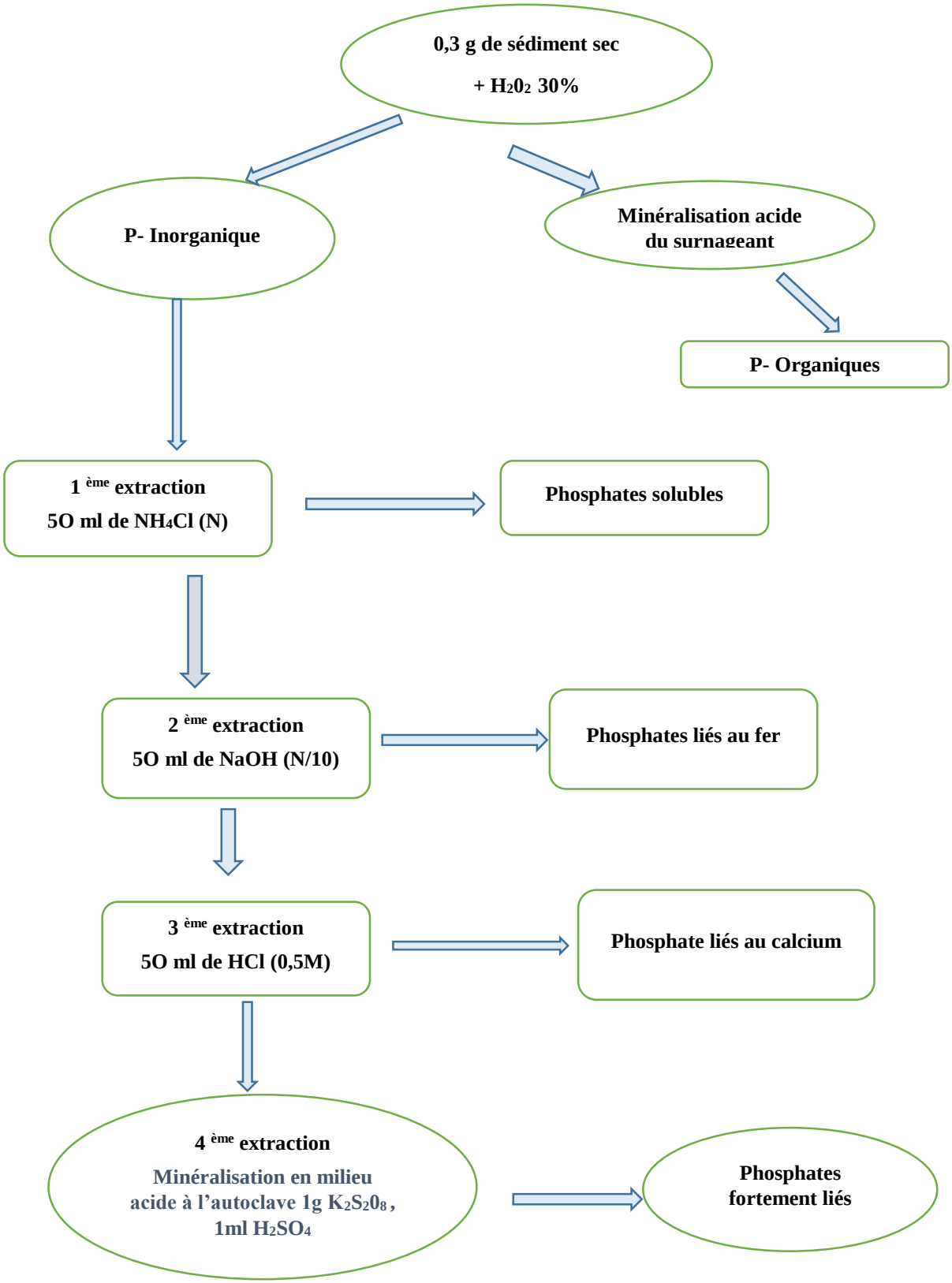


Schéma 2 : La méthode d'extraction de Bonzongo (1989)

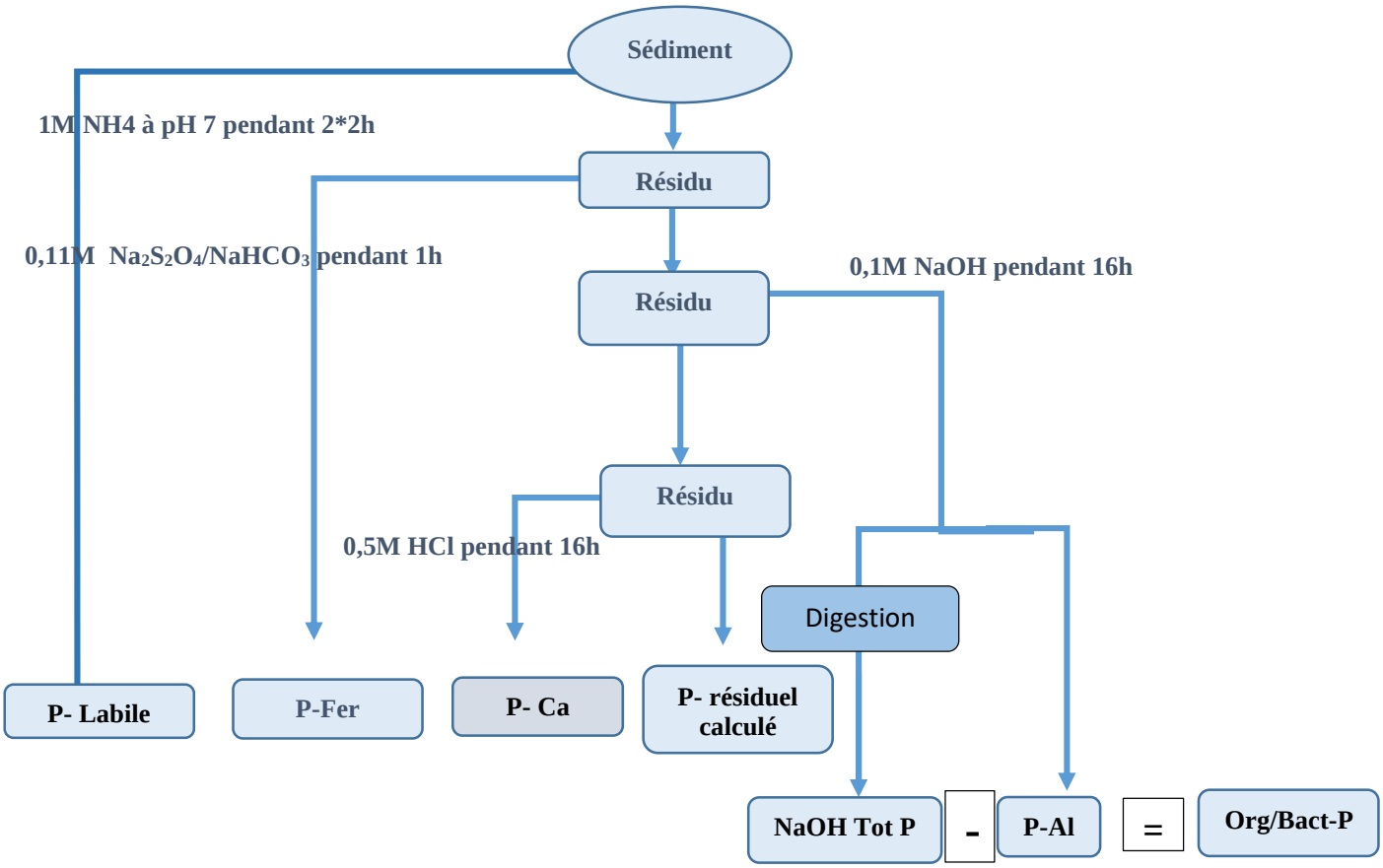


Schéma 3 : D'extraction séquentielle du phosphore d'après RYDIN et WELCH (1998)

1.3.5 LES FACTEURS ET CONDITIONS DE MILIEU QUI INFLUENCENT LA MOBILITE DU PHOSPHORE

1.3.5.1 Le pH

La variation du pH est le facteur qui influence plus la mobilité du phosphore dans les sols et sédiments. Le pH influence fortement les capacités de sorption et de désorption des sols (Ziadi et *al*, 2013). Certains constituants du sol ont en effet des charges à leur surface variable en fonction du pH, et donc une affinité pour le phosphore inorganique variable. Les études de l'effet du pH sur l'affinité du phosphore inorganique (Pi) pour minéral précis montrent généralement une relation sorption Pi-pH ayant l'allure d'une cloche et est fonction de chaque fraction (Nobile, 2017). La relation sorption Pi-pH dans un sol est donc très difficile à estimer car dépendante de la proportion de chaque minéral et de leur surface spécifique (Gérard, 2016). Généralement pour

des pH inférieurs à 7, une élévation de pH favorise la désorption augmentant ainsi la mobilité. Donc en milieu acide une élévation de pH favorise la mobilité du phosphore inorganique. Par contre pour des pH supérieurs à 7, si le pH augmente la désorption diminue ; en milieu alcalin une augmentation du pH diminue la mobilité du phosphore inorganique.

1.3.5.2 Le potentiel d'oxydo-réduction

Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répété des engins, apport en matière organique) et par des événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes).

1.3.5.3 La température et l'humidité du sol

La température et l'humidité jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de la matière organique (Ayola, 2022). L'élévation de la température agit directement sur la dissolution des composés. Une élévation de température augmente donc la mobilité du phosphore. L'humidité agit également dans les processus de précipitation et de solubilisation. Un excès d'hygrométrie peut conduire à un défaut d'aération du sol et entraine ainsi la solubilisation des composés ; ceci implique une augmentation de la mobilité du phosphore lors que l'humidité augmente.

1.3.5.4 L'apport en matière organique

L'apport en matière organique permet l'immobilisation temporaire des composés du sol tel que le phosphore qui ont une grande affinité pour elle. Donc un apport en matière organique induit une diminution de la mobilité du phosphore.

1.4 LE POTASSIUM

Le potassium est un élément nutritif prélevé en très grande quantité par la plante. Son rôle à l'intérieur de la plante est de maintenir la turgescence et le port de la plante et de favoriser la synthèse, le transfert et l'accumulation des assimilas dans les organes de réserve. Il intervient dans la fermeture et l'ouverture des stomates.

Les plantes exigent le potassium (K) pour:

- la photosynthèse, la production de l'ATP;
- la translocation des sucres;
- la production de l'amidon dans les grains;
- la fixation de l'azote par les légumineuses;

- la synthèse de protéines.

Dans la plante, K renforce les tiges et donc aide à protéger contre des maladies et contre la verse. Les plantes absorbent K sous forme d'ions K^+.

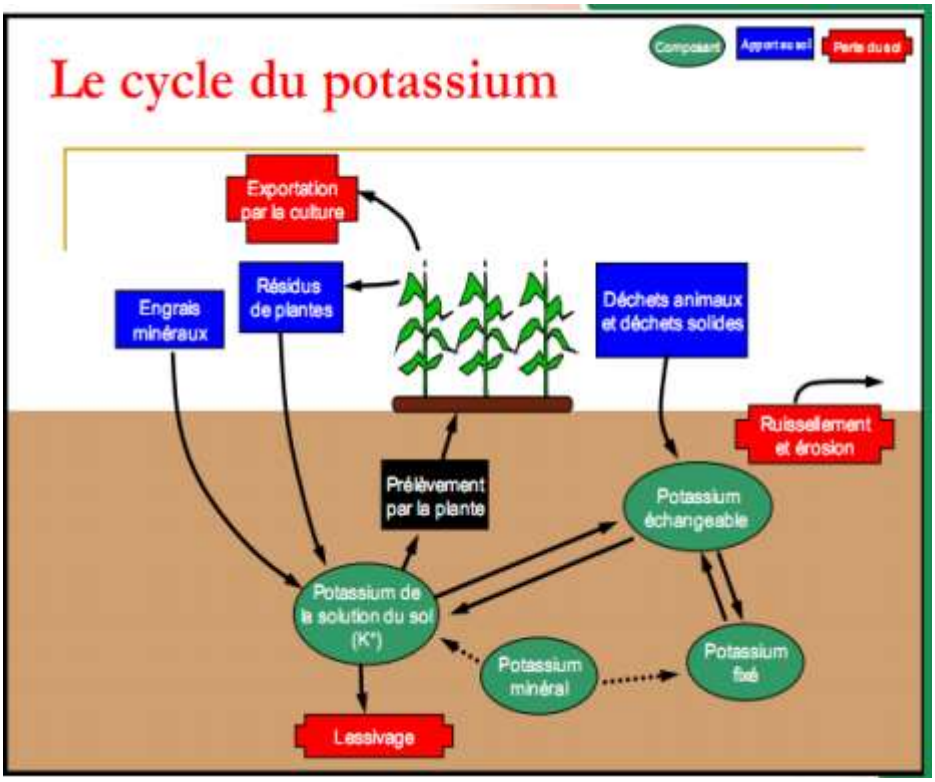


Figure 1: Cycle du Potassium

Le potassium existe dans le sol sous forme :

- d'ion K^+ dissous (K de la solution du sol)

- K échangeable

- K non-échangeable

- K minéral

CHAPITRE II : DESCRIPTION DU MILIEU D'ETUDE

2.1 CADRE D'ETUDE

2.1.1 SITUATION GEOGRAPHIQUE DU LAC TOHO

Notre étude a été effectuée autour du lac Toho qui est situé entre le plateau d'Agamé et le plateau nord-ouest de Bopa au Bénin. La zone, en saison sèche est de 9,6 km^2 et de 15 km^2 en saison des pluies. Il s'étend de 6°35 à 6°40 à latitude nord et de 1°45 à 1°50 de longitude est (Topanou et *al*, 2020). Le lac Toho est entouré par plusieurs sols cultivables où des prélèvements ont été effectués.

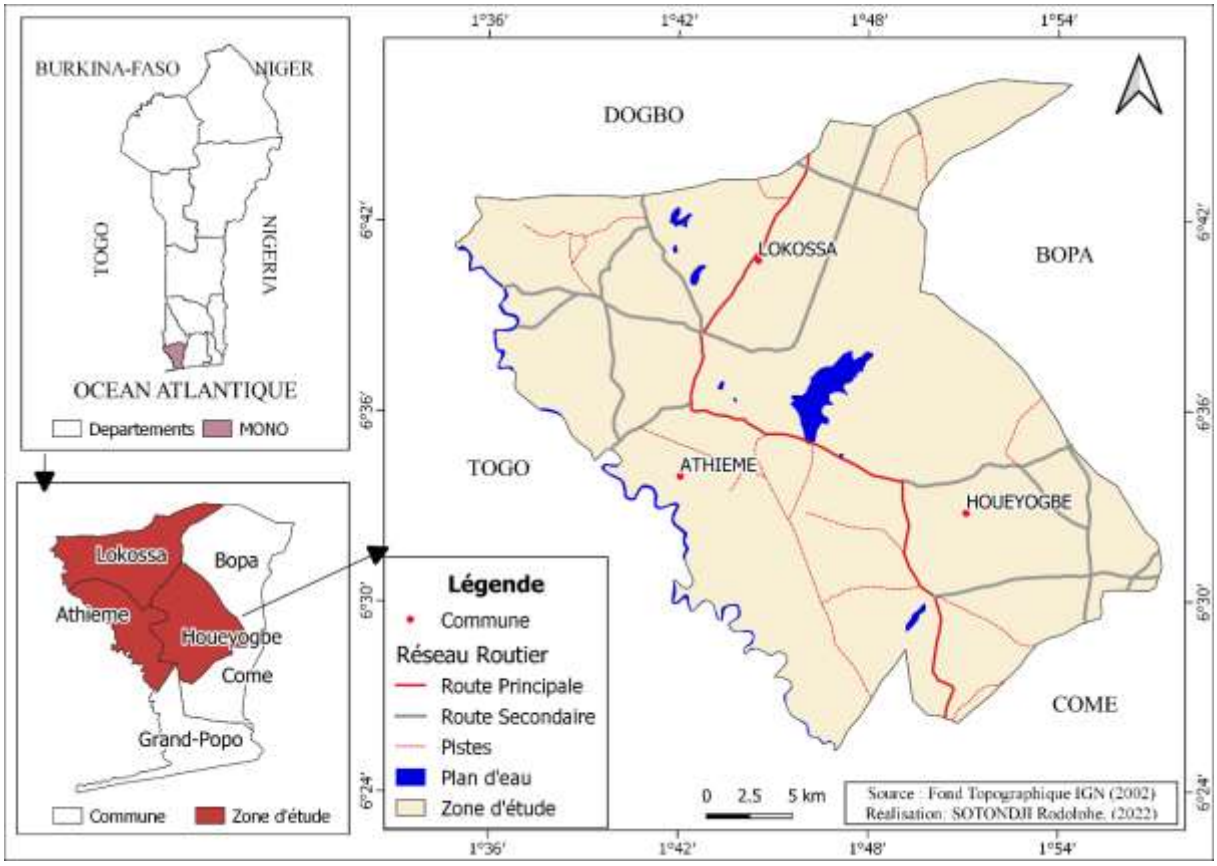


Figure 2 : Carte de la zone d'étude

2.1.2 CLIMAT

Le lac Toho bénéficie de l'influence du climat subéquatorial. C'est un climat chaud caractérisé par quatre saisons étalées de façon alternée sur toute l'année : une grande saison sèche de novembre à mars ; une grande saison pluvieuse de mars à juillet ; une petite saison sèche entre juillet et août et une petite saison pluvieuse d'août à novembre. La pluviométrie du milieu varie entre 850 mm et 1160 mm par an (Amoussou, 2010).

2.1.3 RELIEF

Comme dans l'ensemble de la région, c'est une zone de plateaux argileux et de terre de barre dont l'altitude maximale dépasse rarement 200m avec des dépressions plus ou moins prononcées, ce qui donne à l'ensemble du relief un aspect bosselé (Amoussou, 2010).

2.1.4 VEGETATION

La végétation qui était dense a presque disparu et a fait place à des plantations de palmiers à huile et d'arbustes. Cependant, il existe par endroit quelques réserves de forêts constitué de *Tectona grandis Linné* (teck), de *Khaya senegalensis* (caïlcedrat), *d'Eucalyptus globulus* (eucalyptus), etc. Certaines essences forestières telles que : *Milicia excelsa* (Iroko), *Triplochiton scleroxylon* (Sambas), *Ceiba pentandra* (Fromager), *Malus domestica* (Pommier) et Acacia se font de plus en plus rares dans la commune (Djenontin, 2006).

2.1.5 GEOLOGIE ET SOLS

Sur le plan pédologique, deux types de sols sont rencontrés dans la zone :

- Les sols ferralitiques subdivisés en sol ferralitique sur sédiment meuble argilo-sableux et en sol ferralitique sur grès et matériau colluvial sableux et argilo-sableux ;

- Les sols hydromorphes dont le plus important est le sol hydromorphes sur matériau alluvial sablo-limoneux à limono-argileux (Amoussou, 2010).

2.1.6 CADRE SOCIO- ECONOMIQUE

Les communes Lokossa, Athiémè et Houéyogbé sont dotées de plusieurs variétés d'ethnies dont les activités principales se reposent sur la pêche et l'agriculture.

2.1.7 AGRICULTURE AUTOUR DU LAC TOHO (SUD BENIN)

L'agriculture est la principale activité menée autour du lac Toho par la population riveraine, ils cultivent le maïs, le crincrin, le manioc et les cultures maraichères. Ces activités nécessitent des terres et des engrais chimiques (NPK) et organiques pour accroitre les rendements agricoles. Ils utilisent aussi les pesticides, insecticides, herbicides tels que : Charp, Emacot, Idefix, Coga, Lambda Super, Magic, Pacha, Sunpyrifos, Cypercal 50, Sniper, Topcide M etc. Pour lutter contre les mauvaises herbes, insectes et parasites qui vont attaquer les cultures.



Photo 1: Lamda Super 2.5(Clichée SOTONDJI, 2022)



Photo 2: Sunphosate et Emacot



Photo 3: Sunpyrifos

Photo 4 : Quelques images montrant les herbicides et insecticides utilisés autour du lac Toho

2.1.8 LA PECHE AUTOUR DU LAC TOHO

La pêche fait partie des activités pratiquées autour du lac Toho, le lac Toho regorge une diversité de produits halieutiques. Cette pratique a d'inconvénients sur le lac, la population jette les excrétas des poissons dans le lac, ce qui pollue se dernier. Le lac à la tendance de rejeter ses déchets mais il ne peut pas. L'on voit ses déchets à la bordure du lac. Quelques images illustres cette pollution.



Photo 5: Les abbas des poissons à Duimey Aidjèdo dans la commune de Lokossa (Clichée SOTONDJI, 2022)



Photo 6: Insalubrité des bordures du lac Toho à Duimey (Clichée SOTONDJI, 2022)

2.1.9 ASSAINISSEMENT AUTOUR DU LAC TOHO (SUD BENIN)

Les villages qui sont aux tours du lac Toho, sont dépourvus d'assainissement, ils non pas un endroit fixe pour déposer les ordures ménagères. D'autres personnes dépose ses ordures à coté de leurs maisons en fin que l'eau des ruissellements ou inondation ne les envahis pas. D'autres personnes utilisent comme des remblais pour pourvois quitté chez soi pour aller chez un voisin proches. A logbo dans la commune de Lokossa des puits sont transformés en dépotoirs d'ordures

ménagères, sans avoir une connaissance sur le danger de la dégradation de ses déchets. Vu que la nappe phréatique est affleurent dans ses zone, une fois en contact avec l'eau ses ordures vont produire de lexiviat qui va contaminer la nappe d'eau souterraine utilisés pour l'approvisionnement en eau potable pour la population environnant. Quelques photos illustres ses faits.



Photo 7 : Puits transformé en dépotoir d'ordure à Logbo dans la commune de Lokossa (Clichée SOTONDJI, 2022)



Photo 8 : Dépotoir d'ordure ménagère à Logbo non loin du lac Toho(Clichée SOTONDJI, 2022)

2.1.10 EUTROPHISATION DANS LES RUISSEAUX AUTOUR DU LAC TOHO

Eutrophisation s'explique par l'enrichissement du milieu océanique par les éléments nutritifs tels que l'azote et le phosphore, pouvant engendrer le développement des algues, qui conduire à la production des cyanobactéries, anoxie, pouvant entrainer la mort des espèces aquatiques. L'eutrophisation résulte de l'apport excessif de fertilisants naturels ou de synthèse entrainant le développement massif des espèces algales. Les premier cas d'eutrophisation ont été observés dans les eaux continentales et plus particulièrement les étangs et les lacs à renouvellement très lent (Ménesguen, *1990*). Il est nécessaire de réduire les apports terrigènes d'azote et le phosphore dans les pratiques agricoles.



Photo 9: Eutrophisation du lac Toho à Logbo



Photo 10: Eutrophisation des ruisseaux à Houin dans la commune de Lokossa

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

3.1 MATERIEL ET METHODES

Dans cette partie, le matériel et les méthodes utilisés pour atteindre les objectifs spécifiques fixés sont décrits. Les laboratoires impliqués dans la réalisation de cette étude sont :

- Laboratoire de chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure de Natitingou (LCEE/ENS-Natitingou),
- Laboratoire de Chimie Inorganique et de l'Environnement (LaCIE) FAST- UAC;
- Laboratoire de l'atelier Eau et Assainissement du Lycée Technique de Natitingou (LEA/LTN)

3.1.1 MATERIEL

Plusieurs matériels sont utilisés dans l'atteinte des différents objectifs spécifiques fixés.

3.1.1.1 Matériel de terrain

Sur le terrain, nous avons utilisé une moto ; des guides de terrain ; une tarière ; carnet de notes ; Sachet zip, un marqueur, stylos, papier adhésif, un bidon de 1,5 litre.

3.1.1.2 Matériel de laboratoire

Appareillage

- tubes Eppendorf de 15mL ;
- verreries de laboratoire ;
- Bain marie ;
- Etuve ;
- réfrigérateur ;
- mortier en agate ;
- tamis ;
- agitateur KJ-201BS ;
- centrifugeuse 80-2 ;
- autoclave ;
- balances de précision 0,001g,
- pH-mètre ;
- Spectrophotomètre UV-1600PC ;
- Ordinateur et logiciels ;

3.1.1.3 6.1.3 Produits chimiques

Les solutions et autres solutés solides :

- acide sulfurique ($H_2SO_4, 94{,}0 - 98{,}0\%$) ;
- hydroxyde de sodium en pastilles ($NaOH$) ;
- Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ;
- acide chlorhydrique ($HCl, 36{,}5 - 38\%$) ;

- hydrosulfite de sodium (ou dithionite de sodium) ($Na_2S_2O_4$) ;
- hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) ;
- persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) ;
- Phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4) ;
- molybdate d'ammonium tétrahydraté $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$) ;
- tartre double d'antimoine et de potassium ($K(SbO)C_6H_4O_6$) ;
- acide ascorbique ($C_6H_8O_6$),
- Eau oxygéné H_2O_2
- Poudre de sélénium (Se),
- Sulfate de lithium (Li_2SO_4),
- Diiodure de mercure (HgI_2),
- Iodure de potassium(KI),
- Ammoniaque pur (NH_4^+),
- Nitrite de sodium ($NaNO_2$), Phénol cristallisé (C_6H_6O)
- Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)
- Nitrate de potassium (KNO_3)
- Salicylate de sodium ($C_7H_5NaO_3$)
- Chloroforme ($CHCl_3$)
- Hydroxyde de sodium en pastilles (NaOH)
- Acide sulfurique (H_2SO_4)
- Tartrate double de sodium et de potassium ou sel de seignette ($C_4H_4KNaO_6$),
- Un sachet de l'oreiller de poudre Nitraver

3.1.2 METHODES

3.1.2.1 Echantillonnage

En ce qui concerne l'échantillonnage, deux visites de terrain ont été effectuées, la première consiste à faire l'enquête dans la zone d'études pour avoir une connaissance sur les activités menées autour du lac Toho. La deuxième consiste à faire la campagne d'échantillonnage. Neuf (09) sites de sols ont été prélevés sur trois horizons] 0, 30] ;] 30, 60] ;] 60, 90] cm à l'aide d'une tarière, les échantillons sont emballés dans le sachet Ziploc, et trois sites d'eaux des ruisseaux ont été prélevé dans un bidon de 1,5 l chacun.

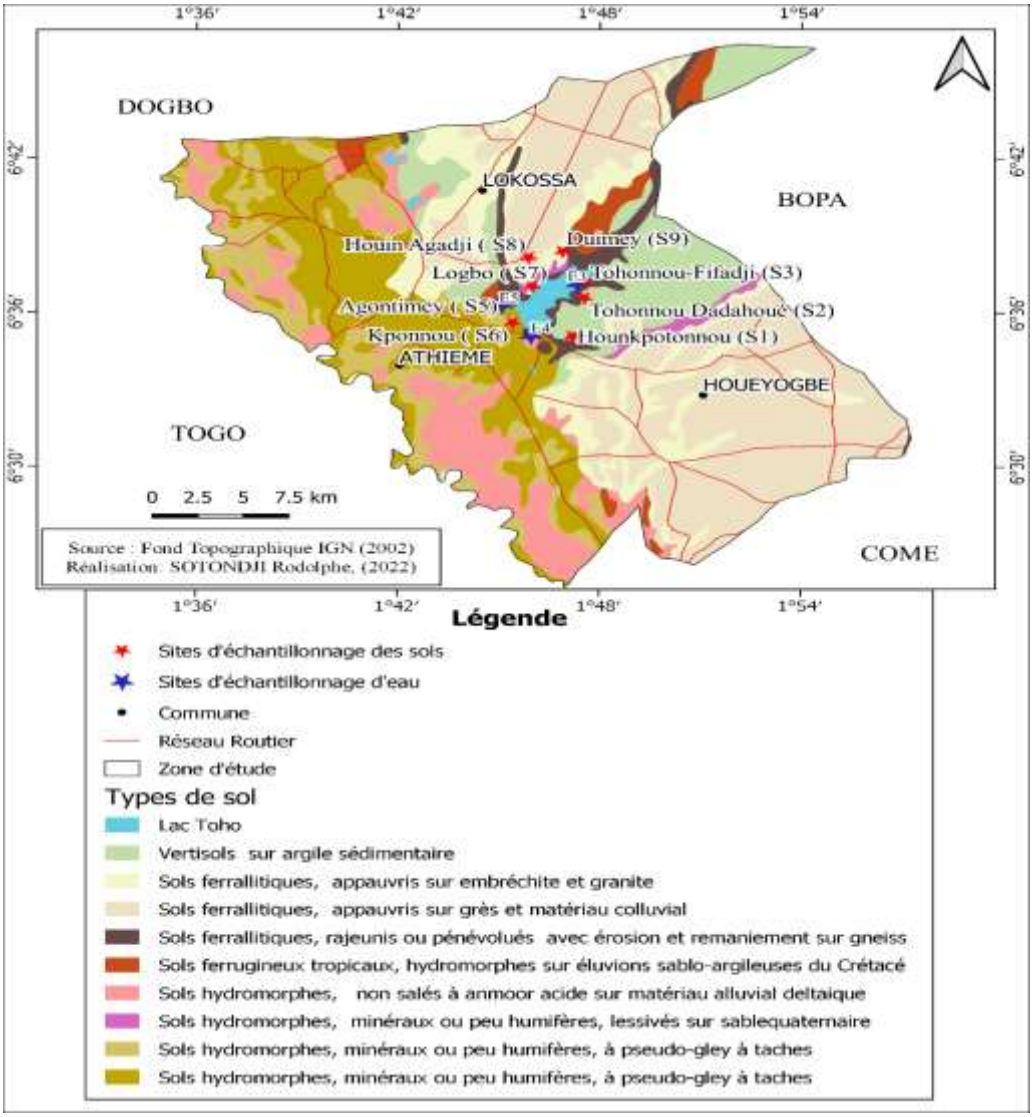


Figure 3 : Carte d'échantillonnage



Photo 3: Photos de quelques échantillons

3.1.2.2 *Préparation des échantillons de sol pour analyse*

Les échantillons sont mis dans des béchers jetables séchés à l'étuve à 40° C, pendant 24 heures sans induire de modification importante de leurs caractéristiques. Le Séchage des sédiments à haute température (100° C) induit des modifications de l'échantillon (Bordas, l998).

Dans le cadre de cette étude, les sols sont broyés dans un mortier en agate et tamisés selon la norme AFNOR des sols X31-101 (AFNOR, 1994).

Pour la plupart des analyses physico- chimiques, les normes AFNOR sur la « Qualité des sols» ont été utilisées.

3.1.2.3 Méthodes d'analyses

Le pH eau et le pH $_{kcl}$ ont été mesurés avec le conductimètre multi paramètre de marque HANNA suivant la norme NF X 31-103. L'humidité a été déterminée selon la Norme (AFNOR X31-102, AFNOR 1994). Quant à la matière organique, elle a été déterminée selon la méthode de Walkley-Black (Jackson et *al.* 1984). La détermination du phosphore total a été réalisée par minéralisation au persulfate de potassium en milieu acide (H_2SO_4) à 120° C pendant 2 heures (Gachter et *al*.,1992). Quant au fractionnement, il a été effectué selon le protocole de Rydin et Welch (1998). Les extractions ont été analysées par un spectrophotomètre UV-1600 PC. Les analyses des différentes formes d'azote, de phosphate et du potassium dans le sol ont été faites par la méthode spectrométrique DR 5000 MP-AES. La détermination du nitrite, nitrate, ammonium, orthophosphates puis potassium a été effectuée par la méthode colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1600 PC.



Photo 11: Spectrophotomètre

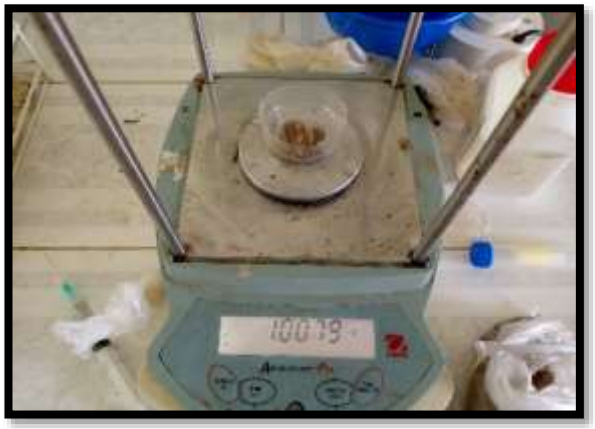


Photo 12: Balance

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 RESULTATS

Après les différentes analyses, les résultats obtenus ont été analysés et les figures ont été tracées à l'aide d'Excel.

4.1.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS

4.1.1.1 pH

D'après la figure 4, la valeur du pH eau est comprise entre 5,23 et 7,89 avec une moyenne de 6,91±1,33, le pH eau des échantillons est moyennement acide. Elle diminue de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1, S2, S4, S5, S8 et S9). Elle augmente de la surface vers la profondeur au niveau du site (S3). Le potentiel d'hydrogène (pH) permet de comparer les ions les plus solubles dans l'eau.

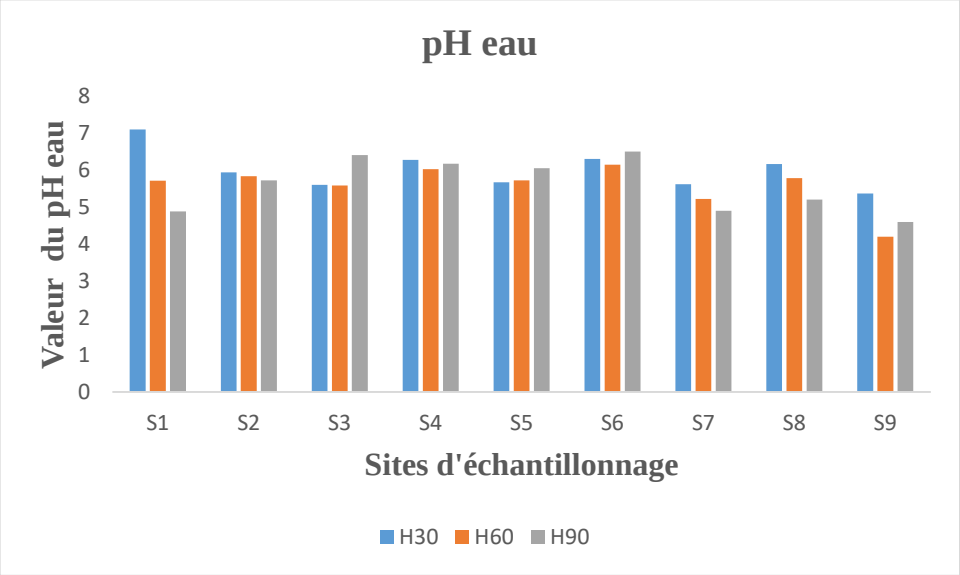


Figure 4 : Variations du pH eau des sols

D'après la figure 5, le pH $_{kcl}$ des échantillons de sol prélevés présente des valeurs comprises entre 4,2 au niveau du site (S9) à et 7,09 au niveau du site (S1). Au niveau des sites (S1, S2, S7 et S8) ses valeurs diminuent de la surface vers la profondeur tandis qu'au niveau du site (5) elle augmente de la surface vers la profondeur.

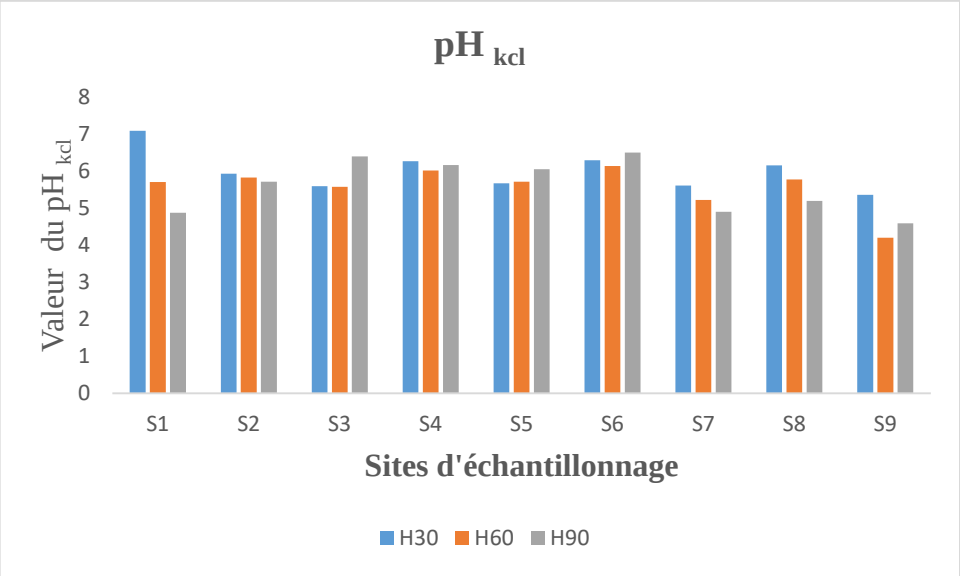


Figure 5 : Variations du pH kcl des sols

4.1.1.2 Humidité du sol

D'après la figure 6, la teneur en eau du sol autour du lac Toho varie de 8% à 28% et diminue de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S2, S4, S5, S7 et S9), elle augmente en fonction de la profondeur au niveau des sites (S1, S3, S6 et S8).

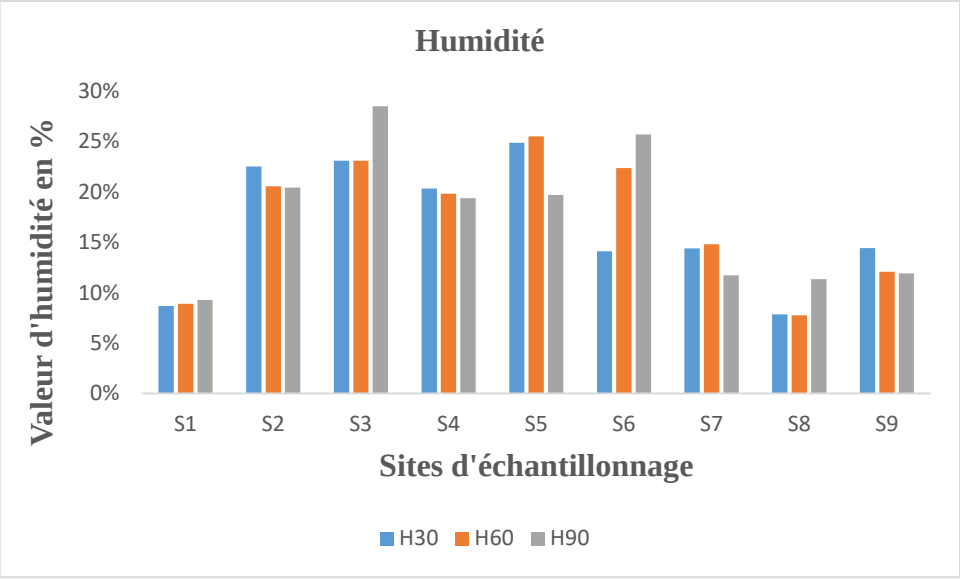


Figure 6 : La valeur d'humidité des sols

4.1.1.3 La matière organique

D'après la figure 7, la teneur en matière organique diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S2, S3 et S7), elle augmente de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1 et S6), elle est constante au niveau du site (S9), au niveau des sites (S5 et S8) le contraire s'observe. D'une manière générale ces sols sont riches en matière organique.

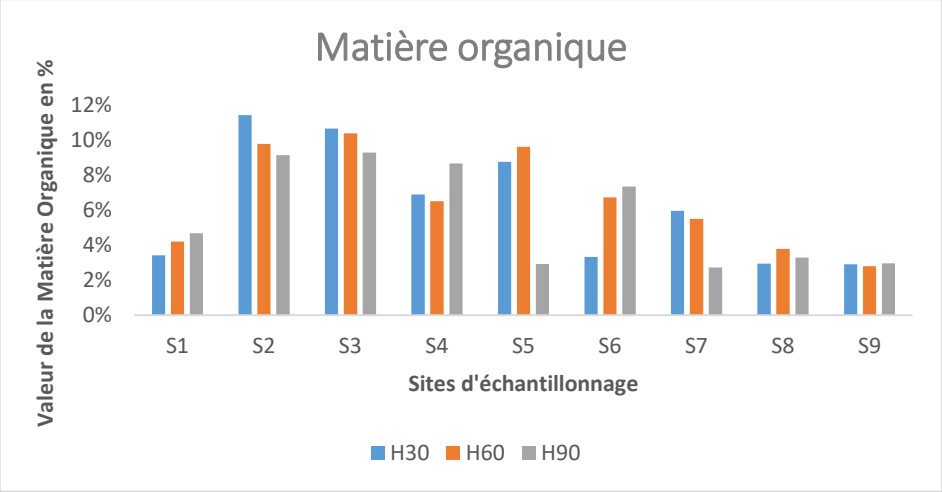


Figure 7 : La teneur de la matière organique des sols

4.1.2 PHOSPHORE ET SES DERIVES

4.1.2.1 Phosphore total

D'après la figure 8, la fraction du phosphore total prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore total augmente en allant de la surface vers la profondeur au niveau du site S3, elle diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1, S4, S6, S7 et S8), à l'exception des sites (S2, S5 et S9) où le contraire s'observe.

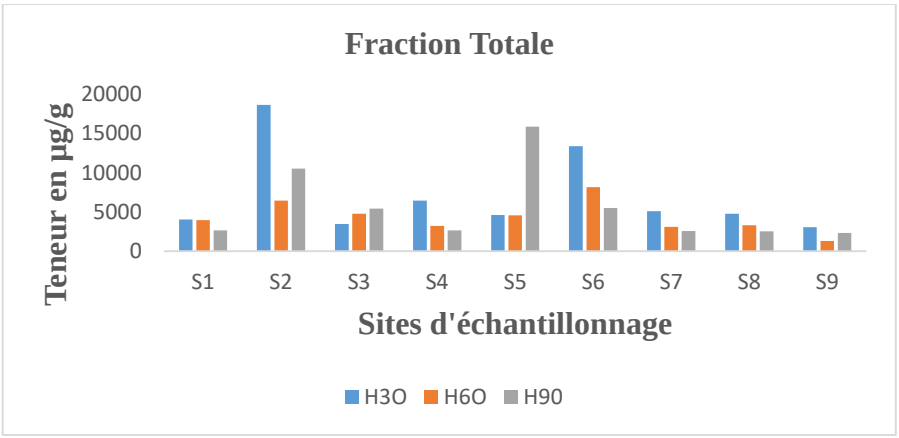


Figure 8 : La teneur de la fraction totale

4.1.2.2 Fraction labile (P-L)

D'après la figure 9, la fraction du phosphore labile prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1, S6, S7 et S8) tandis qu'au niveau des sites (S2, S3, S4, S5 et S9) où le contraire s'observe.

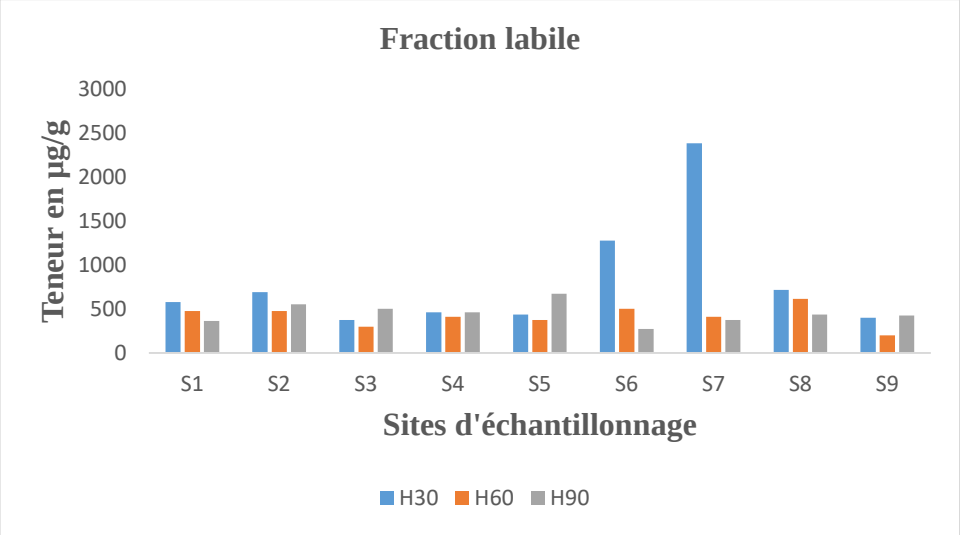


Figure 9 : La teneur de la fraction labile

4.1.2.3 Fraction liée au fer (P-Fe)

D'après la figure 10, la fraction du phosphore lié au fer (P-Fe) prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore lié au fer diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1 et S8) tandis qu'au niveau des sites (S2, S3, S4, S5, S6, S7 et S9) où le contraire s'observe.

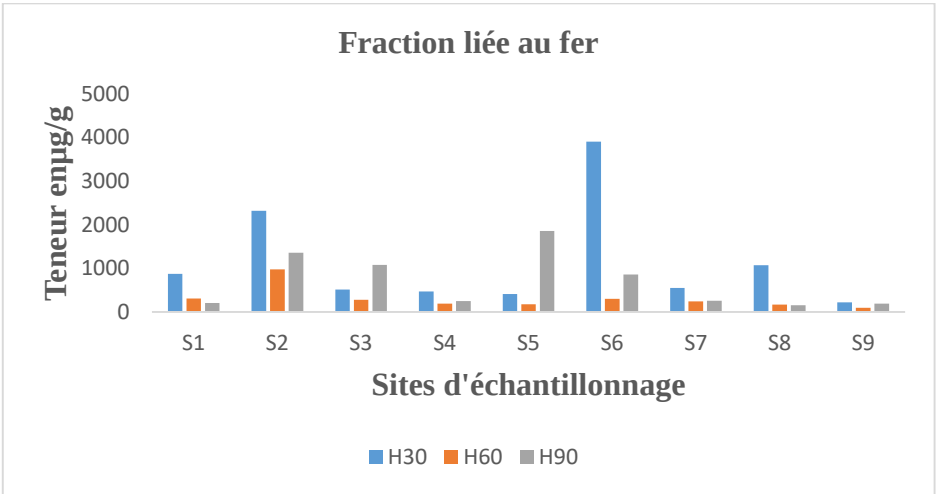


Figure 10 : La teneur de la fraction liée au fer

4.1.2.4 Fraction liée à l'aluminium et à la matière organique (P-Al/Org)

D'après la figure 11, la fraction du phosphore lié à l'aluminium et à la matière organique prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore lié à l'aluminium et à la matière organique augmente en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S2 et S5),elle diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau du site S9 tandis qu'au niveau des sites (S1,S3, S4,S6,S7 et S8) où le contraire s'observe.

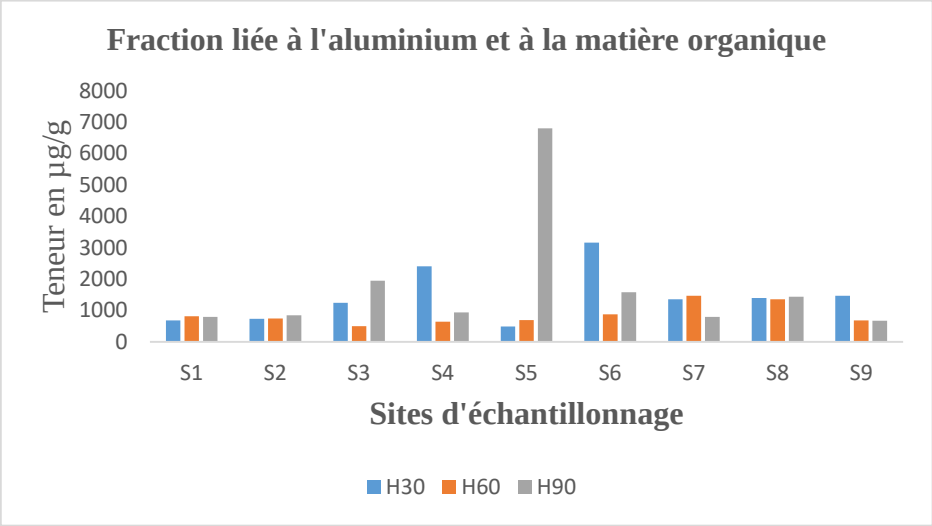


Figure 11 : La teneur de la fraction liée à l'aluminium et à la matière organique

D'après la figure 12, la fraction du phosphore lié au calcium prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore lié au calcium diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S1 et S7), elle augmente en allant de la surface vers la profondeur au niveau du site S9, tandis qu'au niveau des sites (S2, S3, S4, S5, S6 et S8) où le contraire s'observe.

4.1.2.5 Fraction liée au Calcium P-Ca

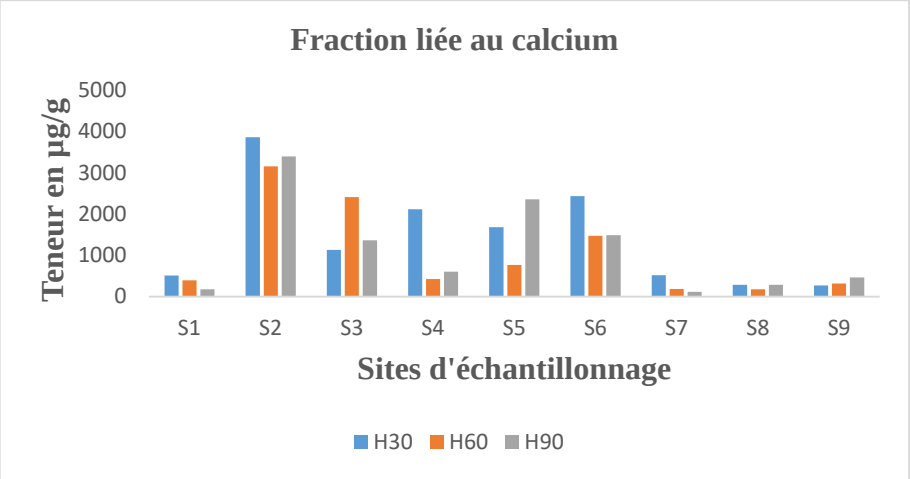


Figure 12 : La teneur de la fraction liée au calcium

D'après la figure 13, la fraction du phosphore résiduel prédomine à l'horizon H30 sur quelques sites, la concentration du phosphore résiduel augmente en allant de la surface vers la profondeur au niveau des sites (S5 et S7), elle diminue en allant de la surface vers la profondeur au niveau du site S8, tandis qu'au niveau des sites (S1, S2, S3, S4, S6 et S9) où le contraire s'observe.

4.1.2.6 Fraction résiduelle (P-R)

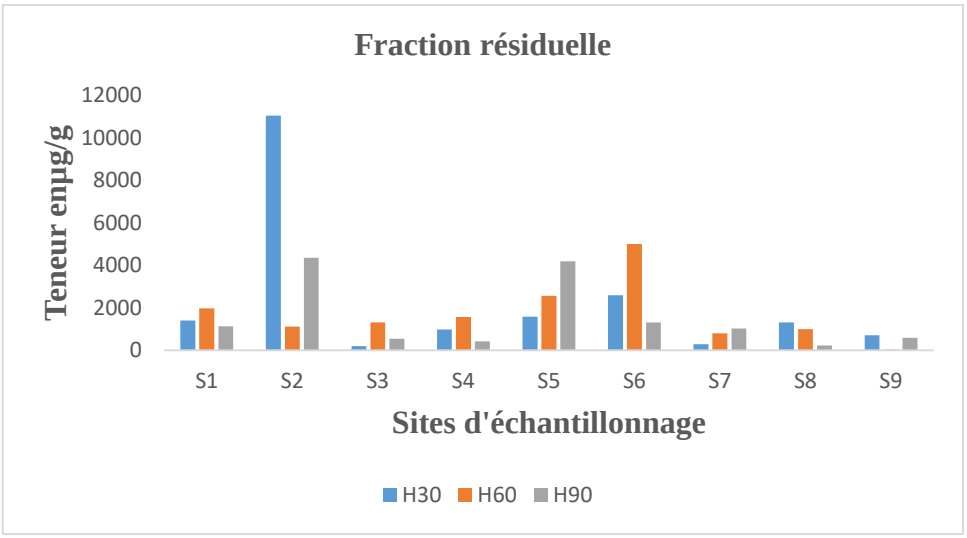


Figure 13 : La teneur de la fraction résiduelle

4.1.3 L'AZOTE ET SES DERIVES DANS LES SOLS

4.1.3.1 Ammonium dans le sol

La figure 14 nous présente l'ammonium dans le sol : la concentration de l'ammonium dans le sol à 30cm varie de 2,747 mg/kg au niveau du site (S5) à 7,771 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 5,180 mg/kg, alors qu'à 60 cm elle est comprise entre 2,014 mg/kg au niveau du site (S1) à 6,255 mg/kg au niveau du site (S4) avec une moyenne de 4,248 mg/kg, tandis que à 90 cm la même concentration varie de 3,649 mg/kg au niveau du site (S7) à 6,823 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 5,246 mg/kg. L'ammonium est plus concentré à 90 cm qu'à 30 cm ainsi qu'à 60 cm, on peut conclure que les bactéries nitrifiantes sont plus développées à 60 cm pour transformer l'ammonium en nitrites.

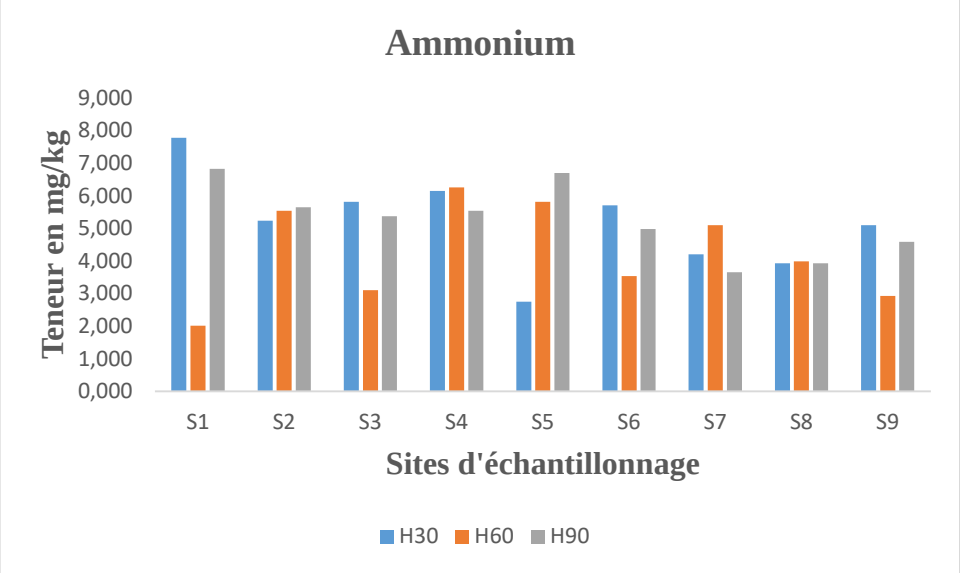


Figure 14 : La teneur d'Ammonium dans les sols

4.1.3.2 Nitrite dans le sol

D'après la figure 15, la concentration en nitrite dans le sol à 30 cm est comprise entre 5,878 mg/kg au niveau du site (S5) à 21,058 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 13,220 mg/kg, tandis qu'à 60 cm elle varie de 5,457 mg/kg au niveau du site (S1) à 15,748 mg/kg au niveau du site (S5) avec une moyenne de 10,853 mg/kg, alors qu'elle à un minimum à 6,937 mg/kg au niveau du site (S4) et un maximum à 18,489 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 13,072 mg/kg à 90 cm. En résumé il a eu une infiltration verticale du nitrite vers la nappe phréatique, la faible moyenne qu'on a constatée à 60 cm s'explique de faite que les bactéries nitratantes ont transformées le nitrite en nitrate assimilables par les plantes.

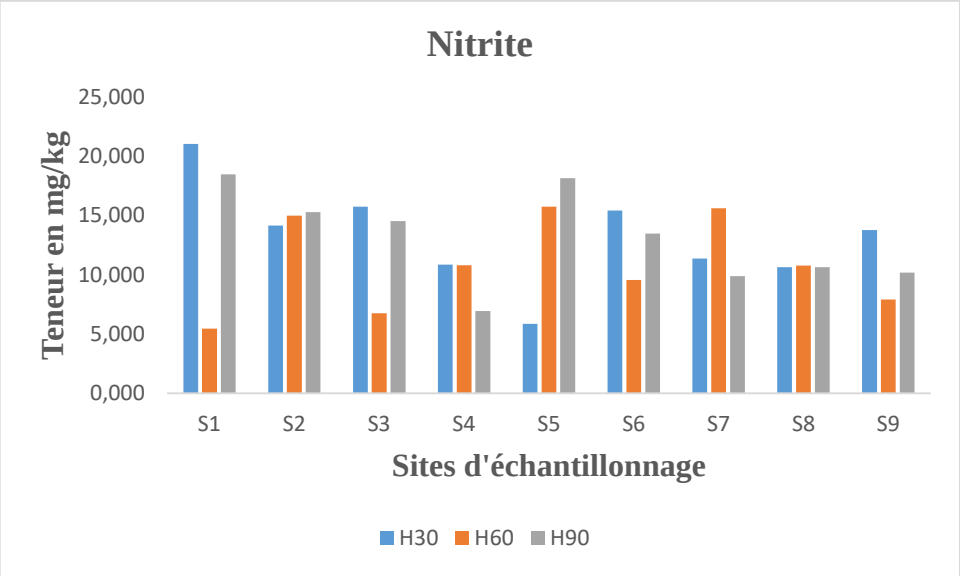


Figure 15 : La teneur du nitrite dans le sol

4.1.3.3 Nitrate dans le sol

D'après la figure 16, la concentration du nitrate dans le sol à 30 cm présente un minimum de 17,763 mg/kg au niveau du site (S8) et un maximum de 35,155 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 25,141 mg/kg, tandis qu'à 60 cm elle est comprise entre 9,110 mg/kg au niveau du site (S1) à 28,297 mg/kg au site (S4) avec une moyenne de 19,219, alors qu'à 90 cm elle est comprise entre 16,509 mg/kg au niveau du site (S7) à 30,867 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 24,541 mg/kg .La concentration du nitrate diminues au fur à mesure qu'on évolue vers la profondeurs, la faible concentration obtenir à 60 cm s'explique par la minéralisation du nitrate par les bactéries et les champignons.

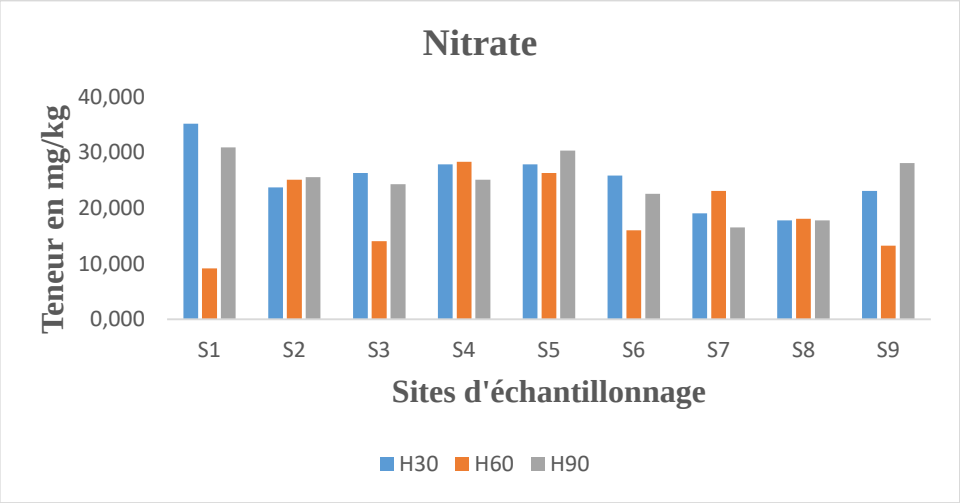


***Figure 16* : La teneur du nitrate dans le sol**

4.1.4 EVALUATION DU RISQUE DE MOBILITE DES ELEMENTS DU SOL SUR LES RESSOURCES EN EAU

Le tableau ci-après nous illustre la grille d'appréciation des risques d'eutrophisation des sols cultivés autour du lac Toho et classés dans le groupe des sols très mauvais en ce qui concerne le risque d'eutrophisation.

Tableau 1 : Positionnement des échantillons de sédiments (S1 à S9) dans la grille du cadre de diagnostic du risque d'eutrophisation de l'Ifremer (2000).

Variable	Très bon (aucun risqué d'eutrophisation)		Bon (risque faible)		Moyen (risque de 50%)		Mauvais (risque élevé)		Très mauvais (risqué d'eutrophisation très élevé)
MO(%)		3.5		5		7.5		10	**S1 à S9**
NT (*g/Kg* DW)		1		2		3		4	**S1 à S9**
PT (*mg/Kg* DW)		400		500		600		700	**S1 à S9**

4.1.5 LES IONS METALLIQUES DU SOL

- **Le potassium dans le sol**

D'après la figure 17, la concentration en potassium dans le sol à 30 cm varie entre 3,180 mg/kg au niveau du site (S8) à 8,598 mg/kg au niveau du site (S1) avec une moyenne de 4,726 mg/kg tandis qu'à 60 cm elle a un minimum de 1,731 mg/kg au niveau du site (S1) et un maximum de 5,280 mg/kg au niveau du site (S9) avec une moyenne de 3,503 mg/kg, alors qu'à 90 cm elle présente une valeur comprise à 2,147 mg/kg au niveau du site (S5) et 9,942 mg/kg au niveau du site (S9) avec une moyenne de 4,694 mg/kg. En générale le potassium est plus concentré à 30 cm qu'à 60 cm ainsi que 90 cm, la faible concentration obtenir à 60 cm s'explique de faite que les bactéries et champignons sont un peu nombreux à cette profondeur. On note également une infiltration verticale du potassium vers la nappe phréatique.

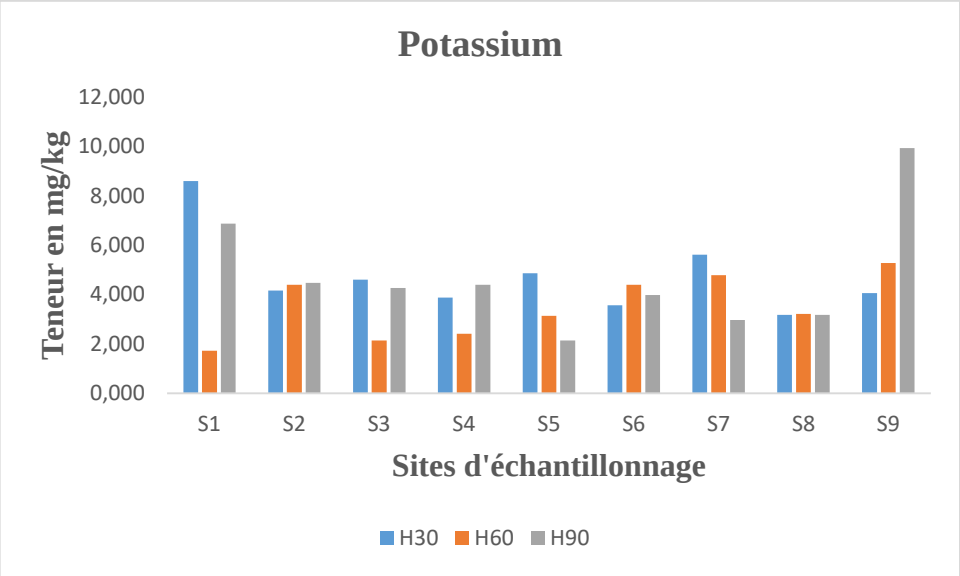


Figure 17 : La teneur du potassium dans le sol

4.1.6 LES DIFFERENTES FORMES D'AZOTE DANS LES EAUX DU RUISSEAU QUI SE DIRIGENT VERS LE LAC TOHO.

4.1.6.1 Le nitrate dans l'eau

D'après la figure 18, la concentration en nitrate de ces sites varie de 8,56 mg/l au niveau du site 3 (S3) à 35,513 mg/l au niveau du site 5 (S5) avec une moyenne d'environ 18,729 mg/l au niveau des eaux prélevées.

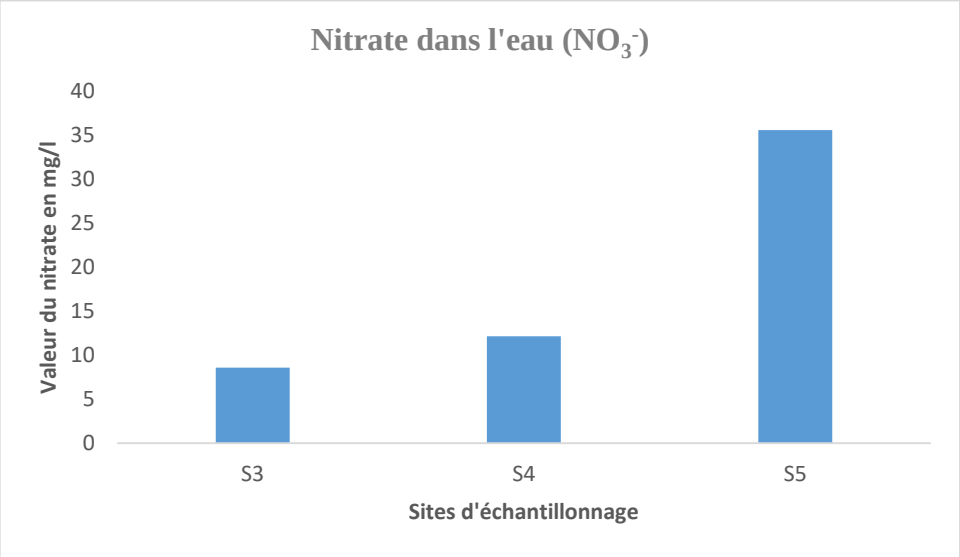


Figure 18 : La concentration en nitrate dans l'eau

4.1.6.2 Le nitrite dans l'eau

D'après La figure 19, la concentration en nitrite de ces sites varie de 0,112 mg/l au niveau du site 3 (S3) à 0,57 mg/l au niveau du site 5 (S5) avec une moyenne d'environ 0,293 mg/l au niveau des eaux prélevées.

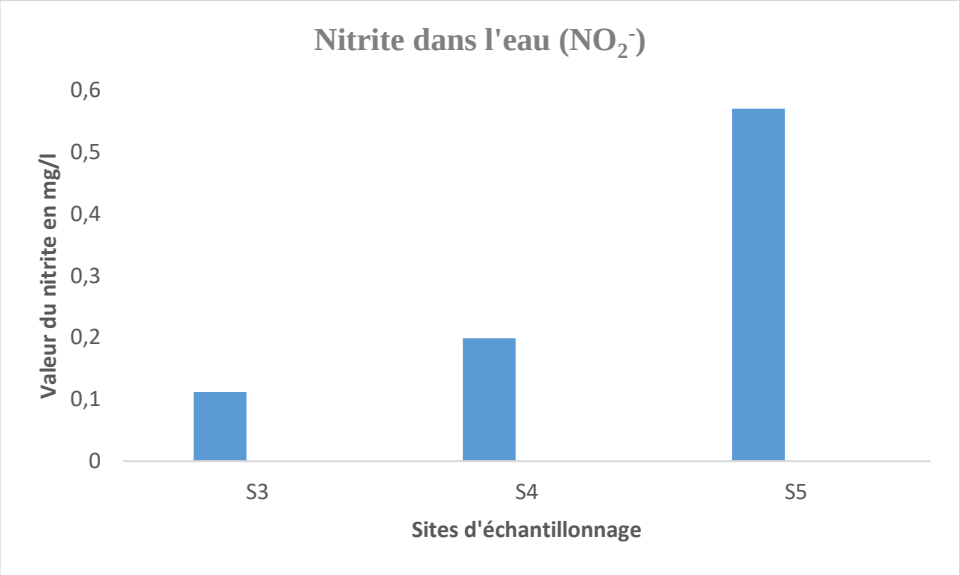


Figure 19 : La concentration en nitrite dans l'eau

4.1.6.3 Ammonium dans l'eau

D'après la figure 20, la concentration en ammonium de ces sites varie de 0,407 mg/l au niveau du site 4 (S4) à 0,825 mg/l au niveau du site 3 (S3) avec une moyenne d'environ 0,658 mg/l au niveau des eaux prélevées.

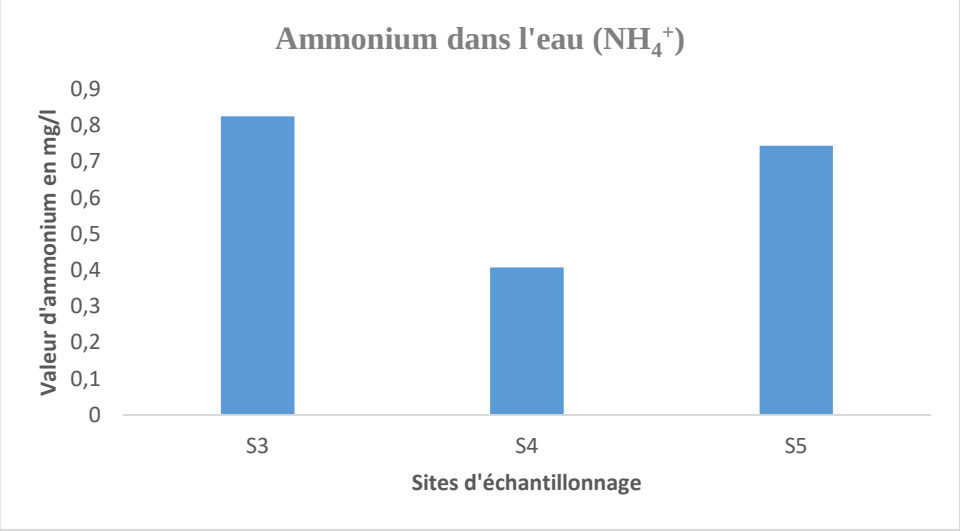


Figure 20 : La concentration en ammonium dans l'eau

4.1.6.4 Le phosphate dans l'eau

D'après la figure 21, la concentration en phosphate à ces sites varie de 0,063 mg/l au niveau du site 3 (S3) à 0,393 mg/l au niveau du site 4 (S4) avec une moyenne d'environ 0,238 mg/l au niveau des eaux prélevées.

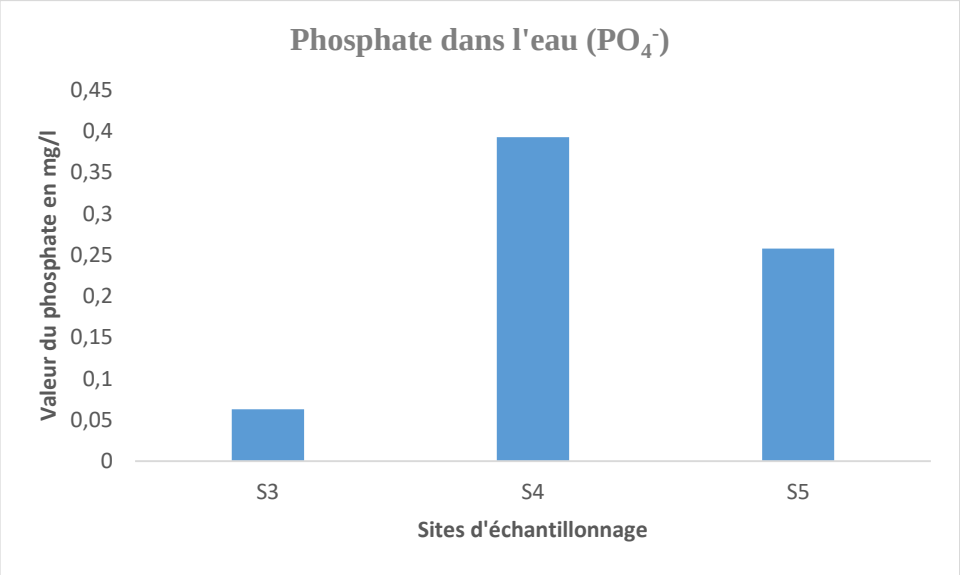


Figure 21 : La concentration des phosphates dans l'eau

4.1.7 APPRECIATION DE L'ETAT TROPHIQUE DES EAUX DU RUISSEAU EN CONTACT AVEC LE LAC TOHO

D'après le tableau 2 les ions nitrates analysés dans les eaux du ruisseau sont classés dans la mauvaise classe. De même le phosphore classe 2/3 des eaux du ruisseau dans la mauvaise classe et les ions nitrites les classent dans la classe moyenne.

Tableau 2 : Grille de diagnostic de l'état trophique des eaux du ruisseau en contact avec le lac Toho

Variables	Très bon			Bon		Moyen		Médiocre		Mauvais
Nitrate ($mg.L^{-1}$)	0		0,43		0,62		1,24		1,86	S3, S4, S5
Nitrite ($mg.L^{-1}$)	0		0,023		0,046	S3, S4	0,23		0,46	S5
Phosphore total ($mg.L^{-1}$)	**0**		**0,023**		**0.079**		**0,119**	**S5**	**0,316**	**S3, S4**

4.2 DISCUSSION

L'état d'un sol dépend de ces caractéristiques physicochimiques et chimiques. Le comportement des substances chimiques présentes dans le sol dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la matière organique et la matière inorganique. L'analyse des sols autours du Lac Toho montre que le pH des sols est de 6,91± 1,33 en moyenne. En milieu acide si le pH est inférieur à 7 il favorise la mobilité du phosphore inorganique. Par contre pour des pH supérieurs à 7, la désorption diminue ; en milieu alcalin une augmentation du pH diminue la mobilité du phosphore inorganique selon (Gérard, 2016). La valeur du pH des sols autour du lac Toho étant proche de 7 alors ils sont acides. Cette valeur du pH se trouve dans l'intervalle des différentes valeurs enregistrées par Dakpo en 2022 dans le même milieu (6,25- 8,3) en saison pluvieuse et légèrement supérieure à la valeur enregistrée par Ayola en 2022 autour de la rivière Mékrou (6,25). Le pH_{kcl} moyen global est de 5,72 ± 1,44. Obtenu est proche de celles trouvées par Amonmide et *al,* 2019, Ayola (2022) et Dakpo (2022).

La phase liquide des sols cultivés autour du lac Toho varie de 8% à 28%, alors que la valeur maximale enregistrée par Dakpo en saison pluvieuse est de 38%. Ce qui montre que les sols sont plus humides en saison pluvieuse qu'en saison sèche. Les sites S2, S4, S5 et S9 sont loin de la berge du lac ce qui explique la diminution du taux d'humidité en évoluant en profondeur, par contre, les sites S3, S6 et S8 sont plus ou moins proche du lac ce qui explique l'augmentation du taux d'humidité.

La matière organique fait partie des éléments essentiels du sol capable de former des liaisons avec le phosphore, sa proportion dans les sols cultivés autour du lac est de 11% en moyenne. Le taux de matières organiques des échantillons du sol sont supérieures à la valeur de Dutheil qui affirme que le taux de matières organiques est normal lorsqu'il est de 2 à 4%. D'après le même auteur lorsque le sol dépasse un taux de 4% il est considéré comme humifère. Donc les échantillons collectés sont considérés comme humifère.

La teneur du phosphore total déterminée dans nos échantillons varie entre 1335,5764 µg/g au niveau du site (S9) à 60 cm et 18644,95 µg/g au niveau du site (S2) à 30 Cm. Ces concentrations sont toutes supérieures au seuil du risque environnemental faible lié au phosphore (500 mg/kg de P_2O_5) établi par Dyer (1894). Ces valeurs enregistrées sont inférieures aux valeurs enregistrées par Dakpo 2022 à la fin de la saison pluvieuse dans le milieu. Cette différence est due à la période et à la mobilité du phosphore qui peut passer de la phase solide du sol à la phase liquide du sol et peut s'infiltrer ou ruisseler vers les cours d'eau et plan d'eau.

Mais elles sont supérieures à celles trouvées par Anato (2021) et Ayola (2022) sur les sols de la rivière Mékrou au Nord Bénin. Nous constatons que les concentrations en phosphore total des sols augmentent généralement lorsqu'on s'approche du lac Toho. La plus grande valeur est obtenue au niveau du site S2 à 30 cm dans un champ proche du lac. Cela peut s'expliquer par l'utilisation des engrais chimiques car selon Beaudin., 2006, l'application en surface des fertilisants non enfouis provoque un enrichissement de la couche supérieure du sol.

Le fractionnement du phosphore dans les échantillons du sol a révélé la présence effective des cinq fractions du phosphore dans le sol autour du lac Toho. La fraction résiduelle occupe la première position dans le sol sur l'ensemble des horizons. Ce résultat concorde avec celui du Dakpo 2022 dans le même milieu et Ayola 2022 dans les sols cultivés autours de la rivière Mékrou. Après la fraction résiduelle la fraction du phosphore liée à la matière organique prédomine. Cette prédominance est due à la forte teneur de matière organique à l'horizon superficielle du sol. La fraction assimilable P-labile représente la plus faible fraction sur l'ensemble des couches (813,65-448,21-451,23 µg/g). Sur l'horizon H30 la fraction labile prédomine comparativement aux autres couches du sol, cette prédominance est due à la forte teneur du phosphore et à l'humidité responsable de dissolution du phosphore en orthophosphates. L'évaluation de la qualité du sol selon la grille l'Ifremer (2000) montre que ces sols présentent un risque d'eutrophisation. Selon Trinquer, 2009, les ions phosphates (PO_4^{2-}) retrouvés dans les eaux de surface proviennent essentiellement des rejets d'eaux résiduaires et des épandages agricoles. Les analyses physico-chimiques des eaux usées agricoles qui se dirigent vers le Lac Toho montrent que l'eau est moyennement chargée et polluée par les éléments azotés dont le nitrite et l'ammonium qui sont comprises respectivement entre 0,112 mg/l au niveau du site 3 (S3) à 0,57 mg/l au niveau du site 5 (S5) et 0,407 mg/l au niveau du site 4 (S4) à 0,825 mg/l au niveau du site 3 (S3) dépassant tous la limite recommandée par la DCE qui est de 0,1 mg/l. Quant au nitrate, ces valeurs varient de 8, 56 mg/l au niveau du site (S1) à 35,513 mg/l au niveau du site (S3) et le phosphate 0,063 mg/l au niveau du site (S1) à 0,393 mg/l au niveau du site (S2). Les résultats du diagnostic de l'état trophique classe ces eaux dans la mauvaise classe. Ce constat est en accord avec les résultats d'appréciation des risques de la contamination du sol qui classe ces sols dans la classe des sols à risque d'eutrophisation.

CONCLUSION

Les sols cultivés autour du lac Toho sont soumis à une forte pression anthropique due à l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture. Les résultats montrent que les sols cultivés autour du lac Toho sont acides, on note des teneurs en matière organique élevées au niveau de la couche superficielle du sol, une forte teneur du phosphore, d'azote et du potassium dans les sols cultivés. Le fractionnement du phosphore dans les sols prélevés autour du lac montre que la fraction labile est la plus faible. Il est important de signaler que la fraction résiduelle prime sur les autres fractions à l'exception des sites S3, S6 et S9. Une prédominance dans la fraction organique sur la couche supérieure du sol est aussi notée au niveau des sites S3, S4, S8 et S9 dans le champ des cultures. En effet, la forte présence du phosphore à l'horizon superficiel du sol amène à conclure que la contamination des sols par le phosphore, l'azote et le potassium autour du lac Toho est due à l'utilisation des engrais chimiques et pesticides en agriculture. Ces éléments ont fait leur apparition dans les eaux de ruisseaux qui se dirigent vers les eaux du lac.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR, 1994. Qualité des sols, AFNOR Edition, 250 p.

AMONMIDE I., DAGBENONBAKIN G., AGBANGBA C.E., AKONKPE P., 2019. Contribution à l'évaluation du niveau de fertilité des sols dans les systèmes de culture à base de coton au Bénin. Article INRAB 15p.

ANATO I.F., 2021. Influence des activités agricoles sur la qualité chimique des sols cultivés dans le sous bassin béninois du fleuve Niger. Mémoire master. 62p.

ATCHITCHOE, W., 2017. Biodisponibilité et mobilité du phosphore dans les sédiments de la lagune de Porto-Novo. Mémoire de master. 75p

AYOLA D., 2022 : Fractionnement, biodisponibilité et mobilité du phosphore dans les sols agricoles du bassin versant de la rivière Mékrou, Mémoire de master 81p.

BONZONGO J-C., BERTRU G. & Martin G., 1989. Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments : Critiques et propositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques. *Arch. Hydrobiol., 116 61-69.*

CHOUTI. W, ATCHICHOE W, TOMETIN. L, Mama .D, 2017 (biodisponibilité et mobilité du phosphore des sédiments de la lagune de Porto-Novo).

Craaq, 2008. Les sources, les formes et la gestion du phosphore en milieu agricole, fiche technique n°2. 12p.

CHANG S.C. & JACKSON M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sei. Soc. Amer. Proc., 84: 133-143.

DUTHEIL, C. ,2003. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

DYER B., 1894. On the analytical determination of probably available mineral plant food in soils. J. Chem Soc. 65, 115-167.

Françoise, A., 1998. Le phosphore dans les sédiments aquatiques : formes géochimiques et méthodes d'identification, direction des recherches département environnement littoral, **IFREMER** Centre de Brest (PLOUZANE), 76p. s.d.

GACHTER R.,TESSIEr A., SZABO E. et CARIGNAN R.,1992. Measurement of total dissolved phosphorus in small volumes of iron rich intersticial water. Aquatic science.54p.

GBAGUIDI .G. J : Contribution à la protection contre des pollutions chimiques d'un système lentique en région tropical le lac Toho au Sud-Bénin, Afrique de l'ouest, 2018. 95p.

Gérard F. 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils_ A myth revisited. Geoderma , 262, 213-226.

GOLTERMAN H.L., 1973. Natural phosphate sources in relation to phosphate budgets: a contribution to the understanding of eutrophication. Water Res., 7: 3-17.

HOUNKPE J., 2017. Evaluation of recent hydro-changes in four tributaries of the Niger River Basin (West Africa).

KPLE, Evélyne., 2008, Contribution à l'étude de la pollution organique et azotée des eaux du lac Toho dans le département du Mono.

NOBILE C., 2017, Phytodisponibilité du phosphore dans les sols agricoles de le Réunion fertilisés sur le long terme avec des résidus organiques : La dose d'apport est-elle le seul facteur à prendre en compte ? Thèse, 182p.

PSENNER R., PUCSKO R. and SAGER M., 1984. Die Fraktionierung Oganisher und anorganisher phosphor verbindunger von sedimenten. VERsuch einer Definition okogisch wilchtiger fracktionen. Arch Hydrobiol 70p.

RANIA S., Récupération du phosphore à partir des eaux usées sous la forme de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation (Université LAVALE 2021) ,120p.

TAOUFIK M., KEMMOU S., IDRISSI L.L., et DAFIR E.J., 2004. Comparaison de deux méthodes de speciation du phosphore dans des sediments de la partie aval du basin Oum Rabiaa (Maroc) Article. 7p.

TOMETIN L., 2008. Etude de la biodisponibilité et de la mobilité du phosphore des sédiments responsable du phénomène d'eutrophisation du lac nokoué. Mémoire d'obtention du DEA, faculté des sciences et techniques, formation Doctorale Chimie et Application (UAC) ; 116p

TOPANOU N., GBAGUIDI G.J., ESSEGBEMON A., GJOSSE G.R., MAMA D. AMINOU T. 2020. Assessment of some heavy metals in fresh fish (Oreochromis aureus) : Case of Toho lake in South Eastern Benin, West Africa. Journal of Geoscience and environment protection https://www.sirp.org/journal/GEP.

ANNEXE

Tableau 3 : Caractéristiques de l'élément phosphore (Higrso, 2015)

Informations générales	**Propriétés atomiques**	**Propriétés physiques**
Numéro atomique : 15 Série chimique : Non-métaux Groupe : 15 (VA) Pnictogène Période : 3 Bloc : p Masse atomique : 30,973762 amu Configuration électronique : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p3	Rayon atomique : 128pm Rayon de covalence : 107±3ppm Rayon de van der Waals : 180pm Electronégativité (Pauling) :2,19 Etats d'oxydation : 5,4, ±3, ±2, ±1 Energies d'ionisation : 1ère : 1011,8kJ/mol 2ème : 1907kJ/mol 3ème : 2914,1kJ/mol	Etat ordinaire (298,15K, 1atm) : solide Comportement magnétique : diamagnétique Structure cristalline : Triclinique Masse volumique : (blanc) 1,823, (rouge) 2,2-2,34, (violet) 2,36, (noir) 2,69 g/cm3 Point de fusion : (blanc) 44,2°C, (noir) 610°C Point d'ébullition : (blanc) 280,5°C Energie de fusion : 0,66kJ/mol Energie de vaporisation : 12,4kJ/mol Conductivité thermique : 12,1W/(m.K)

- **Détermination de l'humidité**

L'humidité a été déterminée selon la Norme (AFNOR X31-102, AFNOR 1994).

Pour déterminer l'humidité une masse m_2 (boite vide et sol humide) a été mesurée après avoir pesé la boite vide (m_1). Après le passage dans une étuve à 105°C, jusqu'à ce que le poids soit constant, généralement autour de 48 heures, une nouvelle masse m_3 (boite et sol sec) a été prise. L'humidité est déduire selon la formule suivante :

$$\%H = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

- **Détermination de la matière organique**.

La matière organique a été déterminée selon la méthode de Walkley-Black (Jackson et *al*, 1984). Pour déterminer la matière organique, 0,25g de sol prétraité a été oxydé par un excès de bichromate de potassium (1M) en milieu acide (H2SO4). Le bichromate n'ayant pas réagi avec

la matière organique est réduit par un excès de fer (II). Pour ce protocole on considère que 77% du carbone organique est oxydé et que 1 ml de bichromate (1M) correspondant à 3 mg de carbone organique, ce qui permet de calculer la teneur en carbone organique contenu dans les sédiments (en % de masse de sédiment) selon la formule :

$$\boldsymbol{C_{org} = \frac{\left(X + (10 - Y)\right) * 0,003 * 100 * 100}{77 * m}}$$

m : masse du sol (g),

X : volume de bichromate 1 M (ml),

Y : volume de sel de Mohr.

La matière organique naturelle contenant approximativement 58% de carbone organique (Jackson et *al*, 1984), la teneur en matière organique est calculée suivant la formule suivante:

$\boldsymbol{Mo = 58\% C_{org}}$.

- **Détermination du phosphore totale**

La teneur en phosphore total est déterminée par minéralisation au persulfate de potassium en milieu acide (H_2SO_4) à 120°C pendant 2 heures de 0,25g de sol. Le surnageant récupéré après centrifugation est dosé par spectrophotomètre UV selon la méthode décrit en annexe 1 après l'ajustement du pH.