

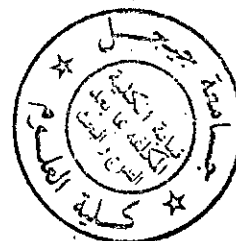
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT D'ECOLOGIE ET ENVIRONNEMENT



MEMOIRE

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

OPTION : ECOTOXICOLOGIE

THEME

**EVALUATION BIOTOXICOLOGIQUE DU RISQUE DE CONTAMINATION DE
SOLS ET D'EAUX NATURELLES PAR LES METAUX LOURDS SUSCEPTIBLES
D'ETRE PRESENTS DANS DES EFFLUENTS DE TANNERIE**

Présenté par :

Krenfla BENHABILES

Soutenu publiquement le : 24/06/2008

Devant le Jury:

Pr. KHELILI SMAIL

Pr. Université de Jijel

PRESIDENT

Pr. LÉGHOUCI ESSAID

Pr. Université de Jijel

RAPPORTEUR

Dr. LAHOUEL MESBAH

M.C. Université de Jijel

EXAMINATEUR

Dr. MENAD AHMED

M.C. Université de Constantine

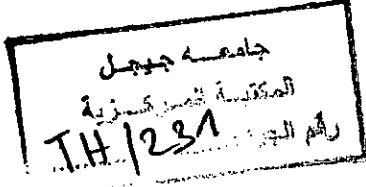
EXAMINATEUR

Dr. HOUHAMDI MOUSSA

M.C. Université de Guelma

EXAMINATEUR

2007-2008



5719/2

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT D'ECOLOGIE ET ENVIRONNEMENT



MEMOIRE



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

OPTION : ECOTOXICOLOGIE

THEME

**EVALUATION BIOTOXICOLOGIQUE DU RISQUE DE CONTAMINATION DE
SOLS ET D'EAUX NATURELLES PAR LES METAUX LOURDS SUSCEPTIBLES
D'ETRE PRESENTS DANS DES EFFLUENTS DE TANNERIE**

Présenté par :

Krenfla BENHABILES

Soutenu publiquement le : 24/06/2008

Devant le Jury:

Pr. KHELILI SMAIL

Pr. Université de Jijel

PRESIDENT

Pr. LEGHOUCHI ESSAID

Pr. Université de Jijel

RAPPORTEUR

Dr. LAHOUEL MESBAH

M.C. Université de Jijel

EXAMINATEUR

Dr. MENAD AHMED

M.C. Université de Constantine

EXAMINATEUR

Dr. HOUHEMDI MOUSSA

M.C. Université de Guelma

EXAMINATEUR

2007-2008

A mes parents

A mes frères et soeurs

A Tarik, pour votre patience, votre soutien,

pour tous les bons moments passés,

ceux qui restent à venir...

Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Leghouchi Essaid doyen de la faculté des sciences de l'Université de Jijel d'avoir accepté d'être le directeur de cette thèse, son encadrement m'a apporté de nombreux renseignements aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain, et de m'avoir transmis sa passion pour l'écotoxicologie. Je tiens également à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, je suis reconnaissante pour la confiance et la grande liberté qu'il m'a accordé dans mes recherches, ainsi que son aide pour la rédaction de ce manuscrit, merci infiniment de m'avoir permis de découvrir la recherche scientifique et de réaliser ce travail pluridisciplinaire

Je remercie Mr Khelili Smail Professeur à l'université de Jijel pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury, Je suis très reconnaissante au Dr Houhemdi Moussa MC à l'Université de Guelma, et au Dr Menad Ahmed MC à l'Université de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et de venir à Jijel pour participer au jury de thèse, J'en profite pour exprimer toute ma gratitude au Dr Masbah Lahouel MC à l'Université de Jijel d'avoir accepté de juger ce travail et de nous avoir appris les méthodes d'analyses des tests biotoxicologiques, leur examen critique de ce travail m'a fait honneur.

Je remercie Mr Beghoul Ziad pour son aide précieux pour l'analyse des échantillons en spectrométrie d'absorption atomique.

Je remercie tous les membres des laboratoires de biologie et de chimie pour leurs aide et leurs patience durant toute la période de la réalisation de mon travail spécialement Fouzia, Hadia, Houcine, Kamel, et Moussa un grand merci à Yahia responsable de laboratoire de pharmacologie et phytochimie pour sa convivialité et son aide.

Je voudrais également remercier Mr Sedira Mohamed Lamine pour sa contribution déterminante aux données météorologiques de l'O.N.M

Je remercie pour leurs amitiés, l'ambiance q'ils ont fait régner au laboratoire mes collègues de la post-graduation Fatiha, Nassima, Samira, Safia, Wided, Hasna, et, Massika, dont l'amitié n'a de virtuelle que le nom.

Ma plus grande reconnaissance s'adresse à mes parents, à mes frères et sœur, et à Tarik qui ont du supporter mes écarts de rythme de vie et d'humeur et qui m'ont toujours soutenu et encouragé, même dans les périodes les plus difficiles.

En fin j'aurai une pensée pour tous ceux, enseignants ou étudiants, qui ont croisé mon chemin pendant mon travail à l'Université de Jijel, et qui m'ont permis d'avancer...

SOMMAIRE

Sommaire.....	i
Liste des abréviations	x
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xv

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

I/ Définition des éléments traces métalliques.....	3
II/ Principales propriétés physico-chimiques des éléments traces métalliques.....	3
III/ Classification des ETM	4
IV/ Origine des ETM dans l'environnement.....	5
IV.1/ Origine naturelle: "fond géochimique"	5
IV.2/ Origine anthropique	6
2.1/ Pratiques agricoles.....	6
2.2/ Pollution due aux retombés atmosphériques	6
2.3/ Stockage de déchets urbains ou industriel.....	7
V/ Comportement des ETM dans l'eau.....	7
V.1/ Les formes des ETM dans l'eau	7
V.1.1/ En phase particulaire	8
V1.2/ En phase dissoute	8
V.1.2.1/ Rappel sur les complexes inorganiques (complexation des ions inorganiques avec les métaux	8
V.1.2.2/ Réaction de complexation de la matière organique avec les métaux	9
V.2/ Distribution et transformation	9
V.3/ Paramètres influençant les niveaux de contamination.....	10

V.3.1/ Le pH.....	11
V.3.2/ La matière organique.....	11
V.3.3/ la salinité.....	11
V.3.4/ Le potentiel d'oxydoréduction.....	12
V.3.5/ Les matières en suspension.....	13
VI/Comportement des ETM dans les sédiments.....	13
VI.1/ Les sédiments.....	13
VI.1.1/ Description.....	13
VI.1.2/ Granulométrie.....	13
VI.1.3/ La composition minérale.....	14
VI.1.4/ La teneur en matière organique.....	14
VI.2/ Principaux mécanismes d'interaction ETM – sédiments.....	15
VI.2.1/ L'adsorption.....	16
VI.2.2/ La précipitation et la co-précipitation.....	17
VI.2.3/ La filtration.....	18
VI.2.4/ L'infiltration d'eau et le transport de soluté.....	18
VI.2.5/ L'absorption par les plantes.....	19
VI.2.6/ L'activité microbiologique.....	19
VI.3/ Transfert des ETM entre constituants du sol: "Mobilité".....	19
VI.3.1/ Les risques de transfert vers les horizons profonds.....	20
VI.3.2/ Les risques de transfert par ruissellement.....	20
VI.4/ Paramètres influençant les niveaux de contaminations.....	20
VI.4.1/ Paramètres du sol ayant un rôle sur la rétention des ETM.....	20
A- Paramètres physico-chimiques.....	20
B- Paramètres microbiologiques.....	23
C/ Paramètres climatiques.....	24
VII/ La contamination de la chaîne alimentaire: "La bioaccumulation".....	24
a) L'assimilation.....	25
b) La bioaccumulation par l'individu : La bioconcentration.....	25
c) La bioaccumulation entre individus : la bioamplification.....	26
VIII/ Comportement des êtres vivants vis-à-vis des ETM.....	26

XI/ Toxicité des ETM.....	27
XI / Les ETM étudiés	
XI.1/ Le cadmium	30
- Définition et propriétés chimiques	30
- Utilisation.....	31
- Le Cd dans l'environnement.....	31
XI.2/ / Le Plomb.....	31
- Définition et propriétés chimiques	31
- Utilisation.....	32
- Le Pb dans l'environnement	32
XI.3// Le chrome	33
- Définition et propriétés chimiques	33
- Utilisation.....	33
- Le Cr dans l'environnement	33
XI.4// Le cuivre	34
- Définition et propriétés chimiques	34
- Utilisation.....	34
- Le Cu dans l'environnement.....	35
XI.5// Le zinc	35
- Définition et propriétés chimiques	35
- Utilisation.....	35
- Le Zn dans l'environnement.....	35
XI.6// Le manganèse	36
- Définition et propriétés chimiques	36
- Utilisation.....	36
- Le Mn dans l'environnement.....	36

Chapitre II

I/ Informations économiques générales liées au secteur du tannage en Algérie.....	38
II/ Les procédés de fabrication du cuir.....	38
- Conservation et transport.....	38
- Préparation.....	38
- Le tannage au chrome.....	39
- Retannage, teinture et nourriture en bain.....	39
- Finissage.....	41
III/ La tannerie et l'environnement.....	41
III.1/ La pollution provoqué par la tannerie.....	41
III.1.1/ Les émissions dans l'air.....	41
III.1.2/ Les déchets solides et liquides.....	42
III.2/ Impact des polluants de la tannerie.....	43
III.2.1/ Impact sur les eaux de surface.....	43
III.2.2/ Impact sur la terre.....	44
III.2.3/ Impact sur les eaux souterraines.....	44
III.2.4/ Impact sur l'atmosphère.....	45
III.2.5/ Impact sur la santé de l'homme.....	45

MATERIELS ET METHODES

I/ Présentation du site.....	47
I.1/ Identification du site.....	47
I.1.1/ Situation géographique de la wilaya de Jijel.....	47
I.1.2/ Situation géographique de la zone d'étude.....	47
I.1.3 / Contexte socio-économique de la région de Jijel.....	49
I.1.4/ Réseau hydrographique.....	49
I.1.5/ La géologie.....	50
I.2/ Détermination des caractéristiques climatologiques.....	50
I.2.1/ Précipitation météorique.....	50

I.2.2/ Température	51
II/ Echantillonnage	52
II-1/ Détermination des sites d'échantillonnage	52
II-2/ Prélèvement et conditionnement de l'échantillon.....	54
II-2-1/ Prélèvement de l'eau.....	54
a- Flaconnage de prélèvement.....	54
b- Prélèvement manuel sur le terrain.....	54
c- conditionnement définitif des échantillons.....	54
II-2-2/ Prélèvement des sédiments	54
II-3/ préparation de l'échantillon	55
II-3-1/ Préparation de l'eau	55
II-3-2/ préparation des sédiments	55
III/ Méthodes d'analyses physiques et chimiques.....	55
III-1/ Méthodes d'analyses chimiques de l'eau	56
1-1/ Mesure du Ph	56
1-2/ Mesure de la conductivité	57
1-3/ Mesure du potentiel redox.....	57
1-4/ les matières en suspension	58
1-5/ Mesure de la DBO.....	58
1-6/ Mesure de la DCO.....	59
III-2/ Méthodes d'analyses physiques et chimiques des sédiments.....	61
2.1) Mesure du pH.....	61
2.2) Mesure de la conductivité	61
2.3) Dosage du calcaire total: Méthode du calcimètre de Bernard.....	62
2.4) Dosage du carbone organique total: méthode Walkley et Black modifiée ..	63
2.5) Mesure de la capacité d'échange cationique.....	64
IV/ Méthode de dosage des éléments traces métalliques : "Spectrophotométrie d'absorption atomique"	65
IV-1) Principe	65
IV-2) Mode opératoire	65
IV-2-1) Préparation de l'eau	65

IV-3-2) Préparation des sédiments: "mis en solution totale par attaque à l'eau régale"	66
IV-3-3) Méthode de mesure	66
V/ Etude de la toxicité des eaux résiduaires de la tannerie (stress oxydatif).....	67
V.1/ Entretien des animaux	68
V.2/ Sacrifice des animaux et prélèvement de foie	68
V.3/ Evaluation de l'activité pro-oxydante sur les mitochondries et les cellules hépatiques	69
3.1/ Isolement des mitochondries hépatiques	69
3.2/ Préparation de la matrice mitochondriale.....	69
3.3/ Préparation de la fraction cytosolique	71
3.4/ Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes	71
3.4.1/ Détermination de l'activité enzymatique de la superoxyde dismutase SOD	71
3.4.2/ Mesure de l'activité enzymatique de la catalase	72
3.5/ Evaluation de l'activité lipoperoxydative:"Dosage du MDA mitochondriale"	72
VI - Analyse des donnés.....	73

RESULTATS ET INTERPRETATION

I- Compartiment eau.....	74
I.1/ pH	74
I.2/ Conductivité	75
I.3/ Le potentiel d'oxydoréduction (Eh).....	76
I.4/ Matières en suspension "MES"	78
I.5/ Demande chimique en oxygène	79
I.6/ Demande biochimique en oxygène	81
I.7/ Chrome total (Cr).....	82
I.8/ Plomb (Pb)	84
I.9/ Cadmium (Cd)	85
I.10/ Manganèse (Mn)	87
I.11/ Zinc (Zn)	89
I.12/ Cuivre (Cu)	90

II/ Compartiment sédiments	
II.1/ pH	92
II.2/ Conductivité	94
II.4/ Calcaire totale	95
II.5/ Matière organique	96
II.6/ Capacité d'échange cationique.....	98
II.7/ Chrome total (Cr).....	99
II.8/ Plomb (Pb).....	101
II.9/ Cadmium (Cd)	102
II.10/ Manganèse (Mn).....	100
II.11/ Zinc (Zn).....	101
II.12/ Cuivre (Cu)	102
III/Résultats de l'étude de la toxicité des eaux résiduaires de la tannerie sur les mitochondries et les cellules hépatiques	
104	
III.1/ Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes	104
1.1/ Détermination de l'activité enzymatique de la superoxyde dismutase SOD	
1.2/ Mesure de l'activité enzymatique de la catalase.....	106
III.2/ Evaluation de l'activité lipoperoxydative: "Dosage du MDA mitochondriale..."	108
DISCUSSION	
I- Compartiment eau.....	110
I.1/ pH	110
I.2/ Conductivité	110
I.3/ Le potentiel d'oxydoréduction (Eh).....	111
I.4/ Matières en suspension "MES"	112
I.5/ Demande chimique en oxygène	112
I.6/ Demande biochimique en oxygène	113
I.7/ Chrome total (Cr).....	114
I.8/ Plomb (Pb)	115
I.9/ Cadmium (Cd)	116
I.10/ Manganèse (Mn).....	117
I.11/ Zinc (Zn).....	118

I.12/ Cuivre (Cu)	119
II/ Compartiment sédiments	
II.1/ pH	120
II.2/ Conductivité	120
II.4/ Calcaire totale	121
II.5/ Matière organique	121
II.6/ Capacité d'échange cationique.....	122
II.7/ Chrome total (Cr).....	123
II.8/ Plomb (Pb).....	124
II.9/ Cadmium (Cd)	125
II.10/ Manganèse (Mn).....	126
II.11/ Zinc (Zn).....	127
II.12/ Cuivre (Cu)	128
III- Corrélation entre les paramètres physico-chimiques et la teneur en ETM	
III.1- Compartiment eau	130
1.1- Corrélation entre le pH et la teneur en ETM dans l'eau	130
1.2- Corrélation entre la conductivité et la teneur en ETM dans l'eau	130
1.3- Corrélation entre le potentiel d'oxydo-réduction et la teneur en ETM dans l'eau.....	130
1.4- Corrélation entre les matières en suspension et la teneur en ETM dans l'eau....	130
1.5- Corrélation entre la demande chimique en oxygène et la teneur en ETM dans l'eau	130
III.2- Compartiment sédiments	
2.1- Corrélation entre le pH et la teneur en ETM.....	131
2.2- Corrélation entre la conductivité et la teneur en ETM	131
2.3- Corrélation entre les carbonates de calcium et la teneur en ETM	132
2.4- Corrélation entre la teneur en matière organique et la teneur en ETM.....	132
2.5- Corrélation entre la capacité d'échange cationique et la teneur en ETM	132
IV- Evaluation de l'activité pro-oxydante sur les mitochondries et les cellules hépatiques	
1- Le malondialdéhyde (MDA).....	133
2- La superoxyde dismutase (SOD)	134
3- La catalase (CAT)	134

Conclusion et perspectives	136
Références bibliographiques	140
Annexes	159

Liste des abréviations

ANOVA: Analyse des variances
BCF: Facteur de bioconcentration
Ca CO₃: Calcaire total
CAT: Catalase
Cd: Cadmium
CEC : Capacité d'échange cationique
Cr (III): Chrome trivalent
Cr (VI): Chrome hexavalent
Cr: Chrome
Cu: Cuivre
DBO: Demande biochimique en oxygène en cinq jours
DCO: Demande chimique en oxygène
Eh: Potentiel d'oxydo-réduction
ETM: Élément trace métallique
GSH: Glutathion réduit
MDA: Malondialdéhyde
MES: Matière en suspension
Mn: Manganèse
MO: Matière organique
ONM: Office national de la météo
Pb: Plomb
PCB: Polycyclique benzène
pH: Potentiel d'hydrogène
Ppm: Partie par million
ROS: Reactive oxygene species
SOD: Superoxyde dismutase
TBA: Acide thiobarbiturique
TSE: Tris, Sucrose, EGTA.
Zn: Zinc

Liste des figures

Figure 01 : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.....	7
Figure 02: interactions subies par les métaux au cour de leur transport en milieu aquatique10	
Figure 03 : Principaux mécanismes responsables de l'acquisition des teneurs totales en polluants des sols	14
Figure 04 : Typologie du phénomène de filtration en fonction du diamètre des particules..17	
Figure 5: Processus de fabrication du cuir.....	38
Figure 6: situation géographique de la wilaya de Jijel.....	44
Figure 7: Situation géographique de la zone d'étude "El Haddada".....	45
Figure 8: Carte hydrographique de la Wilaya de Jijel.....	46
Figure 9: Protocole d'extraction des mitochondries hépatiques.....	66
Figure 10: Les valeurs moyennes de pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	70
Figure 11: Variation temporelle du pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	71
Figure 12: Les valeurs moyennes de la conductivité de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	72
Figure 13: Variation temporelle de la conductivité de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	72
Figure 14: Les valeurs moyennes de Eh de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	73
Figure 15: Variation temporelle du Eh dans l'eau des quatre stations étudiés (du Avril au septembre 2007).....	74
Figure 16: Les valeurs moyennes des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	75
Figure 17: Variation temporelle des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	75
Figure 18: Les valeurs moyennes de la DCO de l' eau des quatre stations étudiés (du Avril au septembre 2007).....	76
Figure 19: Variation temporelle de la DCO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	77

Figure 20: Les valeurs moyennes de la DBO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	78
Figure 21: Variation temporelle de la DBO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	78
Figure 22: Les valeurs moyennes de la concentration du chrome dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	79
Figure 23: Variation temporelle des concentrations du Cr dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	80
Figure 24: Les valeurs moyennes de la concentration du plomb dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	81
Figure 25: Variation temporelle des concentrations du Pb dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	81
Figure 26: Les valeurs moyennes de la concentration du cadmium dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	82
Figure 27: Variation temporelle des concentrations du Cd dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	83
Figure 28: Les valeurs moyennes de la concentration du manganèse dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	84
Figure 29: Variation temporelle des concentrations du Mn dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	84
Figure 30: Les valeurs moyennes de la concentration du zinc dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	85
Figure 31: Variation temporelle des concentrations du Zn dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	86
Figure 32: Les valeurs moyennes de la concentration du cuivre dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	87
Figure 33: Variation temporelle des concentrations du Cu dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	87
Figure 34: Les valeurs moyennes du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	88
Figure 35: Variation temporelle du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	89
Figure 36: Les valeurs moyennes de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	90

Figure 37: Variation temporelle de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).....	90
Figure 38: Les valeurs moyennes du calcaire total des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	91
Figure 39: Variation temporelle du calcaire total des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	92
Figure 40: Les valeurs moyennes de la matière organique dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	93
Figure 41: Variation temporelle de la teneur en MO dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	93
Figure 42: Les valeurs moyennes de la CEC des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	94
Figure 43: Variation temporelle de la CEC des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	95
Figure 44: Les valeurs moyennes du chrome dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	96
Figure 45: Variation temporelle des concentrations du Cr dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	96
Figure 46: Les valeurs moyennes du plomb dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	97
Figure 47: Variation temporelle des concentrations du Pb dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	98
Figure 48: Les valeurs moyennes du cadmium dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	99
Figure 49: Variation temporelle des concentrations du Cd dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	99
Figure 50: Les valeurs moyennes du manganèse dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	100
Figure 51: Variation temporelle des concentrations du Mn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	101
Figure 52: Les valeurs moyennes du zinc dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	102
Figure 53: Variation temporelle des concentrations du Zn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	102

Figure 54: Les valeurs moyennes du cuivre dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007)	103
Figure 55: Variation temporelle des concentrations du Cu dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007)	104
Figure 56: Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale en présence d'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	105
Figure 57: Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique en présence d'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	106
Figure 58: Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale en présence d'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	107
Figure 59: Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique en présence d'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	108
Figure 60: Variation du taux du MDA mitochondriale généré suite à la peroxydation lipidique induite <i>in vitro</i> par l'eau de différentes stations	109

Liste des tableaux

Tableau 01 : Liste (non exhaustive) des éléments essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité.....	5
Tableau 02 : teneur naturelle moyenne de quelques ETM dans les roches et les sols.....	6
Tableau 03: Présence des métaux dans l'eau.....	9
Tableau 04 : les effets de quelques ETM sur la santé et l'environnement.....	27
Tableau 05: Emissions des polluants atmosphériques toxiques typique d'une tannerie.....	40
Tableau 06: Les déchets dangereux typiques d'une tannerie	41
Tableau 07 : Variations mensuelles des précipitations au niveau de la wilaya de Jijel (1998-2007)	47
Tableau 8 : Valeurs moyennes de la température au niveau de la wilaya de Jijel (1998-2007).....	48
Tableau 9: Délai maximal de conservation des échantillons d'eau avant analyse.....	52
Tableau 10: Gammes d'étalonnage des solutions standard utilisées dans la SAA	63
Tableau 11: Evolution des valeurs de pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	70
Tableau 12 : Evolution des valeurs de conductivité de l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	71
Tableau 13 : Evolution des valeurs du potentiel d'oxydoréduction de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	73
Tableau 14 : Evolution des valeurs des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	74
Tableau 15: Evolution des valeurs de la D.C.O de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	76
Tableau 16: Evolution des valeurs de la D.B.O de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	77
Tableau 17: Evolution des valeurs de concentration du Cr dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	79
Tableau 18: Evolution des valeurs de concentration du Pb dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	80
Tableau 19: Evolution des valeurs de concentration du Cd dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	82

Tableau 20: Evolution des valeurs de concentration du Mn dans l'eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007)	83
Tableau 21: Evolution des valeurs de concentration du Zn dans l'eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).....	85
Tableau 22: Evolution des valeurs de concentration du Cu dans l'eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).....	86
Tableau 23: Evolution des valeurs du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	88
Tableau 24: Evolution des valeurs de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	89
Tableau 25: Evolution des valeurs du calcaire totale des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	91
Tableau 26: Evolution des valeurs de la matière organique dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	92
Tableau 27: Evolution des valeurs de la Capacité d'échange cationique des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	94
Tableau 28: Evolution des valeurs de concentrations de Cr dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	95
Tableau 29: Evolution des valeurs de concentrations de Pb dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	97
Tableau 30: Evolution des valeurs de concentrations de Cd dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	98
Tableau 31: Evolution des valeurs de concentrations de Mn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	100
Tableau 32: Evolution des valeurs de concentrations de Zn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	101
Tableau 33: Evolution des valeurs de concentrations de Cu dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).....	103
Tableau 34: Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique en présence de l'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	105
Tableau 35: variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique en présence de l'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	106
Tableau 36: variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale hépatique en présence de l'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	107

Tableau 37: variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique en présence de l'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	108
Tableau 38: variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite par l'eau de différentes stations <i>in vitro</i>	109
Tableau 39: Matrice des corrélations totales des ETM avec les paramètres physico-chimiques de l'eau.....	131
Tableau 40: Matrice des corrélations totales des ETM avec les paramètres physico-chimiques des sédiments.....	133

Liste des photos

Photo 1 : Première station de prélèvement	49
Photo 2 : Deuxièmes stations de prélèvement.....	49
Photo 3 : Troisième station de prélèvement.....	50
Photo 4 : Quatrième station de prélèvement.....	50
Photo 5 : Matériel de mesure sur le terrain.....	53
Photo 6 : Spectrophotomètre d'absorption atomique.....	62

4

4

INTRODUCTION

4

INTRODUCTION

Depuis le début du siècle passé, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) a été soumis à la pression croissante des activités industrielles et humaines dont les effets se sont faits rapidement sentir.

Parmi les principaux polluants générés par les activités industrielles, les métaux lourds (Cu, le Pb, le Cr, ...) posent effectivement des problèmes particulièrement préoccupants. Ces éléments, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires (Adriano, 2001; Abrahams, 2002). Dans le milieu aquatique, une grande partie de métaux lourds s'adsorbent sur les particules en suspension, puis s'accumulent au niveau des sédiments. Ainsi, les dépôts sédimentaires, à l'interface des zones océaniques et continentales, constituent de véritables filtres et réservoirs pour ces contaminants et forment d'importantes sources de contamination (McCauley et al, 2000 ; Long, 2000).

L'industrie du cuir utilise des quantités importantes de métaux lourds, en particulier de chrome, potentiellement susceptibles d'être responsables d'une contamination environnementale en cas de rejets accidentels dans les milieux naturels. Dans le passé, la pollution environnementale liée aux tanneries était considérable ; elle l'est toujours dans les pays qui ne maîtrisent pas bien le procédé ou n'effectuent pas de contrôle efficace. En matière d'environnement, les reproches généralement adressés aux tanneries par le public ont trait aux odeurs et à la pollution de l'eau par des effluents non traités. Si les problèmes sont dus à une rapide dégradation environnementale, en particulier sur terre et sur l'eau, ils sont également et principalement liés à une utilisation croissante de substances chimiques synthétiques, persistantes et toxiques telles que les métaux lourds, les solvants, les colorants et les agents de finissage.

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à l'évaluation du degré de pollution métallique des eaux et des sédiments de l'oued Mouttas, les déversements des effluents des eaux usées industrielle de la tannerie ainsi que les eaux usées domestiques ont

transformé cet oued en un vrai exutoire, les risques de contamination de l'estuaire de Mridjet el Kala nécessite une étude détaillée de ce système.

L'exposé de cette étude s'articule en différentes parties. La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur les métaux lourds, rappelant, leurs grandes caractéristiques physico-chimiques, les facteurs qui régulent leur distribution dans les deux compartiments étudiés, ainsi que leurs toxicité; dans un second temps la tannerie et son impact sur l'environnement. La deuxième partie regroupe les différentes techniques biologiques et chimiques mises en oeuvre tout au long de ce travail, appliquant le dosage des teneurs totales de quelques métaux lourds, la détermination des conditions physico-chimiques en vu d'évaluer leurs influence sur la mobilité et/ou la fixation des métaux lourds, et enfin l'évaluation de la toxicité des eaux usées de la tannerie en relation avec le stresse oxydatif. Dans une troisième partie l'ensemble des résultats est présenté sous forme de synthèse. La partie suivante est consacrée à la discussion des résultats obtenus au cour de notre travail.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : *Eléments traces métalliques*

I/ Définition des éléments traces métalliques :

Les ETM sont généralement définis comme ceux qui apparaissent dans les roches et le sol à des concentrations $< 100 \text{ mg/Kg}$. Il sont généralement appelés métaux lourds; mais ce terme est incorrect car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (exemple le Zn), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (exemple As) (Baize., 2000; Rollin., 2006). L'expression ETM paraît être un don compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des éléments non indispensables et des éléments non métalliques (Bourrelier and Berthelin, 1998). Les définitions des ETM sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que dans l'objectif de l'étude à réaliser (Dibenedetto, 1997). L'expression ETM désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé de densité $> 5 \text{ g/cm}^3$ et qui forment des sulfures insolubles (Bliefert and Perraud, 2001; Chiron et al, 2001; Miquel, 2001). Les géologues parlent d'ETM qui sont des composés naturels présents à très faibles concentrations, ils comprennent collectivement moins de 1 % des roches de la croûte terrestre (Harrison, 1996). Les toxicologues définissent les ETM comme des métaux à caractère cumulatif, ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants (Adler, 2001).

II/ Principales propriétés physico-chimiques des éléments traces métalliques :

II/1. Solubilité : La solubilité dans l'eau dépend de l'élément concerné, du chimisme de la phase aqueuse (pH, Eh, concentration en ligands) et des phases solides environnantes. La solubilité d'élément peut varier selon sa spéciation c-a-d sa répartition entre différents états de valences qui représente un paramètre essentiel notamment pour l'As, Cr. Elle indique la tendance à la mobilisation du métal par lessivage ou par ruissellement (Baranger et al, 2001; Hébrard-Labit, Meffray, 2004). En général les ETM sont plus ou moins solubles (Miquel, 2001).

II/2. Stabilité : Contrairement aux contaminants organiques, les ETM sont indéfiniment stables en tant que tels et ne se dégradent pas dans l'environnement ni biologiquement ni chimiquement (Bliefert and Perraud, 2001; Hébrard-Labit, Meffray, 2004). Leur stabilité en solution est la durée nécessaire pour ce qu'ils rencontrent un piège chimique qui les fixe (Baranger et al, 2001).

II/3. Volatilité : La volatilité influe sur la libération par évaporation naturelle des polluants infiltrés dans les sols. D'une façon générale les ETM sont à considérer comme non volatils à l'exception du Hg (Bliefert and Perraud, 2001; Hébrard-Labit and Meffray, 2004).

III/ Classification :

Du point de vue biologique, il est important de différencier les ETM qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou dont on ne connaît pas de propriétés vitales pour au moins une catégorie d'organismes (Wuthrich, 2001; Bonnomet and Le goff, 2004).

- Les ETM essentiels :

Sont nécessaires au fonctionnement normal des plantes et animaux en participant à des réactions biochimiques dans l'organisme, ils sont appelés "oligo-éléments" (Ablain, 2002; Grabowska et al, 2003). Les ETM essentiels peuvent provoquer deux sortes de réaction différentes :

- Si un organisme ne contient pas suffisamment de l'un des éléments, une fonction peut être inhibé par exemple un processus métabolique et par conséquence il y aura une diminution de la croissance ou du développement.
- Si un élément se trouve en concentration trop élevée, selon l'organisme considéré, il peut avoir un effet toxique (Bliefert and Perraud, 2001; Grabowska et al, 2003) (Tableau 01).

- Les ETM non essentiels :

Ces ETM ne sont pas nécessaires à la vie mais ils perturbent souvent le cour normal des processus métaboliques, même à l'état de traces, à l'exception de faibles doses tolérables; de tels ETM ont souvent un effet toxique par exemple Cd, Pb, Hg (Bliefert and Perraud, 2001).

Tableau 01: Liste (non exhaustive) des éléments essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité (Bonnomet and Le goff, 2004)

Métal	Propriétés connues
Chrome (Cr)	impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
Cobalt (Co)	Présent dans la vitamine B12 intervenant dans la formation de l'hémoglobine
Cuivre (Cu)	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
Fer (Fe)	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
Iode (I)	Présent dans la thyroxine et lié aux composants assurant le bon fonctionnement du système thyroïdien
Manganèse (Mn)	Rôle dans le métabolisme des sucres (pyruvate carboxylase) impliqué dans la synthèse des acides gras et des glycoprotéines
Molybdène (Mo)	impliqué dans les transferts d'électrons, la fixation de l'azote et aussi couplée à une réaction au molybdène
Nickel (Ni)	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO ₂
Sélénium (Se)	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
Vanadium (V)	Régulation des messages intracellulaires, cofacteur d'enzymes impliqués dans le métabolisme énergétique Agent thérapeutique possible pour les diabètes
Zinc (Zn)	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isomérases, transphosphorylases, ARN et ADN, polymérase, anhydrases carbonique, Cu-Zn superoxydase dismutase, et autres

Métaux non essentiels: Antimoine (Sb), Argent (Ag), Arsenic (As), Cadmium (Cd), Etain (Sn), Mercure (Hg), Plomb (Pb), Thalium (Tl)

IV/ Origine des ETM dans l'environnement :

IV.1/ Origine naturelle : "fond géochimique"

Les métaux sont naturellement présents dans les sols, ils proviennent en grande partie, de l'altération des roches mères du sous sol: il s'agit du fond géochimique (Jourdan et al et al, 2005). Par définition le fond géochimique est la teneur naturelle en micro-éléments présents dans le sol sans intervention humaine; elle dépend d'abord de la teneur présente dans la roche, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément (Robert, 1996). Ces gisements naturelles, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions: l'exploitation et l'utilisation, l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux, et les sédiments; lors du prélèvement d'eau, on peut tomber sur une roche très chargée en métaux; les activités tectoniques et les éruptions volcaniques terrestres ou sous marines, par exemple on estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde de 800 à 1400 tonne de Cd, 3200 à 4200 Pb (Bliefert and Perraud, 2001; Bonnomet, Le goff, 2004) (Tableau 02).

Tableau 02 : Teneur naturelle moyenne de quelques ETM dans les roches (Robert, 1996).

Elément	Gamme de teneurs moyennes observées dans les roches (ppm/ppb*)	Teneur moyenne et gamme de variabilité dans les sols (ppm)	
Pb	0.3 à 250	10	2 à 2000
Ni	0.5 à 2000	40	5 à 500
Cd	0.0009 à 10	0.06	0.01 à 0.7
Hg	<4* à 14000*	0.03	0.01 à 0.3
As	<0.07 à 60	5	1 à 5

IV.2/ Origine anthropique :

L'activité humaine ne crée ni ne détruit des ETM, en revanche elle modifie très significativement leurs répartition et les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans l'environnement (Miquel, 2001). Les principales activités mises en cause sont les suivantes:

2.1/ Pratiques agricoles :

Les ETM sont issus de l'épandage d'insecticides, de fongicides, d'engrais de boue résiduaux urbains, de l'élevage de porcs dont les aliments sont enrichis de Cu ou de compostes d'ordures ménagères (Jourdan et al, 2005).

2.2/ Pollution due aux retombés atmosphériques :

Principalement issue de l'activité industrielle et du trafic routier. En industrie les retombés correspondent à l'émission atmosphérique des ETM par les combustions de charbon, les fonderies (Pb,Cu,Ni,Zn), les cimenteries (Ta,Cr,Pb), traitement de bois (Cu,Cr), pigments pour peintures et encres (Cd,Pb,Zn,Cr), Les tanneries (Cr), les traitements de minerais et l'industrie métallurgique (Perrono,1999; Tonneau, 2003; Bonnomet and Le goff,2004). En transport les ETM proviennent essentiellement des huiles de carter, de l'usure, des pneus (Pb, Cd), de la combustion des moteurs à explosion à partir du Pb antidétonant ajouté à l'essence (Robert, 1996; Tonneau, 2003).

2.3/ Stockage des déchets urbains ou industriels :

Les ETM sont régulièrement présents dans les décharges de déchets ménager, des études de lixiviats ont montré qu'il restait 99.9% du stock des ETM dans la décharge au bout de 30 ans. De même les ETM sont en concentration très importante sur les anciens sites

industriels (Miquel, 2001; Tonneau, 2003).

Une fois en circulation les ETM se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère: terre, air océan (fig 01).

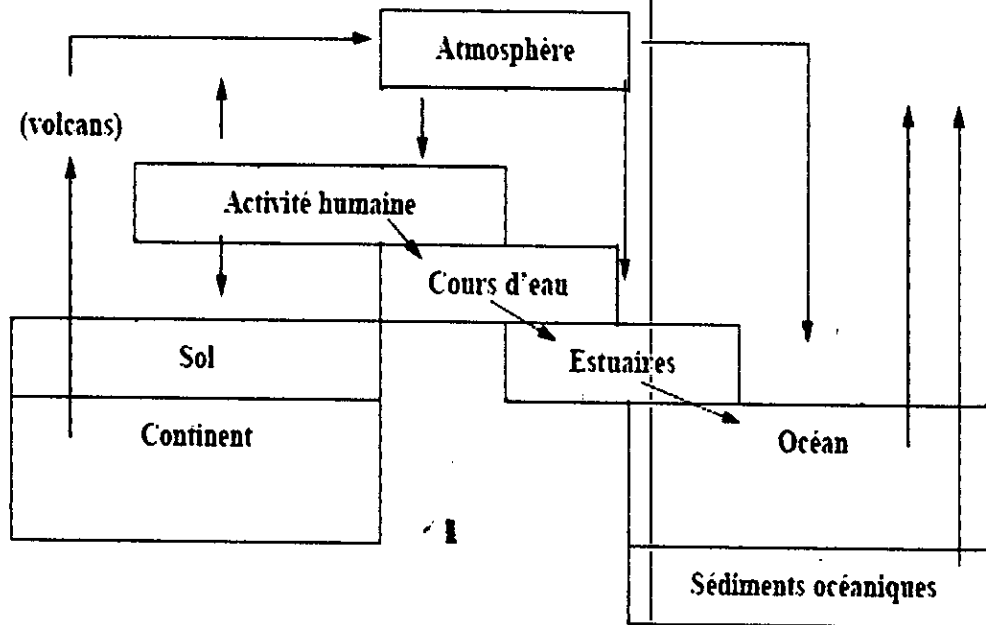


Figure 01 : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds (Miquel, 2001)

V/ Comportement des ETM dans l'eau :

V.1/ Les formes des ETM dans l'eau :

Une fois arrivés dans l'environnement aquatique, les ETM se répartissent entre ces différents compartiments (l'eau, les solides en suspension, les sédiments, et le biote (Amuzu, 1994). Les ETM présents dans l'environnement aquatique peuvent exister en deux phases :

V.1.1/ En phase particulaire:

Les ETM se présentent sous forme: d'espèces adsorbés plus ou moins fortement par une phase solide (matières en suspension), d'éléments intégrés dans un réseau cristallin, d'éléments métabolisés sous forme inorganique ou d'organométalliques (Florence, 1982; Tessier and turner, 1995).

V1.2/ En phase dissoute :

Les ETM peuvent être sous forme d'ions libres hydratés, complexés avec des ligands inorganiques ou organiques ou d'organométalliques (Florence, 1982; Tessier and turner, 1995; Geffard, 2001) (Tableau 03). L'influence d'un ETM sur l'environnement n'est pas la même

selon qu'il se présente sous forme cationique hydraté, sous forme d'un complexe organométallique ou minérale. Ainsi dans le cas du Cu la forme organique est peu toxique car les complexes formés sont assez stables alors que les sels minéraux sont beaucoup plus nocifs, sans négliger la toxicité des complexes liposolubles capables de diffuser passivement à travers la membrane biologique (Phinney and bruland, 1994, 1997 a et b; Croot et al, 1999 in Devez, 2004). Cependant pour la majorité des ETM (en particulier Cd, Cu, Zn, Pb) c'est la forme ionique hydraté qui semble la plus préjudiciable pour les organismes vivants (Phinney and bruland, 1994, 1997 a et b; Croot et al, 1999 in Devez, 2004). Par analogie on appelle également complexation avec le ligand biotique la fixation du métal par les organismes.

V.1.2.1/ Rappel sur les complexes inorganiques (complexation des ions inorganiques avec les métaux :

C'est par exemple le cas des anions majeurs tel que les carbonates et les chlorures. Les métaux en solution aqueuse, subissent un phénomène de solvatation. Ils fixent autour de leurs atomes, plus ou moins fortement, des molécules d'eau. Certains de ces composés ainsi formés peuvent être stables: les liens entre l'ion et les molécules d'eau sont alors de véritables liaisons chimiques. C'est par exemple le cas de l'hydrate de cuivre $[Cu (H_2O)_4]^{2+}$. Ces hydrates sont des exemples d'ions complexes: l'association d'un cation métallique, au centre et d'un certain nombre d'espèces moléculaires ou ioniques (les ligands) . Les métaux de transition (Cu, Zn, Ni, Cr, Au, Ag, Cd, Hg) sont particulièrement susceptibles de former des complexes avec des ligands variés (Arnaud, 1997; Devez, 2004).

V.1.2.2/ Réaction de complexation de la matière organique avec les métaux :

La matière organique est connue pour jouer un rôle important dans la chimie des polluants puisqu'elle a la capacité de former des complexes avec les métaux. Les métaux peuvent être complexés par les substances composantes la matière organique et plus particulièrement par les sites carboxyliques, azotés, et sulfurés qui s'y trouvent. La capacité totale de fixation des ions métalliques par la matière organique dans les eau a été estimé entre 200 et 600 μ mol/g. Même si certains métaux sont connus pour se fixer préférentiellement sur certains sites (cas du Cu avec les groupes COOH par exemple) la plus part des éléments entrent en compétition pour l'accès au site de complexation de la matière organique. Une séquence de stabilité des complexes a été établie, pour les sols par Irving Williams (1948) cité

Tableau 03: Présence des métaux dans l'eau: (Dibenedetto, 1997).

Chrome	Cr total	<ul style="list-style-type: none"> → Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) → Cr dissous <ul style="list-style-type: none"> * Cr VI * Cr III
Plomb	Pb total	<ul style="list-style-type: none"> → Pb en suspension (phosphate, carbonate, Hydroxyde, sulfure) → Pb dissous (Pb^{2+})
Cuivre	Cu total	<ul style="list-style-type: none"> → Cu en suspension → Cu dissous <ul style="list-style-type: none"> * sous forme ionique Cu^{2+} * sous forme complexée
Nickel	Ni total	<ul style="list-style-type: none"> → Ni en suspension ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, cyanure de Ni, Carbonate) → Ni dissous <ul style="list-style-type: none"> → Ni ionique Ni^{2+} → Ni complexé (cyanuré, EDTA...)
Fer	Fe total	<ul style="list-style-type: none"> → Fe en suspension <ul style="list-style-type: none"> * Hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (oxydation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ + hydrolyse) * plus ou moins combiné avec matières organiques * complexé * particules métalliques → Fe dissous <ul style="list-style-type: none"> * Fe ionique - Fe^{2+} - Fe^{2+} si pH < 4 et absence de complexes * Fe complexé - organique - minéral

dans Forsher et Willman, 1983. L'ordre de stabilité décroissant est le suivant: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$ (Bonnomet and Le goff, 2004).

La matière dissoute est capable de:

- Complexer les métaux et d'augmenter leurs solubilité
- Modifier la distribution des métaux entre les formes oxydés et réduites
- Modifier la biodisponibilité des métaux lourds par les organismes aquatiques et de diminuer leurs toxicités
- Modifier la capacité d'adsorption des métaux sur la MES ou sur les sédiments (Singer, 1997).

V.2/ Distribution et transformation :

Les principaux paramètres qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, l'advection, la dispersion, la sédimentation, et l'adsorption/désorption (fig 02). Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régit par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, Eh et température...) (Amuzu, 1994). L'adsorption pourrait être la première étape du processus d'élimination définitive des métaux de l'eau. Au cour de leurs distribution dans le milieu, le stockage permanent ou temporaire des métaux se fait dans les sédiments. Le dépôt des particules au fond du lit des cours d'eau conduit potentiellement à une accumulation des métaux lourds dans les sédiments (Amuzu, 1994; Bonnomet, and Le goff, 2004). Dans l'environnement aquatique les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique interposés, méthylation, dé méthylation, et oxydation d'espèces de métaux isolés. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. La méthylation du mercure s'effectue quand les micro-organismes en contact avec des ions mercure alors qu'ils consomment des substances organiques, cela vaut peut être aussi pour As, Sn, Pb. Les métaux sont absorbés tant par la faune que par la flore (Amuzu., 1994).

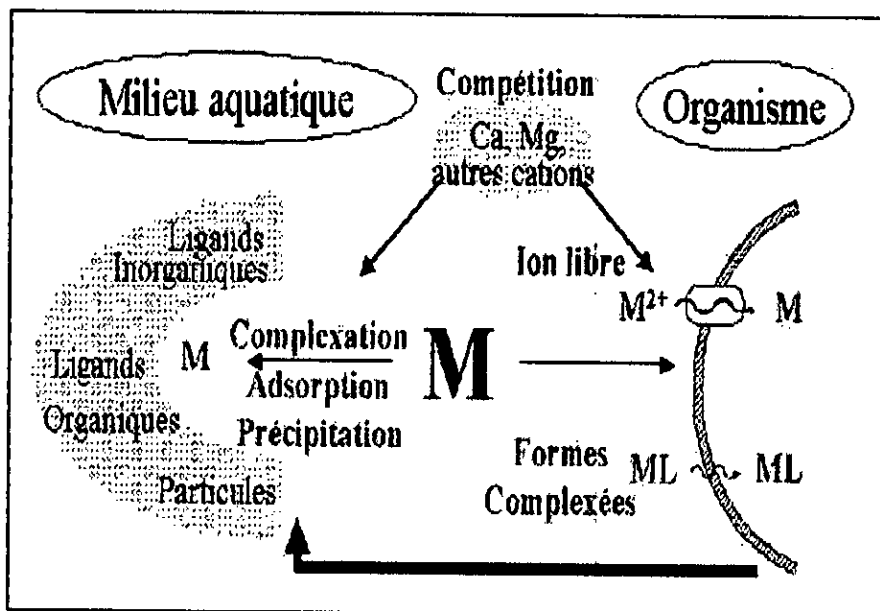


Figure 02: Interactions subies par les métaux au cour de leur transport en milieu aquatique (Turner and Tessier, 1995).

V.3/ Paramètres influençant les niveaux de contamination :

L'eau est évidemment un élément important pour les polluants en général et les ETM en particuliers, car la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de ces derniers dépend des paramètres physico-chimiques de l'eau, (pH, concentration de MES, salinité, potentiel d'oxydoréduction...) (Fifield and Haines, 1995; Kong et al, 1995). Par exemple la concentration en Cd des eaux de mer est deux fois plus faible que celle des eaux douces (Miquel, 2001).

V.3.1/ Le pH :

Le pH du milieu aquatique influence la spéciation des métaux lourds car il affecte la physiologie et modifie la susceptibilité des organismes vis-à-vis des métaux lourds. En générale les métaux existent sous forme cationique libre à pH acide (Andy and William, 1995), et à pH basique précipitent sous forme d'hydroxydes insolubles ou sous forme d'oxydes (Andy and William, 1995; Kong et al, 1995).

V.3.2/ La matière organique :

A cause du rôle significatif de la matière organique, particulièrement l'acide humique dans la formation des complexes avec les métaux lourds, les recherches visent à déterminer la composition quantitative et qualitative de la matière organique dans les eaux usées et la quantité des métaux lourds fixées par cette matière organique (Gondek, Kopec, 2006). La matière organique constitue une source essentielle de métaux lourds pour les plantes mais leurs relargage et leur absorption par les racines des plantes reste faible. A mesure que le cour d'eau grandit la concentration en carbone organique dissous augmente. Ceci permet la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques (Bonnomet and Le goff, 2004). La matière organique dans les eaux usées de la tannerie retient beaucoup plus le Cr et le Pb, et moins le Cu et la Ni (Gondek and Kopec, 2006).

V.3.3/ la salinité :

Est la teneur en sels solubles dans l'eau, l'augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux sédimentaires par compétition des ions magnésium et calcium vis-à-vis des autres métaux sur les sites de fixation. Ceci a été observé pour le Cd et le Mg. Pour le Pb et le Cu les désorptions sont beaucoup plus faibles (Forstner et Wittmann, 1979).

V.3.4/ Le potentiel d'oxydoréduction :

Le potentiel redox est un des facteurs les plus importants pour la mobilité des métaux. Sa faible augmentation entraîne une oxydation des sulfures, et la libération de métaux (Géffard, 2001 ; Chapman *et al*, 1998 ; Zoumis *et al.*, 2001). Ce paramètre influence la dynamique des métaux lourds de différentes façons. Les espèces redox des métaux qui possèdent plus d'un état d'oxydation possible dans les eaux naturelles sont différemment mobiles, solubles, toxiques et réactifs (Audry, 2003).

V.3.5/ Les matières en suspension :

La majorité des ETM se trouve à l'état particulaire, associée au MES. Ces particules présentent des sites référentiels d'adsorption vis-à-vis desquels les métaux traces peuvent avoir un comportement différent et une affinité variable (Jenne, 1968; Hart et Davies, 1976).

VI/ Comportement des ETM dans les sédiments :

VI.1/ Les sédiments :

VI.1.1/ Description :

Le sédiment est un matériau issu de l'érosion, transporté et déposé par le cours d'eau, et n'ayant pas encore subi de transformation dia génétique (passage à une roche sédimentaire par compression des sédiments, accompagnée d'une évacuation de l'eau et de la pression), de matériaux détritiques organiques et de la floculation d'éléments colloïdaux (Shneider, 2005). Ces éléments sont dit d'origine allochtone quand ils sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques externes comme l'eau ou le vent; et d'origine autochtone quand ils sont dus à la sédimentation des composés minéraux (carbonates, phosphates, évaporites) et organiques (orgiasme planctonique mort) (Ramade, 1998). Un sédiment se caractérise essentiellement par :

- sa granulométrie
- sa composition minérale
- sa teneur en eau et en matière organique

VI.1.2/ Granulométrie :

VI.1.3/ La composition minérale :

La composition minérale des sédiments est différente selon leur provenance :
- les blocs, les cailloux, les graviers et les sables sont des sédiments terrigènes; c'est-à-dire, issus de l'érosion des sols ; leur nature chimique dépend essentiellement des terrains érodés.

- les sables sont essentiellement quartzeux (silice SiO_2) ou silicatés (mica, feldspath), souvent accompagnés de minéraux lourds (amphiboles, grenats, disthène...) qui dépendent de la nature des sols érodés. On trouve aussi des sables calcaires (ex : les sables de la Seine).
- les particules les plus fines, limons, boues et vases, sont composées de minéraux argileux d'origine terrigène, et aussi des squelettes d'organismes d'origine endogène (Schneider, 2005).

VI.1.4/ La teneur en matière organique :

Caractérisée par le carbone organique est constituée de macromolécules polymérisées hétérogènes, elle possède des sites hydrophiles qui lui permettent de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexes de nombreux contaminants organiques notamment (Geffard, 2001). La composition de cette matière organique est généralement identique d'un type de sédiment à un autre. En général, la proportion de matière organique est de l'ordre de 2 à 10 % pour les sédiments des cours d'"eaux vives" et elle est constituée à 60 % de composés humiques (Schneider, 2005).

VI.2/ Principaux mécanismes d'interaction ETM = sédiment :

Le sol est capable soit de prélever des ions aux solutions qui sont à son contact, soit de leur en fournir. Les processus mis en jeu peuvent être classés en différentes catégories selon qu'ils contribuent à la rétention des polluants dans la phase solide du sol, à leurs transfert vers d'autres milieux ou à leurs transformation (Pagotto, 1999; Chatain, 2004) (fig 03). Selon Alloway (1995), l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leurs comportement et leurs biodisponibilité dans les sols (Espiau, 1994; Duchaufour, 1997). Les principaux mécanismes intervenant dans la rétention des ETM et les sols sont les suivants:

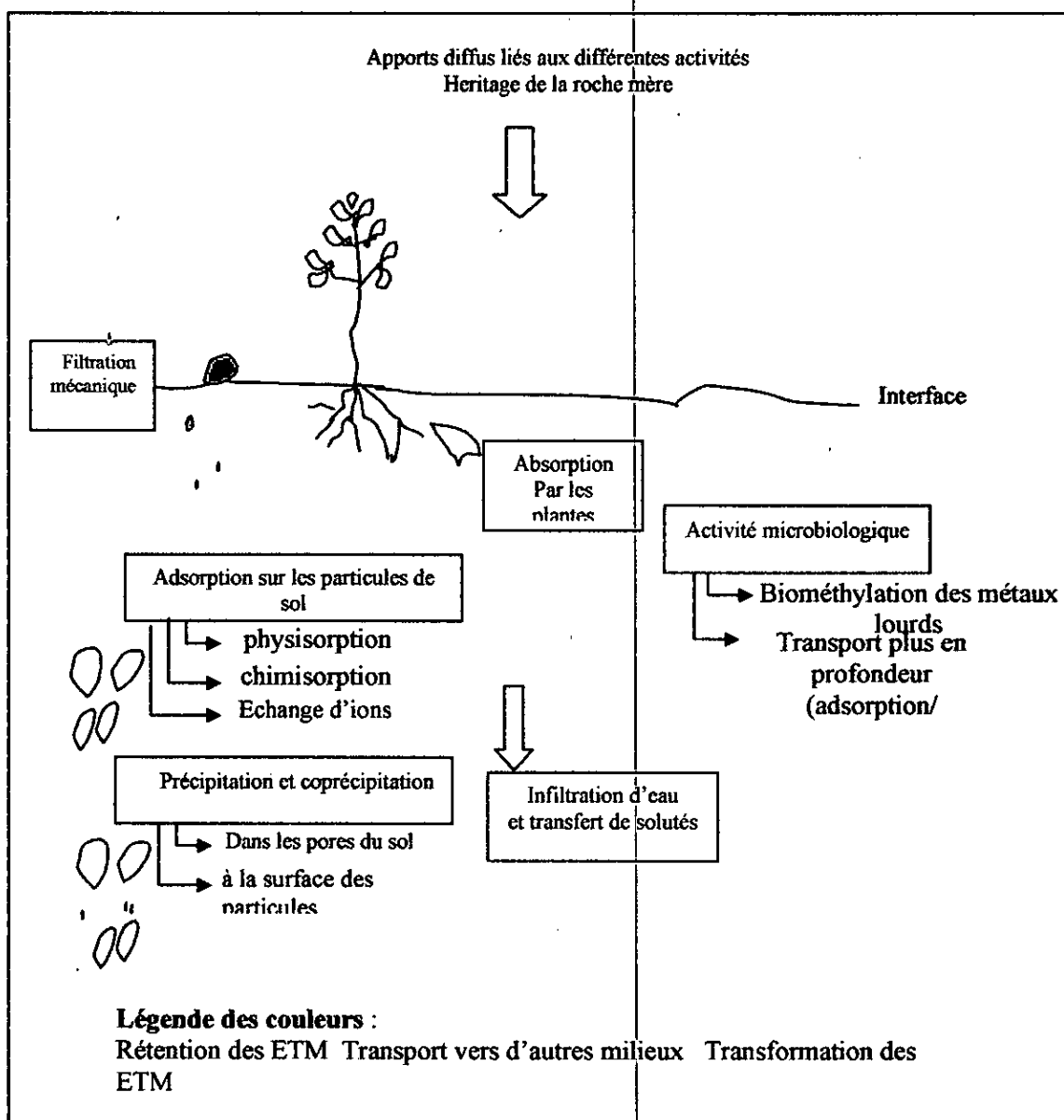


Figure 03 : Principaux mécanismes responsables de l'acquisition des teneurs totales en polluants des sols (Pagotto, 1999).

VL2.1/ L'adsorption :

- Définition :

Il s'agit d'une accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions (Sposito, 1989). L'adsorption se distingue alors de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tridimensionnelle qui se répète dans l'espace, et de l'absorption qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide (Bourelleir and Berthelin, 1998).

On distingue les mécanismes suivants:

- L'adsorption physique ou physisorption est due à des phénomènes d'attraction électrostatiques.

- L'adsorption chimique ou chimisorption correspond à l'établissement d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons (Pagotto, 1999).

- Eléments adsorbants du sol :

ω Les argiles sont des agents importants de rétention des métaux dans le milieu du fait de leurs structure en feuillets, de leur grande surface spécifique et de leurs propriétés de charges (globalement négative) (Alloway, 1995; Lespagnol, 2003). Elles absorbent majoritairement les cations métalliques et dans une moindre mesure les anions. Les métaux sont inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu disponibles, ou encore absorbés à la périphérie des argiles (Perrono, 1999).

ω La matière organique constituée d'un grand nombre de molécules de complexité variable (acides aminés, protéines, acide humique et fulvique...) peut absorber des molécules organiques (pesticides, hydrocarbures) ou minérales (métaux) (Delolme, 1998 in Pagotto, 1999). La forte affinité des composés organiques du sol pour les métaux est principalement due à la présence de nombreux groupements réactifs (carboxyles: -COOH, alcool: -OH, carbonyle: -C=O...) susceptibles de former des complexes (Yong et al, 1992). De plus la matière organique vivante (micro-organismes) participent également à la rétention des métaux traces par adsorption à leur surface; les ETM peuvent être retenus par la matière organique sous forme échangeable (donc assez facilement mobilisable) ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés (Perrono, 1999).

ω Les oxydes-hydroxydes (nommés oxydes par la suite) sont des assemblages plus ou moins complexes entre les ETM qui sont le fer, Al, Mn des atomes d'oxygène et groupes hydroxyles (OH) (Lespagnol, 2003). Les oxydes et les hydroxydes de fer, de Mn, et d'Al ont un rôle prépondérant en raison de leur abondance dans la majorité des sols et de leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH, ils interviennent en particulier dans la complexation de surface. (Sposito, 1989). Leur réactivité est fortement dépendante du pH du sol. En effet pour des pH à tendance acide, les groupements OH se protonent en OH^{2+} attirant ainsi les anions. Pour les pH basiques, les groupements OH se déprotonent en O^- attirant ainsi les cations. Il existe donc un pH où la surface est globalement neutre. Ce pH est appelé pH de point de charge nul (Lespagnol, 2003).

Les carbonates sont caractérisées par le groupement CO_3^{2-} auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents comme Ca^{2+} (calcite, aragonite) Ca^{2+} et Mg^{2+} , (dolomite) ou Fe^{2+} (sidérite) (Lespagnol, 2003). Les carbonates de calcium sont les constituants majeurs qui interviennent dans la fixation des ETM, soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 (Perrono, 1999).

La fixation des ETM sur ces différents constituants du sol constitue plusieurs fractions: oxydable (liée à la matière organique et aux sulfures), bio disponible (fixée sur la matière organique, les argiles, et les oxydes), réductible (associée aux oxydes de fer et/ou de manganèse), résiduelle (incorporée dans les minéraux du sol), et la fraction liée au carbonates (Ablain, 2002).

VI.2.2/ La précipitation et la co-précipitation :

Elles font partie des principaux mécanismes de rétention des métaux traces dans les sols (Pagotto, 1999). La précipitation se traduit, soit par un accroissement de la surface solide, soit par la formation d'une nouvelle phase solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989); elle correspond ainsi au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. La précipitation peut se produire dans l'eau des pores ou à la surface des particules du sol et elle est généralement favorisée par une augmentation de pH et par une concentration élevée en solutés (Chatain, 2004).

-Dans l'eau des pores, les ETM précipitent surtout sous forme de carbonates, sulfures et hydroxydes.

-A la surface des particules se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance solide (Pagotto, 1999).

La co-précipitation est définie comme une précipitation d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments, sans qu'il y ait de véritable contrôle de la réaction (Alloway, 1995). Selon Evans (1989) les cations métalliques précipitent le plus souvent avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates (Collinet, 2003; Chatain, 2004) et dans une moindre mesure avec les sulfures, les phosphates et les silicates (Chatain, 2004). On notera par ailleurs que l'adsorption et la précipitation sont des mécanismes de rétention réversibles et qu'ils peuvent contribuer à la désorption des polluants, lors de modification des conditions physico-chimiques du milieu (Pagotto, 1999).

VI.2.3/ La filtration :

Le sol joue le rôle d'un filtre. La typologie du phénomène de filtration diffère en fonction de la taille des particules.

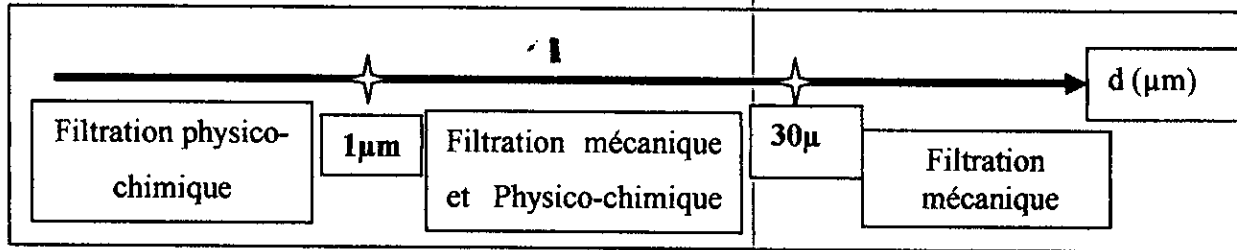


Figure 04 : Typologie du phénomène de filtration en fonction du diamètre des particules (Pagotto, 1999).

La filtration mécanique comprend le tamisage, c'est-à-dire la rétention en surface du sol des particules de diamètre supérieur au diamètre des pores et, pour les particules plus petites, des phénomènes de blocage mécanique dans les pores, de sédimentation et d'interception. Pour les particules de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$, les effets de surface et de charge électrique deviennent prépondérants devant les effets de masse et de volume. On parle alors de filtration physicochimique. Les métaux fixés aux particules sont susceptibles d'être retenus par filtration (Pagotto, 1999).

VI.2.4/ L'infiltration d'eau et le transport de soluté :

L'infiltration de l'eau dans le milieu poreux que constitue le sol est à l'origine du transfert des polluants dissous vers les nappes d'eau sous terraines, lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre le milieu poreux et les solutés. On parle de transfert conservatif. Tous les solutés présents dans les eaux sont concernés. Ce transfert dépend de paramètres tel que la vitesse de circulation du fluide liée à la conductivité hydraulique et à la texture du sol ainsi qu'à la température, la concentration du soluté... (Pagotto, 1999).

VI.2.5/ L'absorption par les plantes :

Les métaux traces peuvent être absorbés par les plantes, en particulier au niveau des racines. Des processus passifs (diffusion des ions) ou actifs qui font intervenir de l'énergie métaboliques peuvent être mis en jeu (Pagotto, 1999). La quantité absorbée dépend de la nature, de la concentration et de la spéciation des polluants, ainsi que de la plante considérée (Alloway, 1995).

VI.2.6/ L'activité microbiologique :

Elle correspond à l'intervention des micro-organismes (bactéries, protozoaires, champignons, algues) qui contribuent de façon directe ou indirecte à la solubilisation des ETM notamment par le biais de transfert d'électrons selon divers mécanismes (Jourdan et al et al, 2005). Elles peuvent par exemple jouer sur les réactions entre sulfures / sulfates ou de Fe (III)/ Fe (II), ce qui a pour conséquence de jouer sur la mise en solution de métaux copécipités avec ces composés. Des bactéries précipitant l'As sous forme d'arseniate ferrique stable ont pu être observées sur des sites miniers fortement contaminés par l'As (Lespagnol, 2003).

La biométhylation des ETM est également un processus important, certains éléments métalliques tel que Hg, par exemple, peut subir la méthylation des micro-organismes pour former des molécules volatiles telle que CH_3Hg^+ . Ce phénomène peut faire intervenir des bactéries aérobies ou anaérobies mais a tendance à être plus fréquent dans les sédiments anaérobiques. Le plomb est susceptible de subir ce phénomène bien que cela n'ait pu être clairement montré (Alloway, 1995).

Les bactéries sont également susceptibles de se déplacer dans le sol et de relarguer plus en profondeur des polluants absorbés près de la surface (Pagotto, 1999).

VI.3/ Transfert des ETM entre constituants du sol : (Mobilité)

La mobilité d'un élément est son aptitude à migrer dans l'espace d'une forme chimique à une autre, ou à passer dans le compartiment (solide, liquide et gazeux) du sol où il est de moins en moins retenue énergétiquement, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide, voire dans certain cas par l'"atmosphère" du sol (Juste, 1988). Une espèce chimique (ion ou molécule électriquement neutre) est dite bio disponible dans le sol si elle peut être transférée dans un organisme vivant (Juste, 1988). Cela nécessite qu'elle puisse se déplacer (diffusion moléculaire, convection...) dans la solution de sol jusqu'à une membrane biologique, dont le franchissement constitue l'absorption (Chatain, 2004).

VI.3.1/ Les risques de transfert vers les horizons profonds :

D'après des études faites sur des sols agricoles où des boues d'épuration ont été appliqués, il apparaît que les risques de lessivage des ETM vers les horizons profonds du profil pédologique sont peu probables, et ne concernent qu'un faible pourcentage des ETM du sol (Perrono, 1999).

compétition des ions magnésium et calcium vis à vis des autres métaux sur les sites de fixation (Förstner et Whitmann, 1979 ; Lau et Chu, 1999 ; Rasmussen et Andersen, 1999). Ceci a été observé pour le Cd, et le Mg.

Pour le Cu et le Pb, les désorptions sont beaucoup plus faibles car ils sont principalement associés à la matière organique. Les métaux libérés (mobiles) présentent une toxicité plus ou moins marquée, car ils vont former des chloro-complexes qui sont moins bio disponibles que les ions libres (Förstner et Whitmann, 1979 ; Ettajani, 1994).

La matière organique :

La matière organique du sol notamment les substances humiques et fulviques, interagit avec les ETM au moyen de processus d'échanges cationiques ou de complexation. Elle peut participer activement à leur rétention dans le sol mais également à leur migration dans les sous sol par transport sous forme de complexes ou de colloïdes. Le phénomène de complexation des ETM par les acides humiques et fulviques est attribué majoritairement à la présence de carboxylates (Jourdan et al et al, 2005). Et notamment la présence de nombreux groupements réactifs (carboxyles: -COOH, alcool: -OH, carbonyle: -C=O...) susceptibles de former des complexes (Yong et al, 1992). Blasco *et al.* (2000) ont montré que dans l'eau interstitielle les profils de concentration sont différents selon les métaux. Le Cu et le Cr sont enrichis dans l'eau interstitielle de la partie oxique du sédiment car ils sont principalement pris en charge par la matière organique (Geffard, 2001).

Les oxydes :

Les oxydes-hydroxydes (nommés oxydes par la suite) sont des assemblages plus ou moins complexes entre des éléments métalliques qui sont le Fe, l'Al et le Mn, des atomes d'oxygènes O, et groupes hydroxyles OH (Lespagnol, 2003). Ils sont présents en abondance dans de nombreux sols et jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption des ions métalliques à cause de leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1989). Les oxydes de fer et d'aluminium sont des colloïdes à charge variable c a d que leurs charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution (Stumm et Sulzberger, 1992; Herbillon, 1994). En effet la surface de ces oxydes est souvent représentée comme une séquence de groupe hydroxyde qui se forment quand les molécules d'eau sont adsorbées à la surface. Comme les groupes fonctionnels aqueux ces groupes peuvent se protoner et se déprotoner. Selon la valeur du pH, ils sont donc, soit des échangeurs d'anions, soit des

échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres (Stumm et Sulzberger, 1992; Herbillon, 1994).

Les carbonates :

Les carbonates sont caractérisés par le groupement CO_3^{2-} auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents (Géffard, 2001). Les carbonates possèdent un double rôle dans les sols. D'une part, ils contrôlent partiellement le pH par leurs équilibre de dissolution, une teneur élevée rendant le sol alcalin et favorisant certains modes de fixation (Duchaufour, 1997). D'autre part, leurs surface peut être le siège de phénomènes de rétention des métaux principalement selon deux mécanismes: la précipitation conduisant à une croissance de la phase solide (Brummer et al, 1996) et l'adsorption répondant à une accumulation de matière entre les phases solides et liquides.

La capacité d'échange cationique :

La CEC d'un minérale hydraté comme les argiles est sa capacité maximale de cations échangeable. Les cations métalliques peuvent notamment s'échanger avec Ca^{2+} ou Mg^{2+} (Jourdan et al et al, 2005).

B- Paramètres microbiologiques :

Les microorganismes se différencient par leurs très grande diversité métabolique (Gadd, 1992; Berthelin et al, 1994; Ehrlich, 1996) leurs métabolisme repose sur des réactions d'oxydoréduction au cour desquels les molécules ou ions, appelés donneurs ou substrats, sont oxydés aux dépend d'autres, appelé accepteurs, qui, eux, sont réduits par les micro-organismes. La quantité d'énergie que les cellules peuvent récupérer en réalisant ces réactions est directement proportionnelle à la différence de potentiel existant entre les couples donneurs et accepteurs (Berthelin et al, 1994).

Deux principaux types de micro-organismes du sol peuvent être distingués ; les micro-organismes dits "chimolithotrophes" et les micro-organismes dits "chimioorganotrophes", selon qu'ils utilisent, en tant que source d'énergie nécessaire à leur croissance, soit des produits minéraux, ou alors des produits organiques, respectivement.

les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments en traces minéraux dans le sol par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit a leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leurs précipitation (Berthelin et al.;1994; Bayard et al, 2002).

Par ailleurs, certains microorganismes ont la capacité d'utiliser comme donneurs ou comme accepteurs d'électrons des éléments ou composés métalliques (Lovely, 1993; Stolx et al, 2002). Ils peuvent ainsi catalyser, c-a-d accélérer considérablement, des modifications de la valence et/ou de la forme chimique des éléments ou composés en question. Les microorganismes ont alors une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilité. Dans d'autres cas, l'activité microbienne du sol à partir des substrats autres que les polluants considéré est susceptible d'induire des modifications importantes des conditions physico-chimiques (pH et Eh notamment) de l'environnement des espèces métalliques (Berthelin et al.,1994; Ehrlich, 1996). La modification de cet environnement et/ou la libération de métabolites organiques ou inorganiques par les microorganismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des microorganismes du sol (Bayard et al, 2002).

L'ensemble de ces paramètres constitue à priori les indices de base pour permettre l'interprétation des teneurs en ETM en terme de facteurs identifiables (Colinet, 2003).

VI.4.3/ Paramètres climatiques :

- a) La température influence les constantes d'équilibre, les cinétiques de réactions (gamme de 15 à 45° c optimal, pour la croissance des microorganismes). La rigueur de l'hiver conditionne par ailleurs les épandages de sel.
- b) Le vent est un facteur qui influence la dispersion aérienne des polluants (Josso, 1975). Son orientation peut être à l'origine de différences de contamination sur un site; l'étude faite par pagotto, 1999 a montré que les échantillons prélevés sur les bas cotés exposés aux vents dominants ont un contenu polluant plus élevé que les autres, l'effet du vent s'atténuant cependant avec la distance (Piron-Frenet et al, 1993). La présence de vent fort permet par ailleurs d'expliquer la persistance de contaminants à de grandes distances des chaussés sur des sites peu confinés et ou il n'y a pas d'obstacles particuliers (batiments, haies,...) (Piron-Frenet et al, 1993).
- c) Les précipitations interviennent dans le transport des polluants vers le sol puis vers les nappes. Les temps pluvieux ont tendance à lessiver les sols et à faire décroître les teneurs en Pb comme l'a noter Impens (1971) in Piron-Frenet et al (1993). Des variations saisonnières des teneurs en polluants sont ainsi induites.

VII/ La contamination de la chaîne alimentaire: "La bioaccumulation" :

La bioaccumulation est un phénomène, existant pour les métaux lourds mais également mis en évidence pour d'autres composés chimiques, qui a pour conséquence une concentration en polluants dans un organisme vivant supérieure à la concentration de ce polluant dans le biotope de l'organisme (Di Benedetto, 1997); il se déroule en 3 phases:

a) L'assimilation :

Il existe deux voies principales d'exposition aux polluants : la voie externe, par contact (par l'air ou l'eau...) qui provoque un phénomène d'adsorption (la substance toxique reste à la surface), et la voie interne par assimilation ou absorption (Miquel, 2001). Chez les plantes les micro-polluants sont absorbés passivement par les racines et sont ensuite véhiculés par la sève brute soit sous forme ionique, soit sous forme complexée (par des acides organiques ou par des acides aminés). On observe une phytotoxicité chez certaines plantes : laitue, navets, trèfle, luzerne,... Par contre, d'autres sont très tolérantes : graminées, céréales, maïs. Les métaux se répartissent le plus souvent dans les feuilles et les racines (Tonneau, 2003).

Toute absorption n'est pas nécessairement dangereuse. D'une part, tout dépend évidemment des concentrations du polluant. D'autre part, il faut s'intéresser à la seule fraction soluble -bio disponible à 95 %- du métal ; l'autre fraction, insoluble, peu bio disponible étant éliminée par différentes voies : voie solide (féces), voie liquide (urine), voie cutanée (sueur ...). La partie soluble bio disponible, assimilable, se concentre dans certains organes. C'est ce qu'on appelle l'organotropisme. Cette « réceptivité » est due, soit à une fonction particulière (exemples : le foie, principal siège de la métabolisation c'est-à-dire de la transformation des matières, ou le rein, siège de l'excrétion), soit à la composition physicochimique de l'organe, favorisant le stockage du contaminant (exemple : calcium/plomb dans les os) ou permettant les accumulations (exemples : les organes riches en lipides accumuleront fortement les polluants organiques).

Il existe aussi des différences selon les métaux. Le cadmium se concentre presque exclusivement dans le tube digestif, le foie et les reins. Le plomb diffuse également dans la peau, les muscles, la colonne vertébrale. Le mercure, dans sa forme organique, diffuse dans le système nerveux et le fœtus (Miquel, 2001).

b) La bioaccumulation par l'individu : La bioconcentration :

La bioaccumulation concerne tous les métaux lourds en général, mais plus particulièrement le mercure, lorsqu'il est présent sous forme organique (méthylmercure) qui

est sa forme la plus toxique pour l'homme (Miquel, 2001). Lorsque le taux d'excrétion d'un polluant difficilement ou non biodégradables est inférieure aux taux de contamination chroniques, celui-ci s'accumule dans l'organisme (Eugène, 2001).

Ce processus d'accumulation s'exprime par un ratio entre la concentration du composé étudié (plomb/mercure) dans le milieu (eau/sol) et la concentration dans l'organisme. Ce ratio porte le nom de « facteur de bioconcentration » - BCF. Il existe d'importantes différences selon les espèces et les métaux. Les organismes vivants concentrent les métaux beaucoup plus que l'eau et l'air. Mais l'analyse des transferts met en évidence une hiérarchie entre les espèces, classées selon leur propension à concentrer les métaux lourds. Les fruits de mer, mollusques et crustacés, et dans une moindre mesure, certains poissons sont d'excellents « capteurs de polluants ». Tandis que le BCF dans les plantes varie de 0,01 à 1 pour le mercure (une plante concentre de 1 à 100 % de mercure contenu dans le sol), le BCF dans les poissons est de plusieurs milliers, voire de plusieurs dizaines de milliers pour les mollusques et les invertébrés (1). Les concentrations de cadmium et de plomb chez les poissons sont de deux à dix fois inférieures à celles des mollusques et crustacés mais concentrent beaucoup le mercure, notamment le méthylmercure. Certains métaux dans certaines espèces induisent des protéines -les métallothionéines dont l'un des rôles est de « détoxifier » les métaux toxiques (Miquel, 2001).

c) La bioaccumulation entre individus : la bioamplification :

La bioamplification fait intervenir la notion de chaîne trophique, il s'agit de l'augmentation de la concentration en ETM lorsque celui-ci passe d'un maillon trophique donné au maillon trophique supérieur de la pyramide écologique (Bourrelier and Berthelin, 1998; Rivière, 1998).

Les transferts de métaux entre individus suivent un processus classique (dits « transferts trophiques ») comparable à l'empilement des poupées gigognes. Le polluant, présent dans les algues et les microorganismes est ingéré par un herbivore, lui-même proie pour un carnivore, lui-même proie d'un super carnivore, animal ou homme. En bout de chaîne, on se trouve donc avec un consommateur final ayant bio accumulé les formes solubles des métaux (Miquel, 2001).

VIII/ Comportement des êtres vivants vis-à-vis des ETM :

Les plantes auront des comportements très diversifiés vis-à-vis des éléments traces. Dans le cas d'une forte concentration, on peut trouver une flore tolérante voire

spécifiquement adaptée comme c'est le cas dans le nord et l'est de la France sur les déchets de mines ou les friches industrielles riches en zinc. C'est aussi le cas pour les plantes se développant sur les mines d'Antimoine (Argentière) ou les mines de nickel de Nouvelle Calédonie. La prospection géochimique s'est ainsi beaucoup servie des analyses de végétaux pour détecter les abondances géochimiques de différents éléments.

Le dandelion (*taraxacum officinal*), végétal ubiquiste et accumulateur, est un indicateur intéressant, il en est de même pour les mousses et les lichens (qui accumulent en particulier le plomb).

Pour les plus faibles concentrations, on aura également un comportement diversifié des cultures vis-à-vis des niveaux d'absorption des éléments et leurs stockage dans les différentes parties de la plante.

On retrouvera cette diversité de comportement chez les microorganismes du sol. Certaines espèces de certains rhizobiums vont se montrer très sensibles et la zone d'alerte peut coïncider avec les plus basses valeurs des sols pollués. D'autres microorganismes au contraire, en particulier les bactéries gram positif (*pseudomonas bacillus subtilis*, *alcaligènes entrophus*) vont pouvoir accumuler de nombreux métaux dans leurs parois, par des réactions de complexation avec la paroi ou les polymères excrétés. De même, le pouvoir d'accumulation des champignons, qu'ils soient microscopiques ou macroscopique, est également bien connu et s'explique par la production d'acides organiques ou du H_2S . Ce pouvoir d'accumulation peut présenter des risques en particulier en ce qui concerne les champignons comestibles naturels ou de culture (extraction des métaux du compost) mais pourrait permettre l'extraction des éléments traces de certains milieux (utilisation de biofilms ou biomasse fongique pour le traitement des pollutions).

Les mycorhizes vont exercer une action de régulation vis-à-vis des éléments toxiques et permettre ainsi une meilleure protection et adaptation des plantes mycorhizes.

En ce qui concerne le règne animal, nous ne ferons que citer le niveau d'accumulation de micro-éléments dans certains mollusques: les huîtres et les moules, par exemple, peuvent parfois concentrer le cadmium contenu dans l'eau de mer d'un facteur de 300000, qui constitue évidemment un facteur de risque énorme pour l'homme (Robbert, 1996).

XI/ Toxicité des ETM :

Souvenons nous que « sola dosis facet venenum » (Paracelse) qui signifie : tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison. En effet, beaucoup de métaux, à faible teneur, sont nécessaires à l'organisme (cuivre, cobalt, manganèse, zinc,...) mais deviennent

toxiques à forte dose. Ils ne sont pas biodégradables et présentent la faculté de bioaccumulation dans les organismes ce qui amplifie leur toxicité. Ils s'apparentent ainsi à d'autres micro-polluants (pesticides, dioxines,...). Certains sont cancérogènes (Chrome VI, Nickel, Arsenic). D'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine (Plomb), sur les reins (Cadmium) ou sur le système nerveux central (Mercure) (Tonneau, 2003) (Tableau 04). La toxicité d'un métal qui pénètre dans le corps dépend des propriétés spécifiques de chaque élément, et notamment de son état électrochimique, de sa solubilité, de sa capacité à se lier aux biomolécules et de sa stabilité de ses complexes. De nombreux sels métalliques manifestent une cytotoxicité générale, provoquant une dénaturation des macromolécules; toute fois, leur action est le plus souvent spécifique, qu'ils réagissent soit avec des groupes chimiques bien déterminés soit avec certains sites des tissus ou des organelles. A titre d'exemple citant la réaction du mercure avec les groupements sulfhydrilés et celle du plomb avec la déshydratase de l'acide delta aminolévulinique. Dans d'autres cas le métal toxique peut entrer en compétition avec un métal essentiel (Ca, Zn, Mg) qui joue le rôle de cofacteur enzymatique ou qui stabilise la structure des biomolécules. A cet égard l'action des ions métalliques sur les acides nucléiques est fort intéressante parce qu'elle joue probablement un rôle dans les effets mutagènes et cancérogène: certains ions dits "durs", comme le magnésium ou le calcium, se lient aux groupements phosphates et tendent à stabiliser la double hélice de l'ADN; d'autres dits "doux", comme le mercure et l'argent, se lient aux bases et diminuent la stabilité de la double hélice; le nickel, le cobalt ou encore le zinc sont intermédiaires (Léonard, 1990).

Les métaux lourds ont également un effet prooxydant, leur rôle dans la formation des ROS est lié à leur capacité à exister sous différents états d'oxydation. En effet, les cations d'éléments comme Fe, Cu, Cr ou Mn sont capables de céder un ou plusieurs électrons susceptibles de réduire l'oxygène et ses dérivés. La plus connue de ces réactions est la réaction de Fenton (*) qui se produit en présence de fer ferreux et qui conduit à la réduction du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en radical hydroxyle (^oOH) et en anion hydroxyl (OH⁻) :



D'autres réactions de ce type faisant intervenir des métaux réduits ont également été décrites, telle que la réaction d'Haber-Weiss (**), au cours de laquelle le peroxyde d'hydrogène réagit

Tableau 04 : Les effets de quelques ETM sur la santé et l'environnement (Tonneau, 2003).

Métaux	Effets	
	Santé	Environnement
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> -Potentiel toxique élevé -Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faibles doses -Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérigènes (groupe A₂: cancer observé sur des expérimentations animales) 	<ul style="list-style-type: none"> -Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments) -Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésions de foie et des reins -Chez les poissons, faibles concentration d'hémoglobine dans le sang et perte de calcium
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> -Chromates endommage le système respiratoire pour des expositions à long terme -Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma; Cr VI cancérigène (groupe A₂) -Chromates de zinc cancérigène (groupe A₁: cancer prouvé chez l'homme) 	
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> -Effet irritant par inhalation, allergie par contact -Lésion du foie par voie orale sur période longue 	
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> -Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible -Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A₁) pour le nez, poumons 	
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> -Entraîne l'anémie à forte dose -Perturbe le système nerveux et les reins -Effet mutagène de l'acétate et de du phosphate de plomb (expérience animal) 	<ul style="list-style-type: none"> -Effet neurologique (plomb méthylé) sur le comportement (méso-faune et macro-faune) -Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> Pas d'effet cancérigène du zinc, par voie orale ou par inhalation -Mais chromate de zinc cancérigène 	<ul style="list-style-type: none"> -Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)
Manganèse	<ul style="list-style-type: none"> -Troubles du système nerveux - Troubles du système respiratoire 	

avec un radical superoxyde, comme l'anion superoxyde O₂⁻, aboutissant, là encore, à la production du radical hydroxyle.



Par ailleurs, même des métaux qui n'existent que sous un seul état d'oxydation, tels que le cadmium et le nickel par exemple, peuvent induire une accumulation de ROS pour trois raisons : une perturbation de certaines voies métaboliques, une inactivation et un « down régulation » des enzymes du système anti-oxydant ou un épuisement du stock de molécules de faible masse moléculaire comme l'ascorbate, le glutathion, la vitamine E ou les caroténoïdes, qui présentent des capacités anti-oxydantes (Sanita di Toppi and Gabrielli, 1999)

Citons l'exemple du cadmium qui altère les fonctions cellulaires faisant intervenir des thiols réactifs dont les plus importants sont les antioxydants enzymatiques, il modifie le métabolisme du glutathion, de ce fait, il peut conduire à la production d'espèces actives de l'oxygène (ROS) et avoir par ce biais des conséquences toxiques.

La glutathion S transférase agit sur la formation du glutathion. Dans les cellules, ce dernier peut se lier au cadmium ou au mercure pour le capturer et l'en faire sortir. Lorsque la glutathion S transférase, l'enzyme qui transforme le glutathion dans sa forme active, est bloquée par le mercure, le glutathion ne peut plus jouer son rôle. En d'autres termes, lorsque le mercure entre dans les cellules, un des rares mécanismes que notre organisme possède pour l'expulser est inhibé. (Mercier, 1997).

XI / Les ETM étudiés :

XI.1/ Le cadmium :

- **Définition et propriétés chimique** : Le cadmium appartient à la colonne 12 de la classification périodique comme le zinc et le mercure, ce qui leur confère un certain nombre de propriétés communes. Comme ceux du zinc, ses composés stables sont divalents. Il forme des complexes stables avec certains composés organique (cyanures, amines, ...). Cependant, contrairement au mercure, il ne forme pas de liaison stable avec le carbone. Il n'existe pas de minéral pur de cadmium à l'état naturel. On le trouve toujours associé aux minerais de zinc et de plomb (Dange, 2002). Le Cd stable est présent à l'état naturel dans l'écorce terrestre aux concentrations moyennes comprises entre 0.1 et 1 mg/Kg (Das et al, 1997). Les teneurs naturelles de cet élément varient peu dans la plupart des roches: de 0.05 à 0.3 mg/ Kg (Bourrelier and Berthelin, 1998). Le Cd n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche ses propriétés physiques et chimiques, proche de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Das et al, 1997).

- **Utilisation** : le cd est utilisé en métallurgie comme matériau de recouvrement protecteur; il est également employé dans les pigments, les batteries alcalines, les détecteurs photographiques, les stabilisateurs pour plastique; c'est un sous produit de l'industrie du zinc (Léonard, 1990).

- **Le Cd dans l'environnement** : le cd est un élément rencontré dans le milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoutes, colloïdes, particulaires) et chimiques (minérale ou organique) (Casas, 2005). En solution ils se trouvent principalement sous la forme de cations, à l'état d'oxydation +2 (Tricot, 1999). Dans le sol, Cd^{2+} est l'espèce ionique dominante, notamment dans la solution du sol où elle peut accompagner, à pH inférieur à 6,5, des complexes tels que $CdSO_4$ ou $CdCl_2$. Dans la solution du sol, seul 10 à 20 % du cadmium sont associés aux composés organiques sous une forme stable. Le cadmium est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer et par la matière organique que par les argiles. Dans les sols calcaires, la calcite représente la phase de rétention majoritaire. La mobilité du cadmium est essentiellement fonction du pH : entre pH 4 et 8, l'adsorption de cet ETM sur la phase solide est multipliée par 3 quand le pH augmente d'une unité. Le potentiel redox du milieu est également un facteur important ; en conditions réductrices, la mobilité du cadmium est fortement abaissée par la formation de sulfures peu solubles mais cette immobilisation peut-être suivie d'une solubilisation massive lors du rétablissement de conditions oxydantes (par drainage par exemple) (Perrono, 1999).

I.2/ Le plomb:

- **Définition et propriétés chimiques** : le plomb est un des principaux polluants métalliques de l'atmosphère. Il n'y en a que 0.0018% dans la croûte terrestre; il est donc plus rare que par exemple le lithium, le nickel, le rubidium, le strontium, le cérium ou le tungstène. Cependant le plomb est universellement connu et a beaucoup d'applications. Il possède une densité élevée (11.34 g/cm^3) et un point de fusion bas. A l'air, le plomb métallique forme une couche protectrice d'oxyde de plomb qui le protège contre la corrosion. Le plomb peut constituer des alliages avec de nombreux autres métaux. Il peut facilement être extrait de ses minerais (Bliefert and Perraud, 2001).

- **Utilisation** : La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés

importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou γ , énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles: matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb (plomb tétraéthyle) ont joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent (Dibenedetto, 1997).

- **Le plomb dans l'environnement** : Le plomb existe sous trois formes essentielles: le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire:

- Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont PbCO_3 , PbCl_2 ou PbCl^+ . Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute et le fait que le plomb, dans l'eau de mer, se trouverait essentiellement sous forme de complexes organiques labiles. De même que pour le mercure, le plomb peut-être méthylé par les bactéries dans les sédiments, mais ce phénomène revêt une moindre importance.

- Aussi, le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire. A peine 10 % du plomb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier (Casas, 2005). Dans les sols l'argile et surtout la matière organique représentent les phases d'adsorption dominantes du plomb. A pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et Pb(OH)^+ prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par Pb(OH)_2 , Pb(OH)_3^- et Pb(OH)_4^{2-} . La concentration du plomb dans la solution du sol est extrêmement faible, comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} M. Le plomb est l'un des ETM les moins mobiles du sol. Ainsi, entre pH 5 et 9, et à concentration molaire identique, le plomb est 100 fois moins mobile que le cadmium (Perrono, 1999).

XI.3/Le chrome:

- **Définition et propriétés** : le Cr se trouve rarement naturellement sous sa forme élémentaire, il existe sous deux états de valence; le Cr trivalent (Cr^{3+}) et le Cr hexa valent (Cr^{6+}). Le Cr^{3+} est nécessaire à l'état de traces pour le métabolisme des sucres dans le corps humain; et sa déficience peut causer des dégâts. Alors que le Cr^{6+} est très toxique (Tailuan Nguyen, 2005).

- **Utilisation** : Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO_2) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique (Dibenedetto, 1997).

- **Le Cr dans l'environnement** : La chimie aqueuse du chrome est très différente selon les conditions d'oxydoréduction. Dans des conditions réductrices à légèrement oxydantes, la concentration en chrome peut être limitée par la solubilité de l'oxyde de chrome III, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Dans des conditions oxydantes, la concentration aqueuse de ce métal n'est pas limitée par la solubilité. Le chrome (III) est très stable. Il forme des complexes hydroxyles dans les eaux naturelles : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Le chrome trivalent est moins mobile et les espèces hydroxylées peuvent précipiter à des pH compris entre 4 et 5, une précipitation totale peut se produire pour un pH de 5,5 (Rollin and Quiote, 2006). Selon le pH et le potentiel redox du sol, le cadmium peut exister sous forme anionique ou cationique, sous forme trivalente (Cr^{3+} et CrO^{2-}) ou hexavalente (Cr_2O_7 et CrO_4^{2-}). Le chrome hexavalent, qui est essentiellement issu des activités industrielles, est en grande partie réduit en Cr^{3+} , notamment pour des pH inférieurs à 5 et en présence d'agents réducteurs comme le soufre et la matière organique. Le chrome hexavalent non réduit peut se maintenir à l'état anionique mobile ou s'adsorber sur les oxydes de fer. Le chrome trivalent, plus stable, prédomine sous forme organo-métallique soluble ou, plus généralement, sous forme précipitée d'oxydes hydratés, associés ou inclus dans des oxydes de fer et des complexes organo-métalliques insolubles. Moins de 1 % du cadmium est extractible par des réactifs tels que l'EDTA, le cadmium est donc très peu mobile (Perron, 1999).

XI.4/ Le cuivre:

- **Définition et propriétés :** le Cu est un métal qui possède une haute conductivité thermique et électrique, il existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure intervenant dans un métabolisme oxydatif, la respiration cellulaire, la pigmentation. Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques (Hilgers, 2003; Casas, 2005).

- **Utilisation :** Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé dans la métallurgie, dans la fabrication des alliages de bronze (avec étain), de laiton (avec zinc) ou de joaillerie (avec or et argent). Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformeurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. L'acétate de cuivre est utilisé comme catalyseur, notamment dans la fabrication de caoutchouc, comme pigments pour les céramiques et les teintures, comme fongicide et comme insecticide. Le chlorure cuivrique est employé comme catalyseur, agent désodorisant, désulfurant ou purifiant, fixateurs pour la photographie. Il est utilisé pour la production de couleurs dans les compositions pyrotechniques ou encore pour la conservation du bois et le raffinage des métaux. Aussi, le sulfate de cuivre anhydre est utilisé en analyse pour la détection et l'élimination de traces d'eau provenant des alcools. La forme hydratée est utilisée comme fongicide agricole, bactéricide et herbicides. Il entre dans la composition de la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes (Casas, 2005).

- **Le Cu dans l'environnement :** dans des eaux naturelles, le cuivre et d'autres métaux sont complexés par des ligands organiques et inorganiques, de telle sorte que la concentration de l'ion métal libre peut être abaissée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la concentration totale en élément Cu. En effet, la matière organique naturelle, telle les acides fulviques et humiques, sont de forts agents complexants qui affectent la concentration en cuivre biodisponible (Allen and Hansen, 1996). Dans le sol, le cuivre est bien réparti le long du profil et se fixe préférentiellement sur la matière organique (25 à 50 %), les oxydes de fer, de manganèse et les argiles. La répartition cuivre entre ces différentes fractions est fonction

du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part. Le cuivre migre peu, sauf dans des conditions de mauvais drainage ou en milieu très acide (Perrono, 1999).

XI.5/ Le Zinc:

- **Définition et propriétés :** Comme le cuivre, le zinc est un métal essentiel, nécessaire, à la vie d'un grand nombre d'organismes, en quantité généralement faible. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg.jour⁻¹). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement foetal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (Alloway, 2004; NAS/NRC, 1989 in Casas, 2005).

- **Utilisation :** Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (l'acier, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique (Casas, 2005).

- **Le Zn dans l'environnement :** En milieu aqueux, le zinc existe seulement à l'état d'oxydation divalent Zn(II). Du fait de son caractère basique, l'hydrolyse de Zn²⁺ en milieu acide ou proche de la neutralité est faible voire inexistant. Dans des conditions oxydantes, acides et proches de la neutralité la solubilité du zinc peut être contrôlée par les carbonates. L'(hydr)oxyde solide peut précipiter à des pH>8 et donc être prépondérant dans des milieux basiques (Rollin and Quiot, 2006). La forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols est Zn²⁺ qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons superficiels. Le zinc est considéré comme facilement soluble par rapport aux autres ETM dans les sols, il est très mobile et disponible dans les sols légers et acides (Perrono, 1999).

XI.6/ Le manganèse :

- **Définition et propriétés :** Le manganèse est un métal lourd, faisant partie des éléments de transition. Argenté, dur et cassant, il possède des propriétés magnétiques. Le

métal est chimiquement réactif : il s'oxyde à l'air mais il ne réagit pas avec l'eau en conditions normales. Son électronégativité le conduit à former des liaisons ioniques avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates (Schäfer, 2004). Il forme ainsi des complexes peu stables (oxydes, silicates, carbonates) dont la plupart sont moins solubles que ses hydroxydes. Le manganèse possède des propriétés communes avec le cobalt et le fer et les similitudes entre leurs comportements respectifs sont nombreuses (Loué, 1993). Le manganèse, en lui-même n'est pas considéré toxique aux concentrations ambiantes. Les teneurs rencontrés dans l'air ambiant sont en majorité dues à l'érosion des sols (Degobert, 1992).

- **Utilisation** : Près de 90 % de la production de manganèse est utilisée pour la préparation d'alliages, principalement d'aciers. L'acier au manganèse en contient jusqu'à 14 %. Il possède une résistance élevée contre la corrosion et est amagnétique. En le limant, on provoque un durcissement du métal. Le manganèse augmente la résistance des alliages d'aluminium et les propriétés frottantes de l'alliage contre les aciers. Il est peu soluble dans l'aluminium. Le dioxyde de manganèse est utilisé dans les piles électriques, le manganèse est également utilisé comme engrais sous forme de sulfate de manganèse ou acétate de manganèse, comme pigment noir: une couleur brun foncé ou noire dans des céramiques (entre autres dans des pierres et dans des dalles) est due à l'addition de dioxyde de manganèse généralement en combinaison avec d'autres oxydes métalliques tels que ceux du fer (Adam and Beaugelin-seilier, 2001; Degobert, 1992).

- **Le Mn dans l'environnement** : Le transport et la partition du manganèse dans l'eau sont contrôlés par sa spéciation, déterminée essentiellement par le pH et le potentiel redox. L'activité microbienne intervient également dans les processus d'oxydation. Dans l'environnement naturel, le manganèse peut exister aux états d'oxydation + II, + III et + IV, le premier et le dernier étant les plus fréquents.

Pour les eaux de surface aux pH proches de 7, l'ion Mn^{2+} est l'espèce dissoute dominante, tandis que les complexes inorganiques les plus importants sont $Mn(HCO_3)^+$ et $Mn(SO_4)$. Pour les fortes concentrations de carbonates et/ou de manganèse et à partir de pH 7,5, le $MnCO_3$ est également susceptible de précipiter, du fait de sa faible solubilité. Les autres formes insolubles proviennent essentiellement de l'adsorption du manganèse sur les hydroxydes de fer, les argiles, le MnO_2 ou de la matière organique particulaire, ce dernier type de complexation étant mineur (Adam and Beaugelin-seilier, 2005).

La plus grande partie du manganèse du sol se trouve sous forme d'oxydes en équilibre avec les ions Mn^{2+} adsorbés sur le complexe argilo-humique ou présents, à des concentrations de 10^{-6} à $10^{-4}M$ dans la solution du sol. La mobilité du manganèse est très dépendante du pH mais aussi des conditions redox du milieu : à pH inférieur à 6,5 : les formes les moins oxydées dominent, ce sont elles qui libèrent le plus facilement Mn^{2+} , forme sous laquelle s'effectue préférentiellement le transfert de manganèse. - au delà de pH 7 : la prédominance des oxydes tri et tétravalents, extrêmement peu solubles limite considérablement la mobilité de cet ETM. Contrairement à beaucoup d'autres ETM, l'aptitude du manganèse à la complexation par des substances organiques est peu marquée, de sorte que l'essentiel des transferts s'effectue sous forme d'ions Mn^{2+} libres (Perrono, 1999).

CHAPITRE II: *La tannerie et l'environnement*

I/ Informations économiques générales liées au secteur du tannage en Algérie :

En Algérie, l'industrie du tannage se limite à 9 tanneries ; parmi celles-ci, seules 3 appartiennent au secteur privé. Les différentes tanneries emploient entre 40 et 200 personnes, ce qui n'est pas le cas de la tannerie de Jijel, qui emploie elle environ 500 ouvriers. Cependant, le secteur du tannage fait encore face à une série de difficultés dues à une infrastructure inefficace et à un faible taux de reproduction du bétail (CAR/PP, 2000).

II/ Les procédés de fabrication du cuir :

La fabrication du cuir comporte trois phases: la préparation de la peau pour le tannage, notamment l'élimination des poils et des chairs qui adhèrent à la peau, le tannage et le corroyage-finissage. Pour ce dernier, on a recours à diverses opérations mécaniques pour façonner et lisser le cuir et à des traitements chimiques pour le teindre, le graisser, l'assouplir et lui appliquer un fini de surface. Tous ces procédés peuvent être réalisés dans une même installation. Il est cependant courant que le finissage soit effectué ailleurs que le tannage, cela en fonction des coûts de transport et des conditions des marchés locaux. Cette pratique peut être à l'origine d'éventuelles contaminations croisées (Kallenberger, 1978) (fig 05).

- **Conservation et transport:** Les peaux brutes se décomposant rapidement, elles sont conservées et désinfectées avant leur expédition à la tannerie. La peau est détachée de la carcasse de l'animal, puis traitée par divers procédés de conservation. Parmi ceux-ci, le salage qui consiste à frotter le côté chair de la peau au moyen d'une solution saline. Avant le transport, les peaux subissent le plus souvent un traitement à base de DDT, de chlorure de zinc, de chlorure de mercure, de chlorophénol ou d'autres agents désinfectants. Ces substances peuvent être dangereuses sur le lieu de conservation et lors de leur réception à la tannerie (Kallenberger, 1978; Valsecchi et al, 1978).

- **Préparation:** Les peaux ainsi traitées subissent ensuite diverses opérations de préparation du tannage qui sont regroupées sous le nom de *travail de rivière*. Dans un premier temps, les peaux sont triées, découpées et lavées dans des baquets ou des foulons. Des désinfectants, comme le chlorure de chaux, le chlore et le bifluorure de sodium, ajoutés à l'eau de trempage, empêchent la putréfaction des peaux. D'autres substances chimiques, comme la soude caustique et le sulfure de sodium, et des agents mouillants sont également ajoutés à l'eau pour accélérer le reverdissage des peaux salées sèches ou

séchées. Les peaux sont ensuite chaulées par immersion dans un bain de lait de chaux qui assouplit l'épiderme, libère les racines des poils et supprime les matières protéiques et les graisses solubles indésirables. Une autre méthode fait appel à un mélange dépilatoire à base de chaux, de sulfure et de sel qui est appliqué sur le côté chair des peaux et permet d'épargner les poils et la laine. Les peaux chaulées sont ensuite soumises à l'ébourrage et à l'écharnage. Les résidus épidermiques et les racines des poils fins sont détachés au moyen d'une opération mécanique appelée décrassage. Ces opérations sont suivies du déchaulage et du confitage avec des sels tampons, dont le sulfate d'ammonium et le chlorure d'ammonium. L'action d'enzymes protéolytiques neutralise l'alcalinité élevée des peaux chaulées. Le picklage consiste à placer les peaux dans une solution acide composée de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. L'acide est nécessaire, car les agents tannants au chrome ne sont pas solubles en milieu alcalin. Il n'est pas nécessaire de pickler les peaux soumises à un tannage végétal. Nombre des opérations du travail de rivière comportent le lavage des peaux dans de grands pelains, baquets ou foulons. Les solutions sont acheminées par des canalisations ou versées dans les récipients, puis vidées par un système de tuyaux ou de drainage ouvert dans la zone de travail (Martignone, 1964; Thorstensen, 1993).

- **Le tannage au chrome** : On obtient du cuir tanné au chrome en utilisant des sels de chrome solubles, essentiellement du sulfate de chrome. Aujourd'hui, le tannage au chrome est l'une des techniques les plus couramment utilisées, en raison de sa qualité et de sa vitesse d'exécution supérieure à celle du tannage végétal. Le tannage au chrome stabilise la structure collagène des cuirs et des peaux et leur transmet leurs propriétés fondamentales. On utilise donc les sels de chrome trivalent pour produire du cuir vert/bleu pâle, plus résistant à la chaleur. Le produit fini, appelé « wet blue », sert principalement de matière première pour les articles en cuir, ainsi qu'à la fabrication des vêtements, des tiges de chaussures et des cuirs industriels (CAR/PP, 2000).

- **Retannage : teinture et nourriture en bain**: Après le tannage, la plupart des cuirs, à l'exception notamment des cuirs pour semelles, sont teints. D'une manière générale, les cuirs sont teints par lots; on procède au retannage, à la teinture, puis à la nourriture en bain dans le même foulon. Entre ces opérations, les peaux sont rincées puis séchées. Les trois

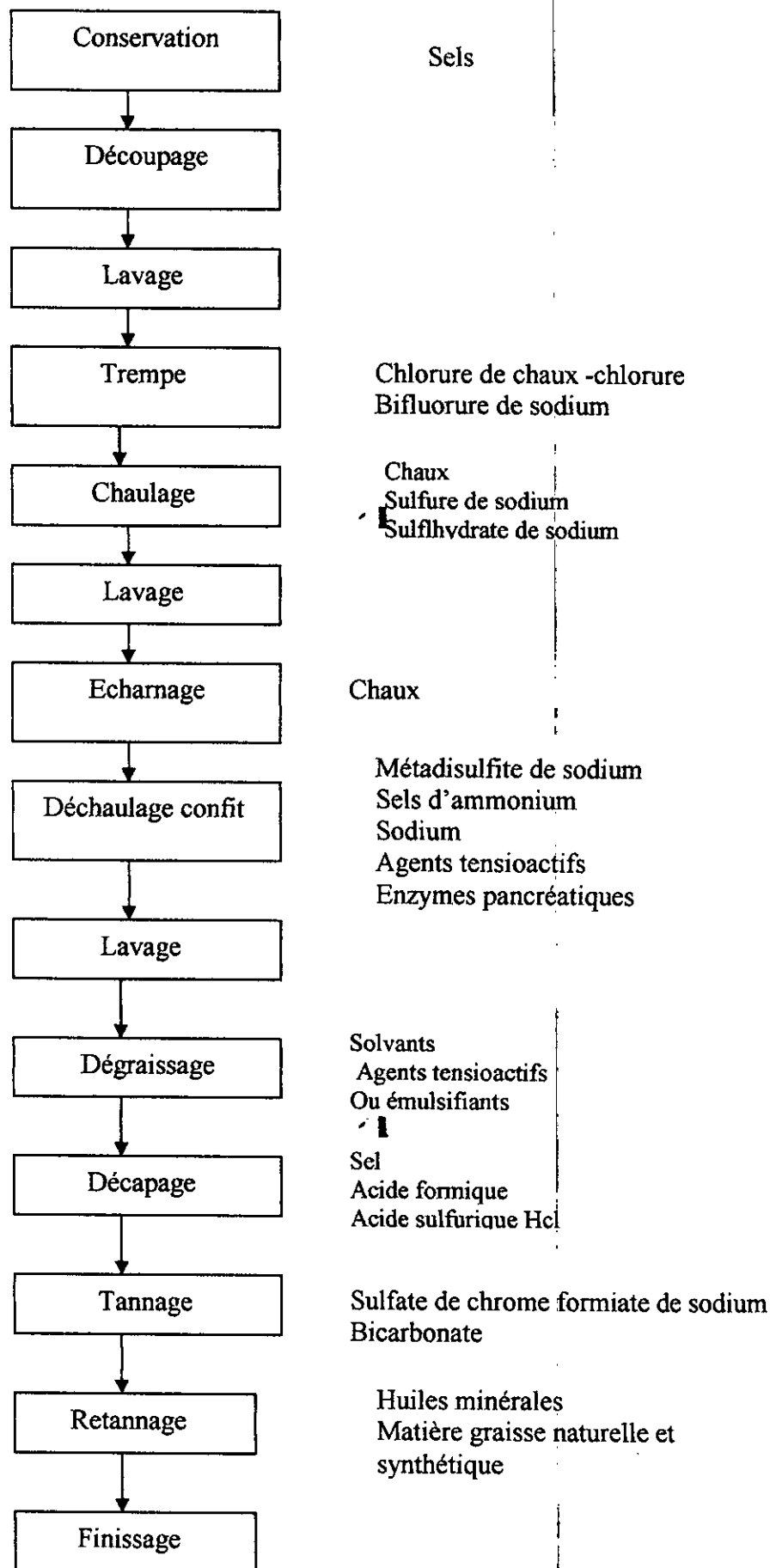


Figure 5: Processus de fabrication du cuir (CAR/PP, 2000)

principaux types de colorants sont les colorants acides, basiques ou substantifs. Pour obtenir la teinte souhaitée, on mélange les colorants. Souvent, seul le fournisseur en connaît la composition. La nourriture en bain sert à graisser le cuir, afin de le rendre résistant et souple. On utilise à cette fin des huiles, des matières grasses naturelles, des produits qui en dérivent, des huiles minérales et diverses matières grasses synthétiques (INRS, 1990; PNUE, 1991).

-Finissage: C'est lors de l'étape de finissage que l'on applique sur le cuir une couche de vernis. Cette opération a deux objectifs : améliorer l'ensemble des propriétés d'utilisation du cuir et le protéger contre l'humidité et les salissures. Elle est également nécessaire à l'égalisation des irrégularités et des défauts de grain et à la modification des propriétés de surface (nuance, lustre, maniement, etc.) Lors de cette opération, c'est donc le passage du cuir par diverses opérations mécaniques et non-mécaniques qui lui donne sa forme définitive, sa texture et les propriétés qu'on a souhaité lui donner. Citons quelques étapes du finissage : conditionnement, chamoisage, lustrage, foulage à sec, glaçage, estampage... (CAR/PP, 2000).

III/ La tannerie et l'environnement:

III.1/ La pollution provoqué par la tannerie:

Les trois catégories des polluants: solide, liquide et gazeuse, sont générés par la tannerie.

III.1.1/ Les émissions dans l'air:

Il existe deux sources des émissions gazeuses de tannerie; la première provient du générateur et du brûleur, la deuxième du processus de fabrication du cuir. Les polluants d'air d'une tannerie (solide et gazeux) incluent le chlore, le formaldéhyde, l'acide sulfurique, l'éther de glycol, le méthylisobutylkétone, le toluène, le xylol, l'acide phosphorique, le méthanol, le sulfate de manganèse, le chrome III, l'éthylène glycol, le plomb, le cuivre, et le zinc (Tableau 05) (Vigyan, 1993; Iqbal et al, 1998; Frendrup, 2002).

III.1.2/ Les déchets solides et liquides:

La majorité des déchets solide générés par la tannerie provient des opérations de découpage, de chaulage, d'écharnage, du déchaulage et confit du décapage... etc. (Iqbal et

al, 1998). Les morceaux de cuir (contenant de 10 à 50 % d'humidité), les poils, la laine, et les protéines provenant des diverses étapes du traitement, et le traitement des eaux résiduaires constituent la majeure partie des déchets solides. Approximativement 35% des déchets solides proviennent des opérations de dépilage; en outre les résidus de finissage sont habituellement des bous contenant, 10 à 50% des solides (SCN engincers, 1976) (Tableau 06).

Tableau 05: Emissions des polluants atmosphériques toxiques typique d'une tannerie (Vigyan, 1993)

Point d'émission	Polluants	Taux d'émission (kg/h)	Méthodes de control
Solvants reçus	Méthyle éthyle cétone	22.58	Incineration
	Méthyle isobuthyle cétone	11.67	
	Toluène	10.04	
	Xylol	1.17	
Voûte de mixage	Méthyle éthyle cétone	0.52	
Caisse de renfort	Méthyle éthyle cétone	0.52	
Chambre de pulvérisation	Diacétone alcool	1.89	
	Glycol éther EB	11.85	
	Glycol ether PMA	7.6	
	Méthyle éthyle cétone	75.72	
	Méthyle isobuthyle cétone	59.05	
	Toluène	95.78	
Siccatif	Xylol	33.38	
	Diacétone alcool	1.89	
	Glycol éther EB	11.85	
	Glycol ether PMA	7.6	
	Méthyle éthyle cétone	75.72	
	Méthyle isobuthyle cétone	59.05	
	Toluène	95.78	
Solvants recyclés reçus	Xylol	33.38	
	Méthyle éthyle cétone	0.61	Modification du processus (utilisation d'eau au lieu des solvants)
	Acétone	0.98	
Toluène	0.61		
Opérations de dégraissage et de décapage	Inférieur à 1 kg/h pour chaque polluant		
Stockage des déchets des solvants	Inférieur à 1 kg/h pour chaque polluant		

Tableau 06: Les déchets dangereux typiques d'une tannerie (SCN engincers, 1976)

Source du déchet	Polluant	Concentration (mg/kg)	Méthode en disposition
Rasage	Cr ³⁺	2.20-21.00	Occupation des sols
Echarnage	Cr ³⁺	4.00	
Etat du cuir inachevé	Cr ³⁺	4.60-37.00	
	Cu	2.3-468	
	Pb	2.5-476	
	Zn	9.1-156	
Poussière de ponçage	Cr ³⁺	19-22	
	Cu	29-1.9	
	Pb	2-924	
	Zn	160	
Résidus finis	Cr ³⁺	0.45-12	Déshydratation des boues
	Cu	0.35-208	
	Pb	2.5-69.20	
	Zn	14-876	
Etat achevé du cuir	Cr ³⁺	1.6-41	Collection des lixiviats
	Pb	100-3.3	
Egout dépiégeage	Cr ³⁺	0.27-14	
	Pb	2-110	
	Zn	35-128	
Traitement des eaux usées résiduaires	Cr ³⁺	0.33-19.4	
	Cu	0.12-8.4	
	Pb	0.75-240	
	Zn	1.2-147	

III.2/ Impact des polluants de la tannerie:

III.2.1/ Impact sur les eaux de surface:

Si on déverse les eaux résiduaires (ou effluents) dans des eaux de surface voisines, c'est-à-dire dans les fleuves ou les petits canaux, et que ces eaux atteignent la mer, elles peuvent rapidement détériorer les propriétés physiques, chimiques et biologiques des cours d'eau récepteurs. De nombreuses matières organiques se décomposent dans l'eau à un rythme rapide, ce qui donne lieu à des odeurs délétères et épuise l'oxygène dissous dans l'eau, nécessaire à leur décomposition. L'oxygène étant indispensable à la vie aquatique, sa diminution affecterait sérieusement la biodiversité de l'eau et altérerait son existence (Vigyan, 1993). En outre, les quantités de solides en suspension (c'est-à-dire les sels de chaux ou les sels insolubles dérivés du calcium) entraînent une turbidité, et, en se déposant au fond de l'eau, détruisent les habitats, les micro-organismes et les autres éléments vivants. De plus, les substances chimiques et les résidus toxiques (c'est-à-dire le chrome, les sulfures, l'ammoniaque, etc.) utilisés pour le tannage minéral rendent dangereuse l'utilisation de l'eau pour des activités ménagères ou de loisirs (CAR/PP, 2000).

III.2.2/ Impact sur la terre:

L'emplacement de la tannerie et son site, particulièrement les bassins de décantation, les zones de stockage et les dépôts de déchets peuvent nuire gravement aux sols en sous-couche. Cette détérioration entraîne une altération de l'utilisation ultérieure de la terre au niveau de l'agriculture, des loisirs, ou même au niveau de la construction. Elle accélère également l'érosion des sols. Il y a détérioration des sols lorsque la charge polluante est plus importante que la capacité neutralisante du sol. Si la structure de celui-ci est endommagée, sa capacité de production agricole diminue, et il met un temps considérable à se régénérer. Se débarrasser des déchets de tannerie en les déversant dans les systèmes d'eau utilisés pour l'irrigation peut affecter le niveau de fertilité du sol en raison de l'importante accumulation de sel à l'intérieur de celui-ci. La pollution de la terre provoquerait par la suite la pollution des eaux souterraines, en raison d'une teneur en sel élevée et de composants toxiques (Frendrup, 2002).

III.2.3/ Impact sur les eaux souterraines:

Les eaux souterraines représentent pour beaucoup de communautés une source importante d'approvisionnement en eau. Leur capacité d'auto-épuration est moindre que celle des eaux de surface, car elles s'écoulent lentement et n'entrent pas en contact avec l'air (SCN engincers, 1976). Il y a contamination des eaux souterraines lorsque les eaux résiduaires et les substances chimiques qui proviennent des bassins sans garnissage, des fosses, des canalisations, des égouts, des décharges publiques, ou qui sont dues à des déversements accidentels ou des déchargements directs d'effluents sur les terres, s'infiltrent à travers le sol. Voici des exemples de polluants de tannage nocifs pouvant être générés lors des opérations de tannage : les chlorures, les tannins, les sulfates, les sulfures, et des traces de substances chimiques et solvants organiques. Il faut également noter que la présence d'importantes quantités de nitrogène dans l'eau peut gravement nuire à la santé, en particulier à celle des bébés (CAR/PP, 2000).

III.2.4/ Impact sur l'atmosphère:

La pollution atmosphérique due à l'activité de tannage du cuir est liée à trois causes principales, énumérées ci-dessous ; cette liste est accompagnée d'une description de leurs divers impacts sur l'environnement.

-Les matériaux biologiques en décomposition générés par les eaux résiduaires des tanneries peuvent entraîner des émissions gazeuses (Garabrant et al, 1984).

- Les gaz sont générés au cours de différentes opérations de tannage ; Voici les sources d'odeur résultant des opérations de tannage : émissions de sulfure accidentelles pendant l'épilage et le traitement des déchets ; émissions d'ammoniaque résultant de l'ébourrage, des jus de décalcification et de la décomposition des protéines. Lors des opérations d'apprêt, les émissions dues aux solvants posent des problèmes de santé sur le lieu de travail. Ces émissions pourraient être évitées si l'on utilisait une technologie efficace et des opérations de contrôle. En outre, la poussière de cuir, qui résulte du polissage, est considérée comme une possible substance cancérigène pouvant affecter les ouvriers exposés (SCN engincers, 1976).

- Les gaz émanant de l'activité des chaudières et des générateurs ; Des polluants entraînant une pollution atmosphérique caractéristiques tels que le CO, le CO₂, le NO_x, et le SO_x sont aussi émis par les tanneries ; cette émission résulte de l'utilisation des chaudières et des générateurs (CAR/PP, 2000).

III.2.5/ Impact sur la santé de l'homme; ¶

Les opérations de tannage impliquent l'utilisation de substances chimiques pouvant représenter des dangers potentiels pour la santé (CAR/PP, 2000). Les tanneurs sont exposés à de nombreuses substances dont la nature cancérigène est reconnue ou supposée, notamment les sels de chrome hexavalent, les colorants azoïques à base de benzène, les solvants organiques (benzène et formaldéhyde), le pentachlorophénol, les composés N-nitroso, l'arsenic, le diméthylformamide et les poussières de cuir en suspension dans l'air. L'exposition à ces substances peut favoriser le développement de divers types de cancers (Garabrant et al, 1984). Ces dangers ne touchent pas uniquement le « métier », ils peuvent affecter les milieux environnementaux voisins des tanneries et, indirectement, le grand public. Les problèmes écologiques inquiétants vont du simple désagrément (génération d'odeurs désagréables) aux problèmes plus graves tels que les émissions de H₂S toxique, ou la génération de fines particules pouvant avoir un effet sur la santé. De la même manière, les eaux résiduelles du tannage, souvent chargées en substances chimiques et en métaux lourds, peuvent polluer les sols et les ressources en eau ; mal gérées, ces eaux résiduelles peuvent considérablement endommager la faune et la flore. Les polluants seraient alors bioconcentrés via la chaîne alimentaire et atteindraient les êtres humains. Les effets sur la santé qui en résultent sont variables : symptômes chroniques tels que fatigue, infirmité et maladie, ou effets plus graves. (CAR/PP, 2000).

Matériel et méthodes

I/ Présentation du site :

I.1/ Identification du site :

I.1.1/ Situation géographique de la wilaya de Jijel :

La Wilaya de Jijel est située au Nord - Est de l'Algérie à 340 Km à l'est d'Alger, elle est limitée au Nord par la mer Méditerranée, au Sud par la Wilaya de Mila, au Sud - Est par la Wilaya de Constantine et au Sud - Ouest par la Wilaya de Sétif. La Wilaya de Skikda délimite la partie Est, tandis que celle de Béjaia borde la partie Ouest. Les bassins versants de la région font partie du grand bassin versant de l'Algérie N° 03 (côtiers Constantinois). La wilaya de Jijel s'étend sur une superficie de 2.398,69 Km² avec 11 Dairas et 28 Commune (Fig 6).

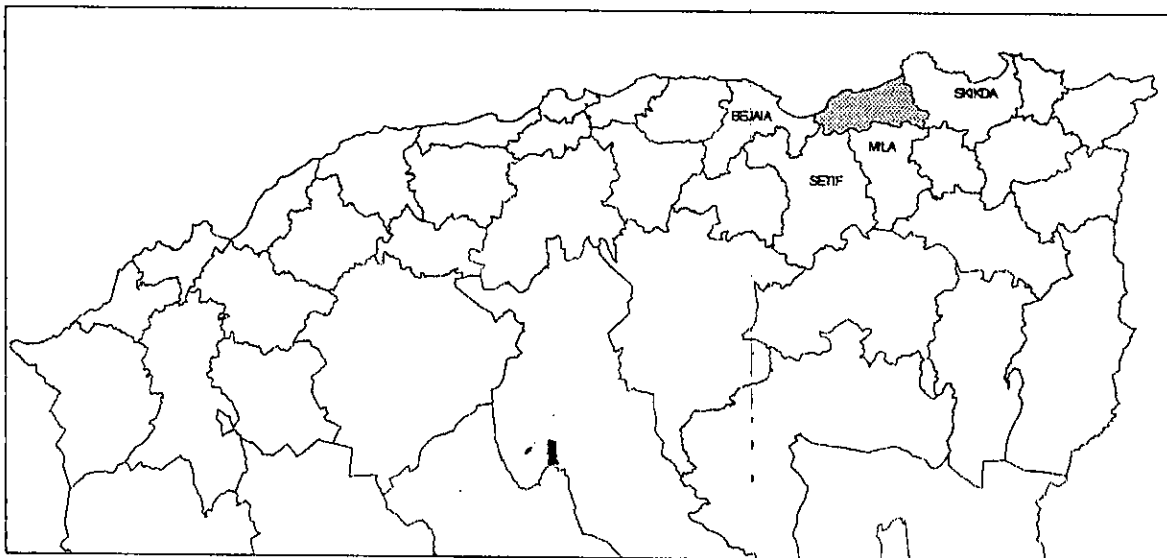


Figure 6: situation géographique de la wilaya de Jijel (BNEDR, 2004)

I.1.2/ Situation géographique de la zone d'étude :

Notre zone d'étude, située au nord ouest de la commune de Jijel, est localisée sur le plateau El-Haddada à 03 Km du centre-ville de Jijel.

Elle est traversée par un cours d'eau "Oued Mouttas" d'une longueur environ de 4 Km, qui déverse directement sur une plage de la mer méditerranée au nord d'El-Hddada. L'unité de tannage de cuir déverse ces déchets industriels directement dans cet oued, en plus des eaux usées provenant des habitations qui entourent cette unité, et une autre unité de transformation de liège. Au sud la zone est limitée par un ensemble de collines, au nord, par la mer méditerranée. La partie nord est formée de criques rocheuses très accidentées et intercalées par une petite baie (Fig 7).

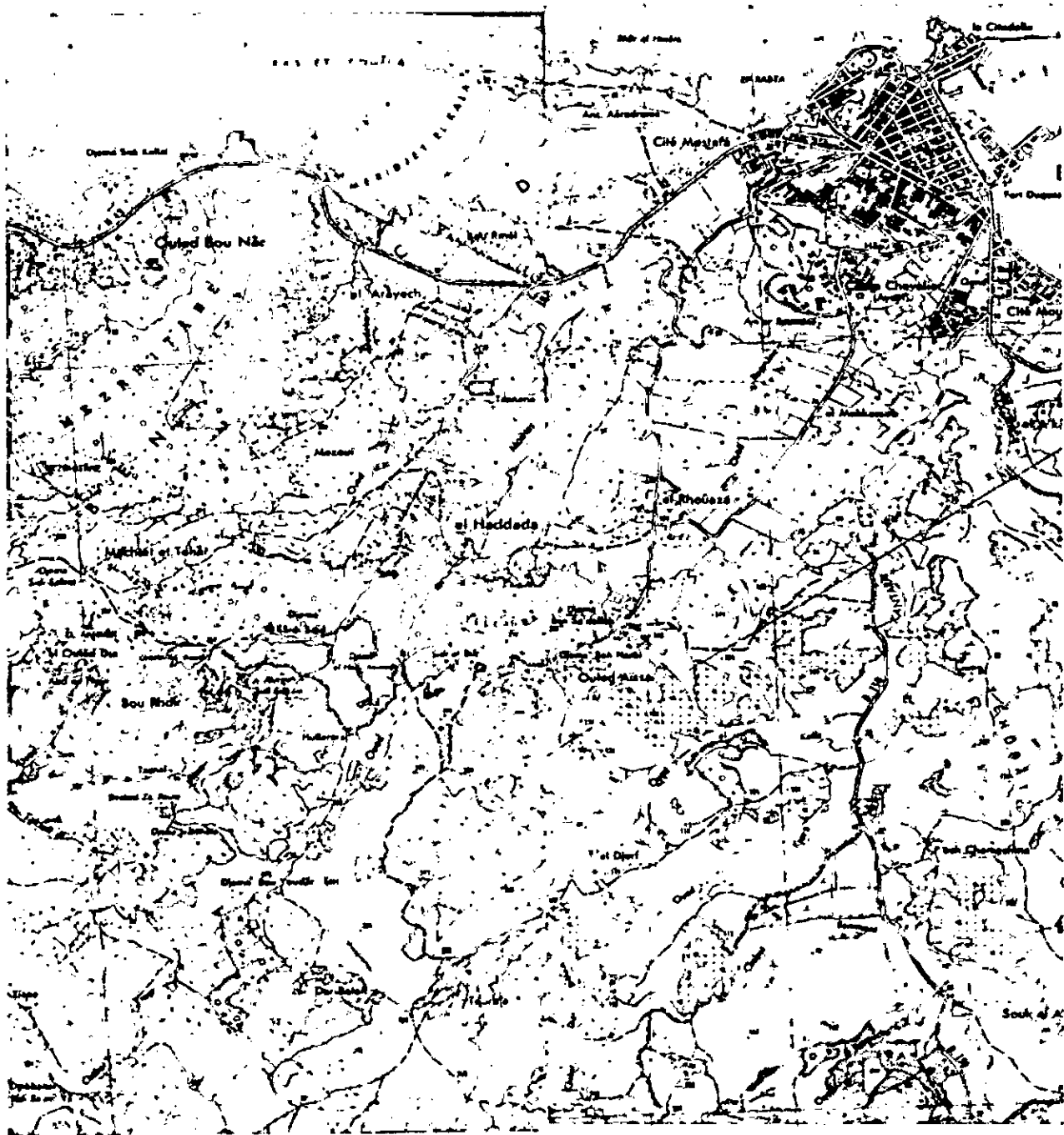


Figure 7 : Situation géographique de la zone d'étude "El Haddada"

I.1.3 / Contexte socio-économique de la région de Jijel :

L'activité socio-économique de la wilaya de Jijel est basée principalement sur la récolte et transformation de liège, l'agriculture, la pêche, les céramiques et quelques unités de transformation dans la daïra de Taher; tel que la zone industrielle d'Ouled Salah où se trouve le complexe verrerie. Dans la commune de Jijel on trouve principalement, la tannerie, et l'unité de transformation de liège.

La population de notre zone d'étude est installée anarchiquement le long de l'oued formant un didonville où leurs décharges des eaux usées déversent directement dans cet oued.

Au sud on peut voir quelques petites fermes, où les occupants de ces dernières font de petits élevages de chèvres, moutons, et bovins. Quand à l'agriculture est maraîchères et presque inexistante.

I.1.4/ Réseau hydrographique :

Le réseau hydrographique de la zone est très dense; l'oued MENCHA, DJENDJEN et le NIL possèdent plusieurs affluents dont le chevelu couvre entièrement le bassin versant, ceci est dû à des importantes ressources superficielles qui ne sont pas bien exploités (figure 8). Tandis que les eaux souterraines demeurent très limitées et localisées au niveau des plaines côtières plus en aval.

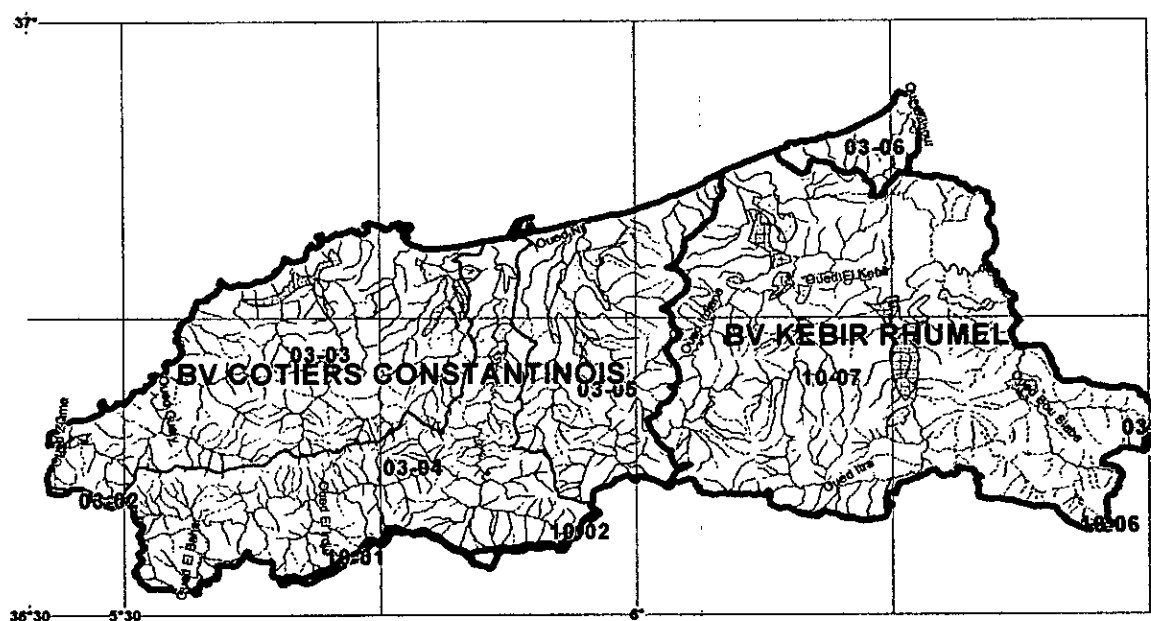


Figure 8: Carte hydrographique de la Wilaya de Jijel (BNEDR, 2004)

I.1.5/ La géologie :

Selon les travaux de Djellit (1987), la zone d'étude appartient au tell septentrional, elle est limitée au sud par la chaîne des grès numidiens. Elle est dominée dans sa quasi-totalité par des terrains formés par les sédiments du Quaternaire, ce sont:

- 1- Le cordon dunaire [Q_d^1]; formé au quaternaire récent, il est constitué de sables éolisés.
- 2- Le Teristifiens [Q^2]; représenté par des sables, limons, et galets où il constitue la deuxième terrasse du quaternaire.
- 3- Le Rhabo-Actuel [A]; ce sont des alluvions formées de limons, sable, et cailloux roulés

4- Les formations logunormarines [Q_{1m}]; ce sont les formations alluviales qui apparaissent sur le lit des oueds et leurs terrasses. Ces formations sont constituées par des éléments charriés par l'eau (limons, sables, et graviers).

5- Les grès numidiens [gN]; c'est une série essentiellement grasseuse (chaîne des Babors).

D'une façon générale les sols sont de type brun moyennement calcaires (Djellit 1987 in Laib, 2003).

L2/ Détermination des caractéristiques climatologiques :

La bonne connaissance des conditions climatiques de la zone d'étude, des caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère joue un rôle majeur dans la compréhension de l'évolution des éléments chimiques, la protection, et la résolution des problèmes de pollution. La station météo de Jijel aéroport appartenant à l'office national de météorologie (O.N.M) servira de référence, compte tenu de sa situation à proximité de la zone d'étude et de la fiabilité des données (les mesures étant continues et effectuées par le même opérateur).

Pour l'analyse des conditions climatologiques nous disposons d'une série d'observations allant de 1998 à 2007, soit sur une période de 10 ans.

La zone d'étude se situe à la côte de la mer Méditerranée, elle est caractérisée par un climat de type méditerranéen, son régime climatique dépend de deux paramètres principaux : la précipitation météorique et la température :

L2.1/ Précipitation météorique :

Une étude statistique des données des précipitations est présentée dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Variations mensuelles des précipitations au niveau de la wilaya de Jijel (1998-2007) (O.N.M).

O.N.M (1997-2007)													
mois	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Janv.	Fevr.	Mars	Avr	Mai	Juin	Juil	aoû	annu elle
moy	85.5	58.3	175.5	200.2	155.6	113.5	71.5	72.7	48	13.6	4.5	20	84.9
max	270	143	338	407	333	231	269	130	130	56	16	86	200
min	26	1	40	85	12	42	14	24	5	3	1	3	21.3
écart type	67.59	41.6	103.8	82.85	97.42	52.65	69.7	36.3	41.1	16.5	4.7	25.4	61.5
saison	automne			Hiver			Printemps			Eté			
moy	106.43			156.43			64.06			11.13			

Ce tableau montre que la précipitation moyenne varie entre 4.5 et 200.2 mm/ an. La saison hivernale est la plus pluvieuse avec une moyenne de 156.43 mm/mois et un pic au

mois de décembre, ce qui produit une recharge de l'oued et une dilution des éléments chimiques. Par contre, l'été est sec avec une faible recharge de 11.13 mm/mois, ce qui produira une évaporation rapide de cette dernière. L'écart type entre les valeurs des précipitations mensuelles est plus important pendant le mois de Novembre (103.8 mm).

I.2.2/ Température :

Les valeurs moyennes sont présentées dans le tableau 8:

Tableau 8 : Valeurs moyennes de la température au niveau de la wilaya de Jijel (1998-2007) (O.N.M).

Mois	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Janv.	Fev.	mars	Avr.	Mai.	Juin.	Juil.	Août	moyenne
T(°C)	23.52	20.84	15	12.24	11.23	11.42	13.73	15.16	18.74	21.71	25.13	25.60	17.86

Ce tableau nous indique que la zone d'étude est caractérisée par un climat doux et humide en hiver et chaud et sec en été, ces caractéristiques indiquant un climat méditerranéen. Les moyennes mensuelles les plus élevées sont observées essentiellement pendant la période d'été (Juin – Septembre) avec des températures variant de (21.71 à 25,6°C). Par contre les températures les plus basses, de 11.23 à 12.24°C, sont observées pendant la période d'hiver (décembre à février) avec un minimum pendant le mois de janvier (11.23°C). Les autres mois présentent des températures intermédiaires (13 à 21°C).

Ces caractéristiques de la température d'un point de vue hydro chimique, nous indiquent que pendant la période d'été, vu les valeurs élevées de la température, ces dernières vont produire une évaporation de l'eau et en même temps une augmentation de la concentration des éléments chimiques dans l'oued.

II/ Echantillonnage :

II-1/ Détermination des sites d'échantillonnage :

Station 1: Elle est située en amont de la zone d'étude à 1 Km de la tannerie, elle reçoit des eaux assez propres ou moins contaminés, elle est caractérisée par un faible débit, et des eaux claires.



Photo 1 : Première station de prélèvement

Station 2 : Cette deuxième station est située à 150m en amont de la STEP, cependant elle reçoit des eaux usées urbaines, elle est caractérisée par des eaux très sombres; la pente est très faible.

Nous notons la présence de plusieurs types de déchets (carcasses automobiles, ordures ménager, pneus... etc).



Photo 2 : Deuxièmes stations de prélèvement

Station 3 : Elle est située juste à la sortie de la STEP, elle reçoit les eaux résiduares de la tannerie, et les eaux urbaines; la couleur de ces eaux est très sombre noirâtre. La pente à ce niveau est plus ou moins faible. Nous notons la présence des ordures ménagères.



Photo 3: Troisième station de prélèvement

Station 4 : Elle est située à 1 Km en aval de la STEP, elle reçoit toutes les eaux usées urbaines et résiduaires de la tannerie. La pente à ce niveau est très faible, les eaux de cette station sont très sombres et noirâtres.



Photo 4: Quatrième station de prélèvement

II-2/ Prélèvement et conditionnement de l'échantillon :

Avant utilisation, tout le matériel (verrerie, flaconnage) susceptible d'entrer en contact avec l'échantillon est soigneusement décontaminé et nettoyé selon les protocoles décrits ci-dessous.

II-2-1/ Prélèvement de l'eau :

a- Flaconnage de prélèvement : Les prélèvements s'effectuent dans des flacons en polyéthylène préalablement nettoyés à l'acide nitrique 10% et rincés abondamment à l'eau distillé (Devez, 2004)

b- Prélèvement manuel sur le terrain : Dans le cadre d'un prélèvement manuel, chaque flaconnage nettoyé comme précisé ci-dessus est préalablement rincé trois fois avec

l'échantillon à prélever de façon à conserver une certaine représentativité de l'échantillon. Les prélèvements se font, dans la mesure du possible, dans une zone où l'eau n'est pas stagnante et dans le sens du courant. La zone en amont doit être dégagée de matériaux contaminants ponctuels. Le prélèvement est effectué en immersion complète, on limite la présence d'air afin de limiter au maximum les contaminations d'une part et l'évolution des échantillons d'autre part (Devez, 2004).

c- Conditionnement définitif des échantillons :

Le conditionnement définitif doit être effectué assez rapidement, après le prélèvement, pour prévenir tout risque de contamination. L'étiquetage doit être rigoureux pour éviter tout risque de confusion sur l'identité des échantillons (lieu et date de prélèvement) (Devez, 2004). Les échantillons destinés au dosage des ETM sont acidifiés avec l'acide nitrique à $\text{pH} < 1.5$, et ceux de la DCO avec l'acide sulfurique à $\text{pH} < 2$ (Rodier, 1996). Ils sont ensuite conservés à 4°C et transportés jusqu'au laboratoire dans un laps de temps ne dépassant pas les 24h (Devez, 2004).

II-2-2/ Prélèvement des sédiments :

Les sédiments ont la propriété d'intégrer et de concentrer certains éléments présents dans l'eau. Certains polluants présents en très faibles concentrations dans l'eau tel que les micropolluants métalliques sont de ce fait plus facilement détectables dans les sédiments. Seuls les sédiments de surface (2 à 5 cm premiers cm) ont été récupérés en raclant avec une spatule en plastique préalablement nettoyée avec l'acide nitrique; ils représentent la zone la plus polluée, les sédiments sont stockés dans des boîtes en polyéthylène de 1l soigneusement fermées afin d'éviter tout contact avec l'air. Ils ont été acheminés au laboratoire dans une glacière (à 4°C) afin de minimiser toute l'activité bactérienne qui pourrait modifier leurs propriétés (Géffard, 2001; Abd El Azim, 2004)

II-3/ Préparation de l'échantillon :

Les seize échantillons prélevés dans l'oued Mouttas pendant les quatre campagnes de prélèvements ont fait l'objet d'une étude comprenant des analyses physico-chimiques, et des dosages de quelques éléments traces métalliques.

II-3-1/ Préparation de l'eau :

Toutes les mesures physiques ou chimiques sont à pratiquer sur l'eau obtenue après libre passage de l'échantillon au travers d'un tamis au mailles de 5mm de coté (module AFNOR n° 38). L'eau ainsi préparé est dite "eau brute tamisée" (Rodier, 1996).

II-3-2/ Préparation des sédiments :

L'échantillon a été séché dans une enceinte climatique à une température de 40°C jusqu'à ce que la masse soit constante, cette étape est suivie d'une réduction des mottes et tamisage de l'échantillon jusqu'à obtenir une phase moyenne inférieure à 2 mm. Ainsi toutes les analyses physiques et chimiques seront menées avec des échantillons préparés de cette façon (Abdel Azim, 2004).

III/ Méthodes d'analyses physiques et chimiques :

Au préalable, quelque précaution par rapport à la conservation des échantillons mérite d'être précisé. En effet, les délais et les conditions de conservation des échantillons avant analyse ont une influence cruciale sur la qualité des résultats. Divers auteurs ont mis en évidence des modifications physico-chimiques au cour de la conservation et ont souligné la nécessité de réaliser des analyses dans les plus brefs délais. Quelques recommandations de ces auteurs pour les eaux sont reportées dans le tableau 9.

Tableau 9: Délai maximal de conservation des échantillons d'eau avant analyse (Devez, 2004)

	Grange et all (1988)	Rodier (2005)	Clesceri et all (1989)
Matière en suspension	24H	6H	7 jours
D.C.O	48H	24h après acidification à pH<2	7 jours après acidification à pH<2
E.T.M		2 mois après acidification à pH<1.5	6 mois après acidification à pH<2

Par ailleurs pour veiller à ce qu'il n'y ait pas de modification liée au flaconnage, les échantillons d'eau et de sol, sont conservés au réfrigérateur, dans des flacons en polyéthylène, pour l'analyse des E.T.M. Pour ne pas introduire de contamination au cours des analyses, tout

le matériel en contact avec le milieu d'expérience subit un nettoyage à l'acide nitrique suivi de trois rinçages à l'eau distillée.

III-1/ Méthodes d'analyses chimiques de l'eau :

1-1/ Mesure du pH :

C'est un paramètre qui détermine l'acidité ou l'alcalinité d'une eau ainsi que l'état d'équilibre des éléments chimiques. Le pH détermine directement la solubilité des phases minérales telles que les oxydes et hydroxydes métalliques. La solubilité minimale est souvent atteinte aux pH proches de la neutralité voire alcalins (Jourdan et al, 2005). Un pH acide est corrosif pour le milieu aquatique et conduit à la dissolution des ETM dans les effluents résiduels. Une large fluctuation du pH provoque un stress dans l'environnement aquatique, qui peut tuer des espèces animales ou végétales sensibles aux variations (Iqbal et al, 1998). Le pH a été déterminé par la méthode potentiométrique à l'aide d'un pH mètre portable de type HANNA.



Photo 5: Matériel de mesure sur le terrain

1-2/ Mesure de la conductivité :

Elle est liée à la présence des espèces ioniques en solution. Le chlorure de sodium utilisé dans la tannerie ne produit aucun effet lorsqu'il est déchargé en milieu estuarien ou dans la mer. Mais il affecte la vie aquatique si sa concentration dans les eaux naturelles devient assez importante. Il n'existe aucune méthode de récupération de ces sels à partir des effluents.

Le même problème existe pour le sulfate de chrome utilisé dans le tannage. L'augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux sédimentaires par compétition des ions magnésium et calcium vis à vis des autres métaux sur les sites de fixation (Lau and Chu, 1999 ; Rasmussen and Andersen, 1999). Ceci a été observé pour le

Cd, et le Mg. Pour le Cu et le Pb, les désorptions sont beaucoup plus faibles car ils sont principalement associés à la matière organique.

La conductivité a été mesurée sur terrain par un conductimètre de type SUNTEX SC-120.

1-3/ Mesure du potentiel redox :

Ce paramètre nous permet de prévoir l'état des ions chimiques dans l'eau et la direction des réactions chimiques (oxydation ou réduction) (Debièche, 2002). Le potentiel d'oxydoréduction peut modifier directement le degré d'oxydation d'un ion métallique et peut, indirectement, affecter la spéciation d'un ion métallique en modifiant le degré d'oxydation d'un atome d'un ligand (Pagotto, 1999).

La détermination de Eh se fait par voie potentiométrique en mesurant la différence de potentiel existant entre une électrode normale et une électrode de platine brillant (Rodier, 2005).

1-4/ Les matières en suspension :

L'importance des matières en suspension dans l'eau réduit la luminosité et abaisse la productivité du milieu récepteur du fait, en particulier, d'une chute de l'oxygène dissous consécutive à une réduction des phénomènes de photosynthèse et préjudiciable à la vie aquatique. Les effets mécaniques des matières en suspension sont également importants (Iqbal et al, 1998). Les MES ont un rôle particulier dans la fixation des ETM, cela étant la majorité du cadmium et du cobalt fluvial se trouvent à l'état particulaire, associées aux MES (Jenne, 1968; Hart and Davies, 1976).

Les MES ont été déterminé par la méthode de filtration sur fibre de verre (Rodier, 2005).

- **Principe** : L'eau est filtrée et le poids de matière par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

- **Mode opératoire** : Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105°C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0.1mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration. Verser l'échantillon (v) sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenue l'eau à analyser avec 10 ml d'eau permutée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage.

- **Expression des résultats :** La teneur de l'eau en matière en suspension (mg/l) est donnée par l'expression:

$$M_1 - M_0 / V \cdot 1000$$

M_0 : masse du disque filtrant avant utilisation (mg)

M_1 : masse du disque filtrant après utilisation (mg)

v : volume d'eau utilisée (ml)

1-5/ Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO) :

La quantité d'oxygène consommée en (mg/l) dans les conditions de l'essai est mesurée après un laps de temps de 5 jours (d'où le nom de DBO₅), pour assurer la dégradation (par voie bactérienne) des matières organiques contenues dans un litre d'eau résiduaire, à l'obscurité et à une température de 20°C (Rodier, 2005). Elle est une mesure du carbone organique biodégradable, et dans certaines conditions, des formes azotées réduites contenues dans l'eau usée (Echenfelder, 1982).

La MO n'est pas dangereuse elle-même pour l'environnement, mais elle peut causer des effets néfastes indirectement, par la dépression de l'oxygène dissous dans l'eau. L'oxygène dissous est un paramètre essentiel de la qualité des eaux, et sa réduction peut provoquer un stress dans l'écosystème. La diminution de l'oxygène dissous résultant d'une augmentation de la DBO peut tuer tous les organismes vivants dans un écosystème (Iqbal et al, 1998).

La détermination de la DBO concerne la détermination de la dégradation de la matière organique par les micro-organismes. Nous avons procédé par la méthode instrumentale respirométrique en utilisant un réacteur DBO WTW.

- **Principe :** L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermo statée est mis à incuber en présence d'air. Les micro-organismes présents consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au dessus de l'échantillon. L'anhydride carbonique formé est piégé par de l'hydroxyde de sodium ce qui provoque une chute de pression mesuré par l'appareil, la mesure de chute de pression est convertis en une valeur de DBO par l'équation suivante:

$$BOD = \frac{M(O_2)}{R \cdot T_m} \left(\frac{V_{tot} - V_1}{V_1} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \cdot \Delta p(O_2)$$

$M(O_2)$: le poids moléculaire de l'oxygène (32000 mg/mol)

R : constante des gaz (83.144 L.h Pa/mol.k)

T_0 : température (273.15 K)

T_m : température mesuré (293.15 K)

V_{tot} : volume de la bouteille en ml

V_1 : volume de l'échantillon (ml)

$\Delta p(O_2)$: différence de pression d'oxygène

1-6/ Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO, test permettant d'estimer la teneur en matière organique d'une eau, est une mesure du carbone total à l'exception de certains composés aromatiques, tels que le benzène, qui ne sont pas complètement oxydés dans les conditions de l'essai (Eckenfelder, 1982). A cause du rôle significatif de la M.O, particulièrement l'acide humique dans la formation des complexes avec les ETM, les recherches visent à déterminer la composition qualitative et quantitative de la M.O dans les eaux usées et la quantité des ETM fixée par cette M.O (Gondek and Kopec, 2006).

A mesure que le cour d'eau grandit la concentration en carbone organique dissous augmente. Ceci permet la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques (Bonnomet and Le goff, 2004).

- **Principe** : Dans les conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium (Rodier, 2005).

- **Mode opératoire** : Introduire 400mg de sulfate de mercure, 10ml de dichromate de potassium 0.25 N, 30ml de solution d'acide sulfurique et de sulfate d'argent, et 20ml d'échantillon au moyen de pipettes graduées dans les éprouvettes de digestion propres. Après un temps de chauffage de 120 mn à 150°C, signalé acoustiquement, enlever les éprouvettes et laisser refroidir (150°C représente le point d'ébullition de la solution d'acide sulfurique utilisée à 50%). Transvaser le contenu de chaque éprouvette en matras à goulot large, rincer avec de l'eau distillée 3 à 4 fois. Ajouter 5 ou 6 gouttes d'indicateur à la ferroïne. Après le refroidissement, titrer avec une solution standard de sulfate de fer ferreux et d'ammonium jusqu'au moment où la couleur de la solution change de vert bleu à orangé. Les ml de sulfate de fer ferreux et d'ammonium servent à calculer la DCO de la solution examinée. Par le même procédé on détermine la quantité de solution de fer ferreux et d'ammonium

nécessaire pour obtenir le changement de couleur dans un volume d'eau distillée. La valeur de la DCO de l'échantillon examiné est calculée par la formule suivante:

$$\text{DCO mg/l} = (b-a) 8000 N F_c/x$$

ou:

b: ml de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisée pour le titrage de du blanc

a: ml de solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisées pour le titrage de l'échantillon examiné

N: normalité de la solution de sulfate de fer ferreux et ammonium

X: ml de l'échantillon examiné

F_c: facteur de correction

III-2/ Méthodes d'analyses physiques et chimiques des sédiments :

2.1) Mesure du pH :

Le pH des sédiments est une donnée essentielle, car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont souvent de paramètres liés au pH.

Dans les sédiments, le pH dépend de l'activité biologique et de la capacité tampon du système. La réduction des sulfates (SO₄²⁻) en sulfure (S²⁻) entraîne une augmentation du pH alors que la dénitrification (réduction des nitrates (NO₃) en azote (N₂)) entraîne sa réduction. Dans ce dernier cas, on observe une dissolution des carbonates et une augmentation de la compétition entre les métaux et les ions hydrogène vis à vis des sites d'adsorption ; ceci se traduit par un relargage de métaux sous la forme hydratée et par suite une augmentation de leur biodisponibilité et de leur toxicité (Förstner and Whittmann, 1979 ; Burgess and Scott, 1992).

- **Principe** : on constitue une suspension de sol dans l'eau d'un rapport de 1/2.5 dans laquelle on mesure le pH, c'est-à-dire la concentration en ions H⁺ à l'état dissocié, dans le surnageant.

- **Mode opératoire** : Peser 20g de terre (<2mm) séchée à 40°c dans un becher. Ajouter 50ml de solution d'eau déminéralisée et agiter une minute avec une baguette de verre. Laisser reposer 2h. Plonger l'électrode dans le liquide surnageant et effectuer la mesure. Laisser la lecture se stabiliser durant plusieurs secondes. Noter les valeurs à la deuxième décimale près (Mathieu and Pielain, 2003).

2.2) Mesure de la conductivité :

Principe : La conductivité électrique d'une solution du sol est un indice des teneurs en sels solubles dans ce sol, elle exprime approximativement la concentration des solutés ionisables présents dans l'échantillon c'est-à-dire son degrés de salinité.

Cette propriété électrochimique est basée sur le fait que la conductance d'une solution s'accroît au fur et à mesure que les concentrations en cations et anions, porteurs de charges électriques, augmentent.

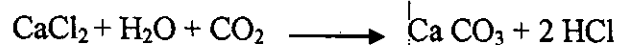
Nous avons procédé la mesure par l'extrait liquideux 1/5.

Mode opératoire :

- .Peser 50g de sol sec tamisé à 2 mm
- .Introduire dans un flacon bouché de 1000 ml
- .ajouter 250 ml d'eau déminéralisée
- .Agiter durant 2 h par l'agitateur rotatif
- .Laisser reposer jusqu'à ce qu'il y ait sédimentation de la terre
- .transvaser le liquide surnageant dans un bêcher de 250 ml
- .Faire les mesures conductimétriques (Mathieu and Pieltain, 2003).

2.3) Dosage du calcaire total: Méthode du calcimètre de Bernard :

- **Principe :** On décompose par un acide fort (acide chlorhydrique) le carbonate de calcium contenue dans l'échantillon de terre et on mesure le volume de gaz carbonique dégagé par la réaction à la température et à la pression atmosphérique :



Le volume de gaz carbonique dégagé lors de la réaction est mesuré à l'aide d'une burette à gaz (le calcimètre Bernard). Un poids connu de carbonate de calcium pur pour analyse est traité de la même manière. En comparant les deux volumes, on détermine le taux de carbonates exprimé en carbonates de calcium dans l'échantillon de sol.

- **Dosage :** Peser à 0.01 près un poids P (0.25 à 10 g) de terre passée au tamis à maille de 2 mm, et l'introduire dans une fiole à doigt. Le poids P doit être choisi de façon à ce que le dégagement de gaz carbonique, d'une part ne soit pas supérieur au volume du tube gradué, d'autre part soit suffisamment grand pour que la lecture de son volume se fasse avec une bonne précision (de 10 à 40 ml, par exemple). en pratique, il est commode de faire un test

rapide pour estimer la richesse du sol en calcaire; une petite quantité de terre est mise dans un verre de montre et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique au demi contenu dans une pissette. Humidifier l'échantillon de terre dans la fiole avec le moins d'eau possible, pour chasser l'air inclus dans la terre. Verser 10 ml environ d'HCL dans le doigt de la fiole à l'aide d'une pissette souple. Fermer le tube à l'aide de la pince de Mhor, prendre la fiole par son bouchon et verser la l'acide sur la terre, agiter, attendre que la réaction soit complète. Lire le volume dégagé V_3 . Noter la température ambiante

Le pourcentage de calcaire est alors calculé d'après la relation suivante:

$$X = 30 V_3 / V_4 P$$

Dans laquelle : X = % de carbonate de calcium

P: prise d'essai en gramme

V_3 : volume de CO_2 en ml dégagé par le carbonate de calcium contenu dans la prise de terre P

V_4 : volume de CO_2 en ml dégagé par 0.3 g de carbonate de calcium (Mathieu and Pielain, 2003).

2.4) Dosage du carbone organique total: méthode Walkley et Black modifiée :

Principe : Le dosage de la matière organique est réalisé à partir du dosage de l'un de ses constituants: le carbone organique. Le carbone organique (C.O) est estimé à 58 % de la matière organique (M.O) d'où: $\% C.O \times 1.724 = \% M.O$.

La méthode de détermination du carbone organique est basée sur l'oxydation de ce dernier par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide sulfurique (source de chaleur). La quantité de $K_2Cr_2O_7$ utilisé excède la quantité nécessaire pour l'oxydation du C.O. L'excès de $K_2Cr_2O_7$ qui n'a pas réagi est ensuite dosé en retour par une solution titrée d'un réducteur qui est le sulfate ferreux (sel de Mhor) en présence de ferroïne (indicateur redox).

Dosage : Echantillonner et peser un poids P de terre broyé, séchée et tamisée à 2 mm et verser dans une fiole conique. La détermination du poids P varie avec la teneur n matière organique de l'échantillon. Plus la terre est riche en M.O plus la prise d'essai sera faible. Ajouter 10 ml de la solution de bichromate de potassium 0.1666 mol/l à la pipette, agiter la fiole conique d'un mouvement de va et vient doucement. Verser d'un coup, avec l'éprouvette 20 ml d'acide sulfurique 95 % dans la suspension, agiter pendant une minute; laisser reposer 30 mn, ainsi l'oxydation peut se développer. Au bout de 30 mn ajouter 150 ml d'eau déminéralisé pour stopper la réaction, ajouter 6 gouttes de ferroïne. Doser avec le sel de Mhor en laissant couler celui-ci goutte à goutte au centre de la suspension à doser, tout en agitant continuellement. Un échantillon normal prend la couleur sombre au contact de la ferroïne, et vire finalement au rouge. Le virage sera repérable au moment opportun sur la couche

supérieure du liquide ou à travers le film de la solution provoqué par le tourbillonnage de l'agitation.

La concentration de la solution sel de Mhor varie dans le temps. Il faut la déterminer à chaque série d'analyse. Pour cela traiter un échantillon témoin sans terre en même temps et dans les mêmes conditions, la concentration de la solution de sel de Mhor est donnée par:

$$t = 10 / T$$

T: nombre de ml de la solution de sel de Mhor versés pour le témoin

T' = 10 ml le volume de bichromate de potassium

t: concentration de la solution de sel de Mhor

Expression de résultats : La teneur en carbone organique est donnée par l'expression:

$$0.39 (10 - V_t) / P = p \text{ g C} / 100 \text{ g de terre}$$

Comme la matière organique ne renferme que 58 % de carbone, il faut multiplier le pourcentage de C par le facteur $100/58 = 1.724$ pour avoir le pourcentage de matière organique (Mathieu and Pieltain, 2003).

2.5) Mesure de la capacité d'échange cationique :

La détermination de la CEC consiste à mesurer un paramètre caractérisant un état d'équilibre du sédiment et un environnement expérimental donné. Les valeurs obtenues sont fonction du milieu (cations saturants, pH...) ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange.

- **Principe :** La CEC est la quantité de cations qu'un sol peut adsorber (100 g de matière sèche).

La mesure de la CEC est basée sur le déplacement des cations du sol par l'oxalate d'ammonium puis la titration par H_2SO_4 , elle est caractérisée par un point de virage au niveau de chaque volume de H_2SO_4 titre fait apparaître une couleur verte.

- **Préparation de la solution du sol :** A 5 g de sol ajouter 7.5 mg de $CaCO_3$, et 50 ml de la solution d'oxalate d'ammonium; agiter pendant 3h et laisser reposer 10 à 12h dans un réfrigérant.

- **Mode opératoire :** Mettre 10 ml de la solution de sol. Ajouter 10 ml de Na OH et 190 ml d'eau distillée, plus quelques gouttes de phénol phtaléine dans un ballon d'un litre, met le dans un chauffe-ballon. Dans le bêcher de collection, mettre 40 ml d'acide borique plus quelques

gouttes d'indicateur de Tachiro, dans la colonne de titration, on met la solution de $H_2 SO_4$ (0.025 mol / l). Au moment où le virage de la couleur du violet vers le vert est effectué. On commence la titration par $H_2 SO_4$, puis on applique la formule de calcul suivante:

$$T = (V_2 - v_1) \times C \times 50 \times 2 \times 100 / mv$$

V_2 : volume de témoin

V_1 : volume de l'échantillon

C: concentration de $H_2 SO_4 = 0.025$ mol/l

m: prise d'essai = 1 g du sol

v: prise d'essai = 10 ml de la solution du sol (AFNOR, 1998).

IV/ Méthode de dosage des éléments traces métalliques : "Spectrophotométrie d'absorption atomique"

Le but de cette analyse est de mesurer la concentration globale des éléments considérés comme polluants tels que le Pb, Zn, Cd, Cr, Cu et Mn. Ces données permettent de déterminer les quantités initiales de ces éléments dans le sédiment. Mais quelles sont les formes des ETM qui doivent être prises en considération ?

Les teneurs totales traduisent le stock total de l'élément à un moment donné, et donc des réserves potentielles. De même dans le cadre d'un suivi temporel, l'intensité d'une contamination peut s'exprimer à travers la variation des teneurs totales (Baize, 2000). Ces raisons, ajoutées au fait que les réglementations relatives aux ETM se basent en majorité sur des teneurs totales, ont motivé la sélection des teneurs totales comme indice de référentiel ETM.

IV-1) Principe :

Cette méthode mesure l'émission d'une radiation par les atomes. Lorsqu'un atome d'un élément est excité par une énergie, il devient instable, et va donc restituer cette énergie sous forme de radiation lumineuse pour revenir à son état initial. L'utilisation de ce phénomène constitue la base de la spectrométrie d'émission.

Le même élément dispersé à l'état atomique dans une flamme possède également la propriété d'absorber tout rayon de la même fréquence F. Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré par une relation de la forme :

$$\text{Log } I_0 / I = K L C$$

I_0 : intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation après la traversée de la flamme

L: longueur du chemin optique

C: concentration dans la solution de l'élément considéré

K: constante (Debieche, 2002).

IV-2) Mode opératoire :

IV-2-1) Préparation de l'eau :

Les échantillons d'eau, après acidification par l' HNO_3 jusqu'à un pH inférieur à 2, sont filtrés sur membrane filtrante avec une porosité de $0.45\mu\text{m}$ (membrane SARTORIUS) à l'aide d'une pompe à vide (Devez, 2004).

IV-3-2) Préparation des sédiments : (mis en solution totale par attaque à l'eau régale)

- **Principe** : Cette méthode est utilisée pour le dosage des éléments totaux et principalement pour le cuivre, le manganèse, le zinc, le fer, le chrome, le nickel, le plomb, et le cadmium.

L'échantillon est soumis à l'action d'un mélange d' HCL (3/4) et d' HNO_3 (1/4) pendant 12h à température ambiante, puis à 180°C pendant 2h. L'extrait est ensuite filtré et ajusté au volume avec de l'eau déminéralisé. C'est à partir de cette solution d'essai que l'on procède aux dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique.

- **Mode opératoire** : Peser 2g de sol tamisé à $250\mu\text{m}$ et verser dans un ballon à rodage conique de 250 ml réservé aux éléments traces. Ajouter 2 à 3 ml d'eau déminéralisé puis 15 ml d' HCL et 5 ml d' HNO_3 ; laisser en contact pendant au moins 12h (une nuit). Placer le ballon dans un chauffe-ballon, connecter le réfrigérant et ajouter éventuellement une chambre d'absorption. Laisser la minéralisation se poursuivre pendant 2h (Mathieu and Pieltain, 2003).

IV-3-3) Méthode de mesure :

Ces mesures ont été réalisées sur un spectromètre d'absorption atomique SHIMADZU: AA-6200.

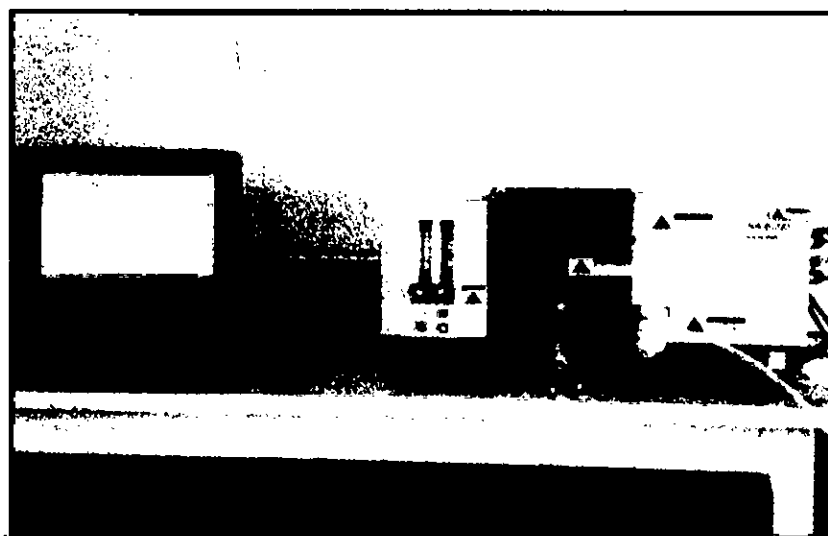


Photo 6: Spectrophotomètre d'absorption atomique

Les courbes d'étalonnage ont été préparées à partir des solutions standard (MERCK KGaA Reference standard) à 1000 mg.L^{-1} de différents éléments; ces standards ont été dilués pour préparer des gammes d'étalonnage couvrant tout l'éventail de concentrations de nos échantillons (Tableau 10). La dérive du signal d'absorbance au cours du temps a été calculée en intercalant tout les 3 échantillons un étalon de milieu de gamme ; les absorbances de nos échantillons sont ensuite corrigées de cette dérive. Pour les dosages des solutions issues des attaques acides, l'absorbance des blancs d'attaques est retranchée de l'absorbance des échantillons.

Tableau 10: Gammes d'étalonnage des solutions standard utilisées dans la SAA

Elément	Gamme étalon (ppm)
Cd	0.2 - 0.4 - 1 - 5
Pb	0.5 - 1 - 5 - 10 - 15
Cr	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6
Zn	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6
Cu	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6
Mn	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6

Pulvériser la solution à analyser. Lire l'absorption donc la densité optique correspondante, et se reporter à la courbe d'étalonnage établie dans des conditions rigoureusement identiques.

V/ Etude de la toxicité des eaux résiduaires de la tannerie (stress oxydatif) :

Les analyses chimiques permettent de déterminer et de connaître le niveau de contamination des eaux et des sédiments, mais donnent peu d'informations sur sa toxicité. Pour mieux appréhender cette dernière, il est plus approprié d'utiliser les réponses d'organismes vivants. Ainsi l'étude de l'effet *in vitro* des eaux usées résiduaires de la tannerie sur les fonctions mitochondriales et cytosoliques liées aux stress oxydatif a été réalisée.

Dans les systèmes biologiques, le stress oxydant est la conséquence d'un déséquilibre entre la production des radicaux libres et leur destruction par des systèmes de défense antioxydants. Les radicaux libres peuvent engendrer des dommages importants sur la structure et le métabolisme cellulaire en dégradant de nombreuses cibles: protéines, lipides et acides nucléiques. Les espèces réactives de l'oxygène, en anglais: *reactive oxygen species* (ROS) regroupe l'ensemble des dérivés radicalaires de l'oxygène mais également d'autre composés non radicalaires très réactifs (peroxyde d'hydrogène H_2O_2). En biologie, les radicaux libres sont formés le plus souvent par gain d'électrons à partir de l'oxygène et sont caractérisés par

une demi-vie courte. Ils réagissent dans le microenvironnement direct de leur site de production selon différentes réactions (Haton, 2005). Cette propriété rend les radicaux libres aptes à réagir avec différentes molécules, notamment lors de réaction en chaîne dont l'exemple le plus connu est celui de la peroxydation lipidique. La réactivité des radicaux de l'oxygène ne doit pas non plus être exagérée car elle est très variable selon la nature du radical (Angelos et al, 2005; Wolin et al, 2005).

Une production de ROS peut être engendré par l'exposition à divers agents environnementaux physiques ou chimiques. Les ions métalliques, comme le fer et le cuivre, sont de remarquables promoteurs de processus radicalaire *in vitro* : ils transforment H_2O_2 en radical hydroxyl ($\bullet OH$), encore plus toxique, et accélèrent la peroxydation lipidique. Les défenses antioxydantes ont pour rôle la détoxification des radicaux produits en excès dans l'organisme. Un antioxydant est une molécule biologique qui est capable à faible concentration de piéger les ROS, dont les plus connues sont la SOD et la CAT.

La difficulté de mettre en évidence un stress oxydant de façon directe réside dans le fait que les ROS ont une demi vie extrêmement courte. Les techniques mises en oeuvre afin de doser les radicaux oxygène sont complexes, coûteuses et difficilement réalisables en pratique. Par conséquent, des produits issus des processus d'oxydation, appelés marqueurs oxydants, sont utilisés afin de mettre en évidence indirectement et de quantifier un stress oxydant subi par l'organisme. De plus, des antioxydants peuvent être dosés afin de souligner des carences éventuelles ou encore un déséquilibre entre les anti- et prooxydants. De nombreux marqueurs sont actuellement décrits (Pincemail et al, 1996 ; Favier, 1997 ; Jenkins, 2000).

V.1/ Entretien des animaux :

L'étude a été réalisée sur des rats Albinos Wistar males provenant de l'institut Pasteur d'Alger (ALGERIE). Les animaux pesants 200g, sont élevés dans des cages de 10 rats chacun. Ils ont libre accès à l'eau et à la nourriture. L'animalerie est maintenue à une température ambiante (20° - 25°), une hygrométrie de 60% et un cycle jour-nuit 12h-12h

V.2/ Sacrifice des animaux et prélèvement de foie :

Après sacrifice des animaux, le foie est prélevé et divisé en deux fractions: La première est plongée dans le TSE et utilisée pour la préparation de la suspension mitochondriale utilisée pour le dosage des paramètres mitochondriaux (MDA et enzymes antioxydantes); la seconde dans le tampon phosphate (0.1 M, pH 7.4) contenant du KCl à 1.17% et qui sert pour le dosage de l'activité des enzymes antioxydantes (SOD et CAT) cytosoliques.

V.3/ Evaluation de l'activité pro-oxydante sur les mitochondries et les cellules hépatiques:

3.1/ Isolement des mitochondries hépatiques :

L'extraction des mitochondries se fait selon la méthode décrite par Rustin et al (Lahouel, 2005) Il s'agit d'une centrifugation différentielle.

Après décapitation d'un rat de 200g environ, 10 g de foie sont prélevés et coupés finement dans du tampon TSE (250mM succrose, 50mM tris, 5mM EGTA, pH7.2 à 4°C). Les particules coupées sont ensuite lavées deux fois dans le même tampon et potérisées dans un potter de DOUNCE (KONTES. Glass company an ISO-9001 steered firm. New Jersey USA) avec 30 ml de TSE, ce qui permet la destruction des cellules et la libération des mitochondries. L'homogénat récupéré est centrifugé une première fois à 1770 rpm pendant 10 mn (centrifugeuse Sigma 6K15) permettant ainsi l'élimination des gros débris cellulaires. Le surnageant issu de cette centrifugation est centrifugé une deuxième fois à 9600 rpm à 4°C pendant 10 mn et le culot obtenu est resuspendu dans 15 ml du TSE et centrifugé à 9600 rpm pendant 10 mn. Le culot issu de cette dernière centrifugation est suspendu dans 15 ml du tampon TS (250mM succrose, 50mM tris, pH 7.2 à 20°C) et centrifugé pendant 10 mn à 9600 rpm. Le culot final constitué des mitochondries, est subdivisé en deux fractions égales: la première est reprise dans 200 µl du TS pour obtenir la suspension mitochondriale et la seconde dans la solution hypotonique (25mM KH_2PO_4 , 5 mM MgCl_2 , pH 7.2) qui sert à l'étude enzymatique. Le protocole d'extraction des mitochondries hépatiques est dans la (fig 9).

3.2/ Préparation de la matrice mitochondriale :

Un mélange la solution hypotonique (25mM KH_2PO_4 , 5 mM MgCl_2 , pH 7.2) et du culot mitochondrial (V/V) est congelé-décongelé de 6 à 8 fois avec potérisation accrue et répétée, afin d'éclater les mitochondries. Après centrifugation de 10 mn à 9600 rpm, le surnageant est utilisé comme source d'enzymes. La concentration des protéines a été déterminée dans les deux suspensions en adoptant la méthode de Lowry (Lowry, 1951).

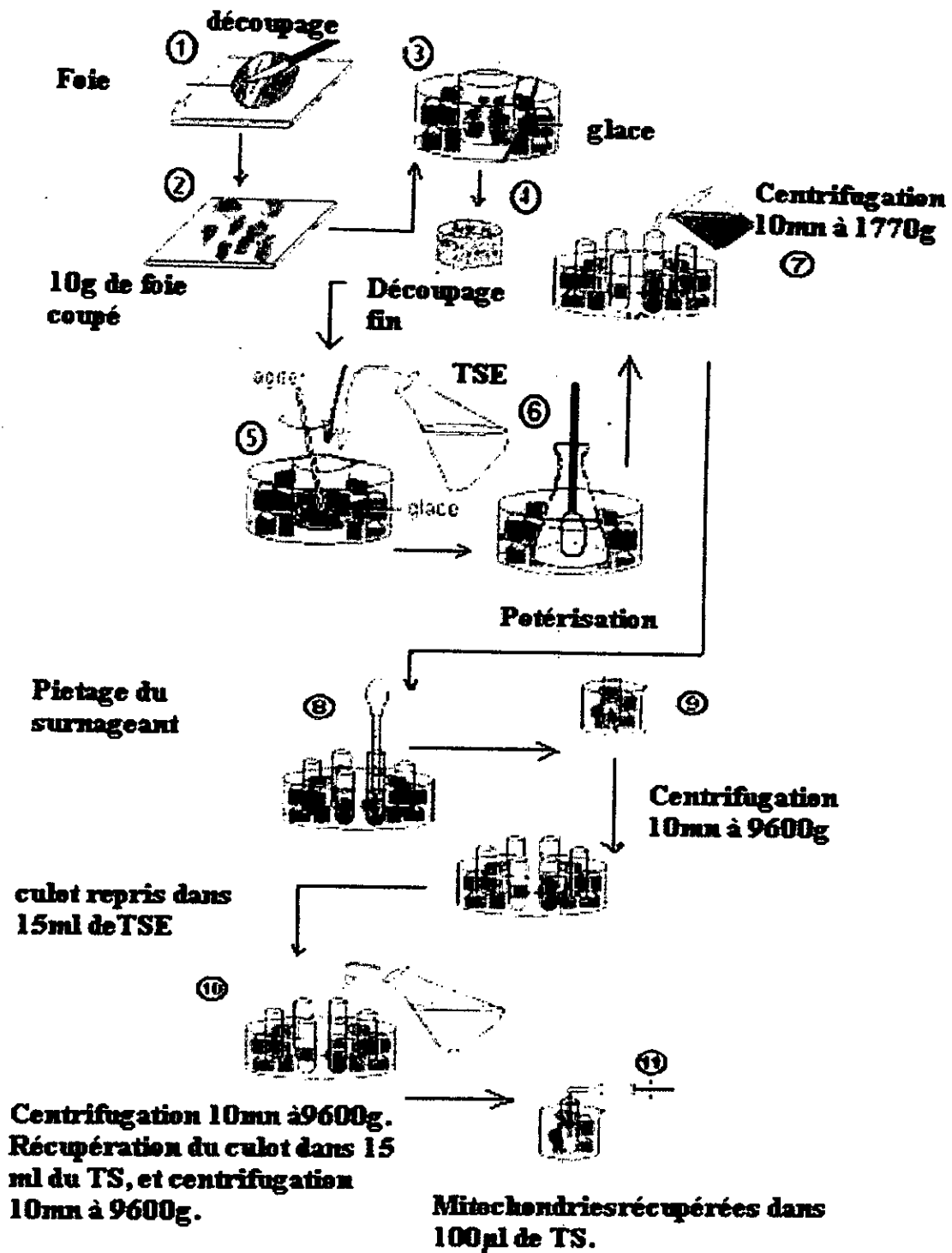


Figure 9: Protocole d'extraction des mitochondries hépatiques selon la méthode décrite par Rustin et al (Lahouel, 2005).

3.3/ Préparation de la fraction cytosolique :

Pour la préparation de la fraction cytosolique, nous avons utilisé la méthode décrite par Iqbal et al (Iqbal, 2003). Pour cela 2 g de foie sont coupés et homogénéisés avec 3 volumes du tampon phosphate (0.1M, pH 7.4) contenant du KCl à 1.17% à l'aide du broyeur de DOUNCE. L'homogénat est ensuite centrifugé à 2000 rpm pendant 15 mn à 4°C pour séparer les débris nucléaires et le surnageant est centrifugé à 9600 rpm à 4°C, pendant 30 mn. Le surnageant ainsi obtenu est utilisé comme source d'enzymes.

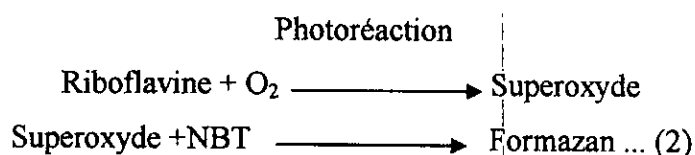
3.4/ Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes :

3.4.1/ Détermination de l'activité enzymatique de la superoxyde dismutase (SOD) :

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



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



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

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

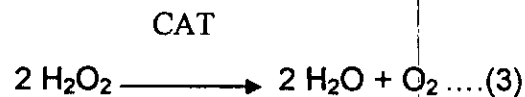
$$\text{SOD UI/ml} = \% \text{ d'inhibition} \times 6,35 \text{m}$$

Le mélange réactionnel contient 2ml du milieu réactionnel (cyanide de sodium 10^{-2}M , solution du NBT $1,76 \cdot 10^{-4} \text{M}$, EDTA $66 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Met la riboflavine $2 \cdot 10^{-6} \text{M}$), 5µl de la source enzymatique (cytosol ou matrice mitochondriale) et 5µl d'eau résiduaire de la tannerie de

différentes stations. Le mélange a été irradié avec une lampe de 15 watts pendant 10mn. Le control est préparé dans les mêmes conditions mais sans source enzymatique. L'absorbance a été mesurée à 560 nm et les valeurs ont été exprimées en UI/g de protéine.

3.4.2/ Mesure de l'activité enzymatique de la catalase (CAT) :

C'est une enzyme antioxydante qui existe en forte concentration dans le foie et dans les globules rouges et qui agit en synergie avec la SOD puisque son rôle est d'accélérer la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène moléculaire (Matés et al, 1999). selon la réaction suivante:



L'activité de la catalase a été déterminé en adoptant la méthode de "Clairbone 1985" comme décrite en (Claiborne, 1985).Le principe est basé sur la disparition de H_2O_2 en présence de la source enzymatique à 25°C . En bref, la cuve de mesure contient 1ml du tampon phosphate (KH_2PO_4 0.1mM, pH 7.2), 0.950 μl peroxyde d'hydrogène (0.019M), 25 μl de la source enzymatique et 25 μl d'eau usées résiduaire de la tannerie de différentes stations étudiées. La lecture de la DO est effectuée à 560nm chaque minute pendant 2 mn. L'AE est exprimée en UI/g de protéine selon la relation suivante:

$$\text{UI/g de protéine} = (2.3033/\text{T} \cdot \text{Log}A_1/A_2)/\text{g protéine}$$

Sachant que:

A_1 : Absorbance au temps 0 mn

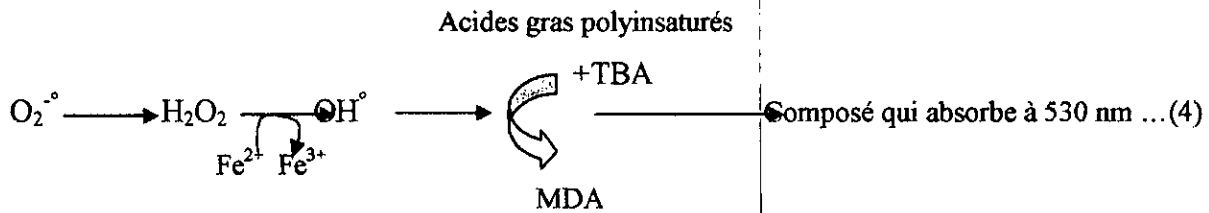
A_2 : Absorbance après 1 mn

T: intervalle de temps en mn

3.5/ Evaluation de l'activité lipopéroxydative : (Dosage du MDA mitochondriale) :

Le malondialdéhyde (MDA) est l'un des produits terminaux formés lors de la peroxydation lipidique qui résulte de la coupure, médiée par les radicaux libres, des acides gras polyinsaturés possédants au moins trois double liaisons. Pour le dosage du MDA mitochondrial nous avons utilisé la méthode décrite en (Zini, 1999). *In vitro* la peroxydation lipidique des membranes mitochondriales est induite par $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ pour le témoin qui présente une peroxydation 100%, et par nos substances à tester dans le cas des tubes mesures. Le principe est l'induction de de la réaction de Fenton et la formation du radical hydroxyle qui attaque les acides gras polyinsaturés. Le MDA formé en

présence de deux molécules de TBA et à chaud, donne un complexe rose qui absorbe à 530nm, comme le montre la réaction suivante:



Les mitochondries hépatiques sont suspendus dans le NaCl 0.9%, le deuxième tube; blanc contenant 200 μ l de NaCl (0.9%) avec 800 μ l de la solution mitochondriale, le troisième est le tube de mesure portant 800 μ l de la solution mitochondriale additionnée de 100 μ l de l'eau résiduaire de chaque station étudiée.

Après incubation du témoin 10mn à 37 $^{\circ}$ c, nous avons ajouté 100 μ l de solution du fer (50 μ l $FeCl_2$ 1mM/50 μ l de $FeCl_3$ à 3mM), et ce pour induire la peroxydation lipidique à 100%. Après incubation de tous les tubes 30mn à 37 $^{\circ}$ c et centrifugation de 15mn (3000 rpm) à 20 $^{\circ}$ c, 1ml du mélange (TBA1%-NaOH 2N), est ajouté à 1 ml du surnageant. Finalement, le mélange est incubé pendant 30mn à 97 $^{\circ}$ c, refroidit, et la DO est lue à 530nm. Les concentrations du MDA sont déduites à partir d'une gamme étalon préparée dans les mêmes conditions en utilisant le tetraethoxypropane.

VI - Analyse des donnés :

Dans cette étude nous avons eu recours à quelques tests statistiques, ils ont été réalisés grâce à "Excel 2003" (ANOVA, test de Student, corrélations linéaires multiples). Ils permettent de déterminer les eaux et les sédiments significativement pollués, les eaux significativement toxiques, et de décrire des corrélations entre les concentrations en ETM et les paramètres physico-chimiques du milieu.

Résultats et interprétation

I- Compartiment eau :

I.1- pH :

Les valeurs du pH sont représentées dans le tableau 11. Les résultats obtenus dans les différentes stations étudiées n'indiquent pas de différences majeures (fig 10), cependant nous remarquons que le pH le plus élevé est obtenu au niveau de la station 3 en aval de la tannerie. Ces résultats montrent également une variation temporelle remarquable (fig 11). Les eaux de l'Oued Mouttas ont des valeurs comprises entre (8.46 et 7.11) pour les quatre stations étudiées pendant les quatre campagnes de prélèvement.

Tableau 11 : Evolution des valeurs de pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	8.46	8.09	8.18	7.96
02/06/2007	8.09	8.01	8.36	7.82
15/07/2007	7.40	8.14	8.38	7.67
11/09/2007	7.11	7.47	7.58	7.32
Minimum	7.11	7.47	7.58	7.32
Maximum	8.46	8.14	8.38	7.96
Moyenne	7.76	7.92	8.12	7.69
Ecart-type	0.53	0.26	0.32	0.32
Norme	6 - 8.5 (1)		6.5-8.5 (2)	

- (1) Les critères de qualité pour les eaux brutes de la C.E.E. A3 et A.W.W.A (Olive, 2005)
- (2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006)

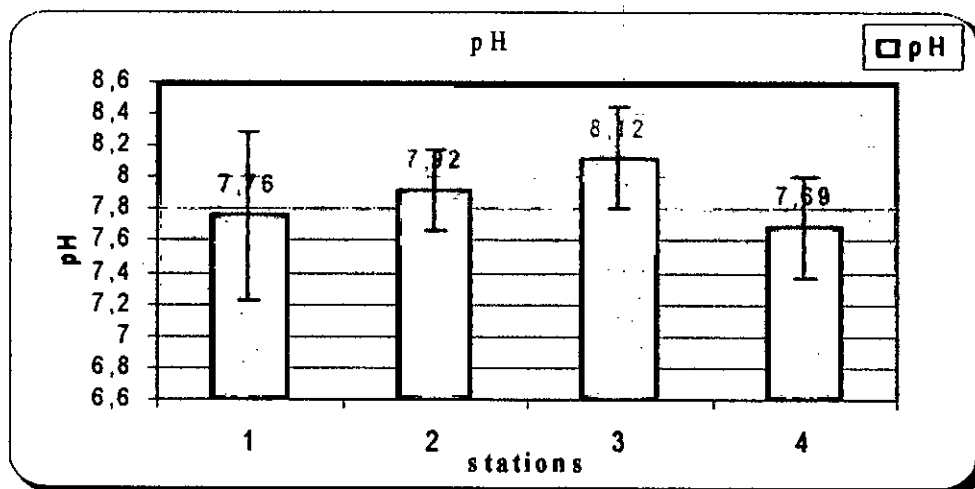


Fig 10 : Les valeurs moyennes de pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

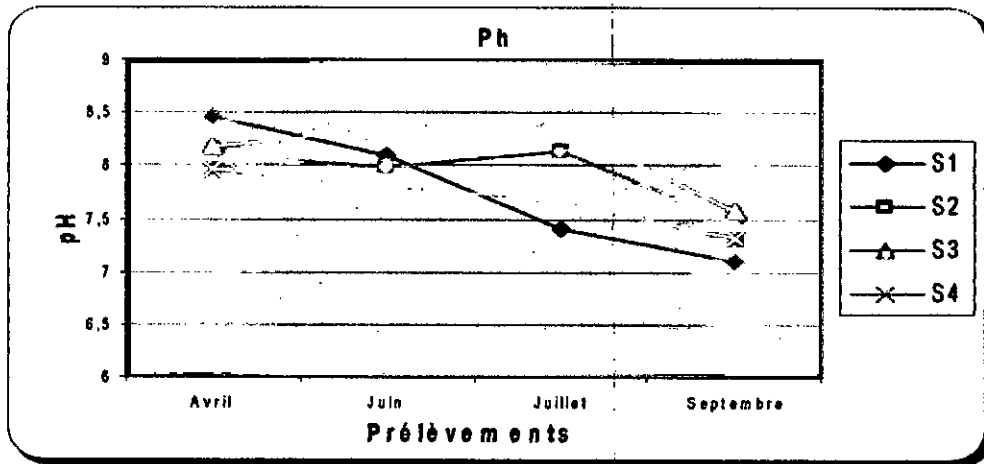


Fig 11 : Variation temporelle du pH de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.2/ Conductivité :

Les résultats de mesure de la conductivité des eaux de l'Oued Mouttas pendant la période de notre étude sont reportés dans le tableau 12

Ces résultats présentent des valeurs plus ou moins hétérogènes dans toutes les stations (fig 12); mais ne présentent pas de variation dans le temps (fig 13). Les valeurs extrêmes sont de ($815 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) à la station 1 en amont de la tannerie, et ($2037 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) à la station 3 juste en aval de la tannerie.

Tableau 12 : Evolution des valeurs de conductivité de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	815	1798	1999	1380
02/06/2007	1090	1865	2037	1399
15/07/2007	994	1515	1945	1430
11/09/2007	1562	1300	1560	1300
Minimum	815	1300	1560	1300
Maximum	1562	1865	2037	1430
Moyenne	1115.25	1619.5	1885.25	1377.25
Ecart-type	276.16	226.45	190.60	48.03
Norme	1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1)			

(1) Les critères de qualité pour les eaux brutes de la C.E.E. A3 et A.W.W.A (Olive, 2005).

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

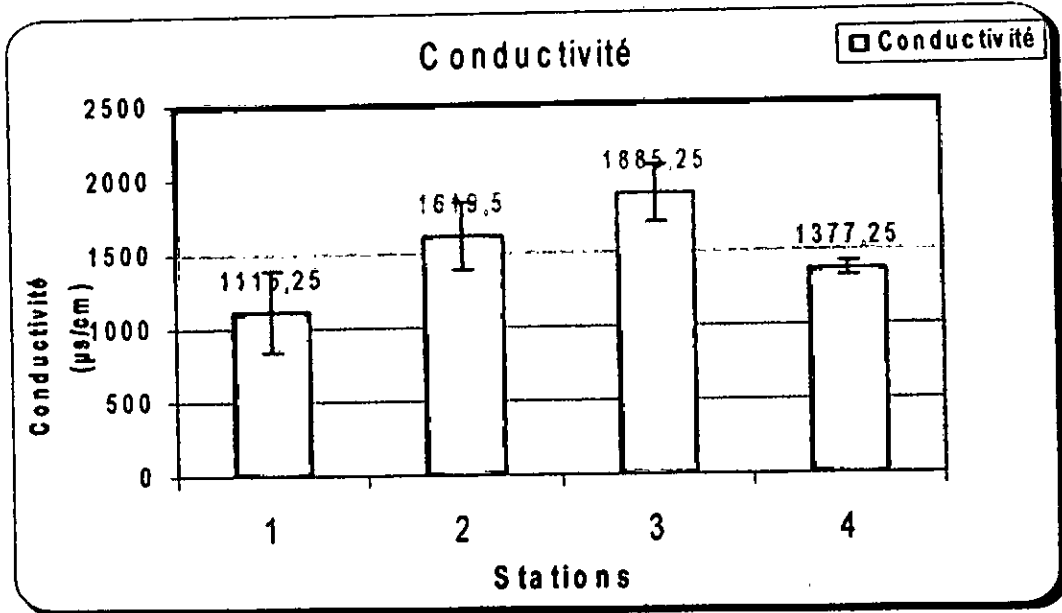


Fig 12 : Les valeurs moyennes de la conductivité de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

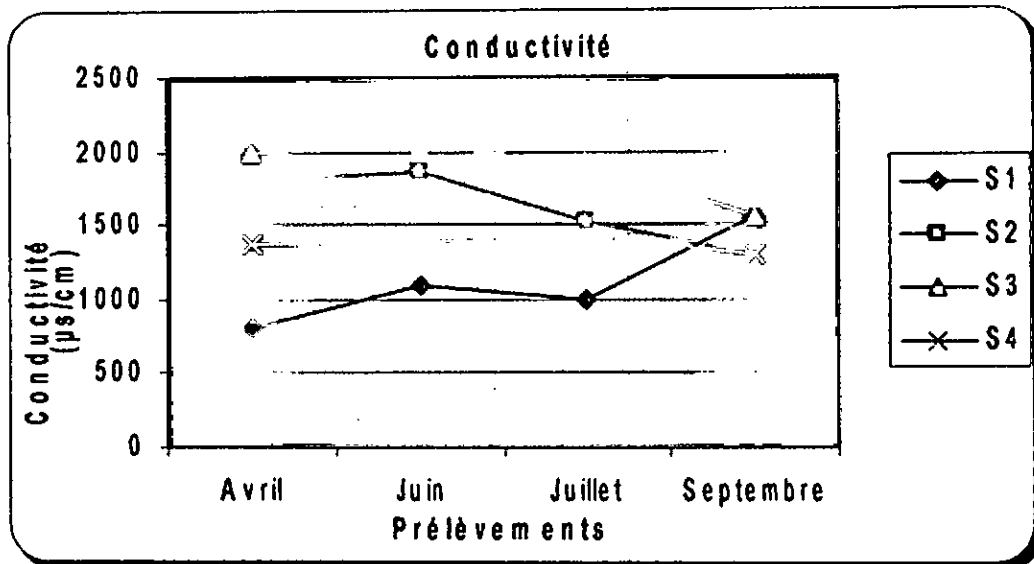


Fig 13 : Variation temporelle de la conductivité de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

L3/ Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) :

Les valeurs du Eh de l'eau de l'Oued Mouttas obtenu dans ce travail sont représentés dans le tableau 13. La variation du potentiel d'oxydoréduction au niveau des quatre ressources en eau est hétérogène d'une station à l'autre (fig 14), et plus ou moins homogène d'un prélèvement à l'autre (fig 15), les eaux de l'Oued Mouttas sont caractérisés par des valeurs moyennes d'Eh élevées en amont de la tannerie. Plus on se dirige vers la partie aval et plus le Eh diminue. Ces eaux présentent des valeurs extrêmes comprises entre (22 mV et 480 mV)

pour la station 3 en aval de la tannerie au mois de Juillet, et la station 1 en amont au mois d'Avril respectivement.

Tableau 13 : Evolution des valeurs du potentiel d'oxydoréduction de l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	480	330	39	45
02/06/2007	212	200	31	35
15/07/2007	238	211	22	37
11/09/2007	344	288	32	38
Minimum	212	200	22	35
Maximum	480	330	39	45
Moyenne	318.5	257.25	31	38.75
Ecart-type	121.86	62.32	6.97	4.34

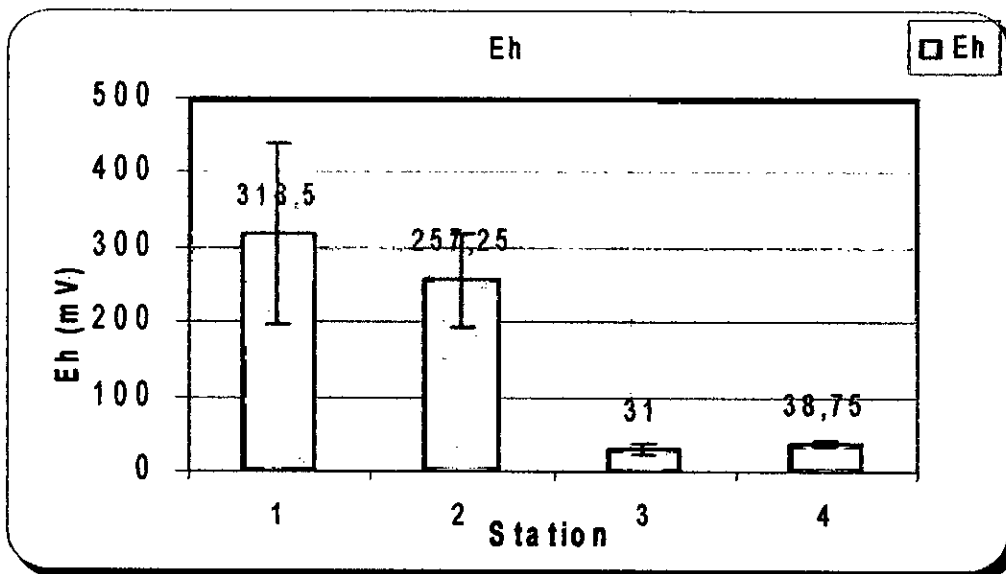


Fig 14 : Les valeurs moyennes de Eh de l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

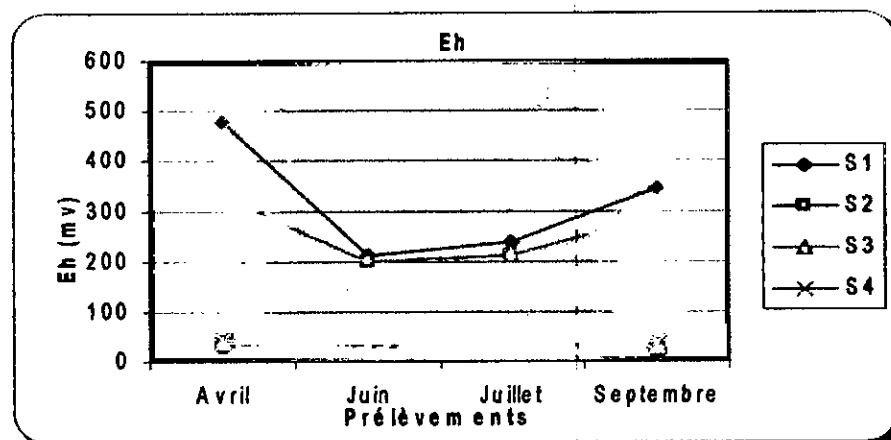


Fig 15 : Variation temporelle du Eh de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.4/ Matières en suspension (MES) :

Les concentrations de MES observées au niveau des eaux de l'Oued Mouttas au cours de notre étude sont présentées dans le tableau 14.

Les teneurs en MES présentent des variations importantes d'une station à l'autre (fig 16) en particulier par rapport à la station de référence "1" en amont de la tannerie, par contre nous remarquons des faibles variations dans le temps (fig 17).

Les teneurs les plus élevées sont observées au niveau des eaux de la station 4 en aval de la tannerie avec une valeur de (570mg/l) au mois de Juin, et les plus faibles au niveau de la station 1 en amont de la tannerie à (20mg/l) au mois d'avril.

Tableau 14 : Evolution des valeurs des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	20	231	300	400
02/06/2007	28	280	340	570
15/07/2007	24	260	316	556
11/09/2007	21	300	390	450
Minimum	20	231	300	400
Maximum	28	300	390	570
Moyenne	23.25	267.75	336.5	494
Ecart-type	3.11	25.49	34.01	71.40
Norme	25 mg/l(1)		35mg/l (2)	

(1) Les critères de qualité pour les eaux brutes de la C.E.E. A3 et A.W.W.A (Olive, 2005).

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

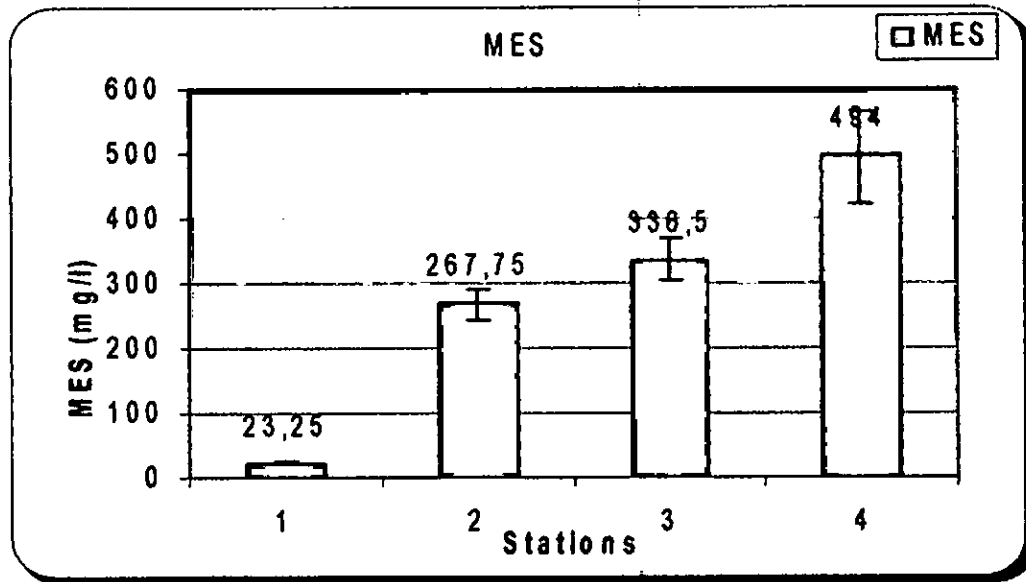


Fig 16 : Les valeurs moyennes des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

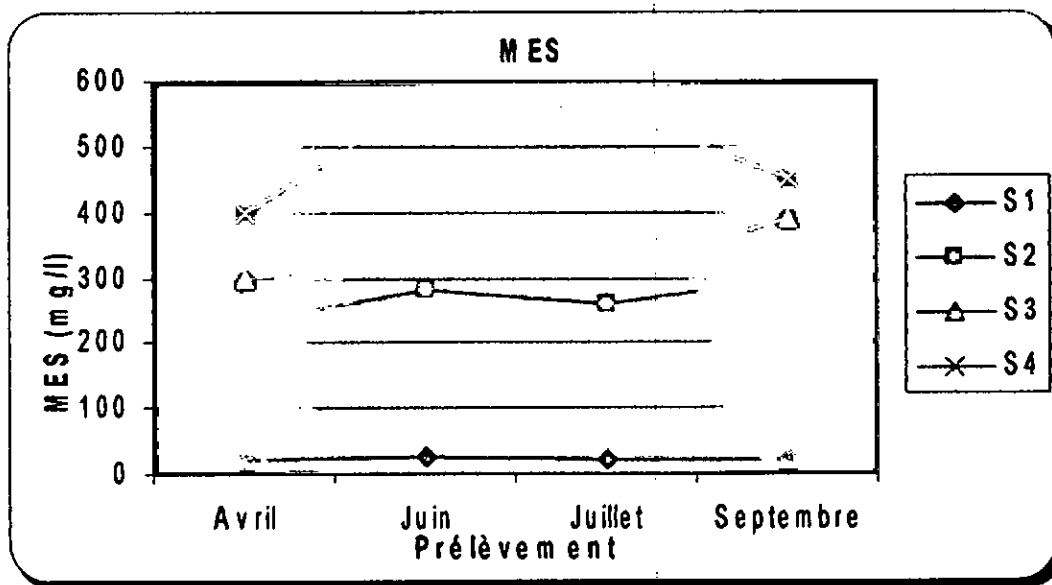


Fig 17 : Variation temporelle des MES de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.5/ Demande chimique en oxygène (D.C.O) :

Les valeurs de la DCO de l'eau de l'Oued Mouttas obtenus dans notre étude sont reportées dans le tableau 15. Ces valeurs présentent des variations irrégulières et importantes d'une station à l'autre (fig 18), mais ne présentent pas de variation dans le temps (fig 19). Elles admettent un maximum de (1242.4 mg/l) à la station 3 juste en aval de la tannerie au mois de septembre, et un minimum de (100mg/l) en amont à la station 1 au mois de Juillet.

Tableau 15 : Evolution des valeurs de la D.C.O de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	125	600.1	1225	390
02/06/2007	140	520	1180	480
15/07/2007	100	591.6	1109	448.8
11/09/2007	110	540.4	1242.4	422
Minimum	100	520	1109	390
Maximum	140	600.1	1242.4	480
Moyenne	118.75	563.025	1189.1	435.2
Ecart-type	17.5	38.96	59.52	38.33
Norme	30 mg/l (1)		120 mg/l (2)	

- (1) Les critères de qualité pour les eaux brutes de la C.E.E. A3 et A.W.W.A (Olive, 2005).
 (2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

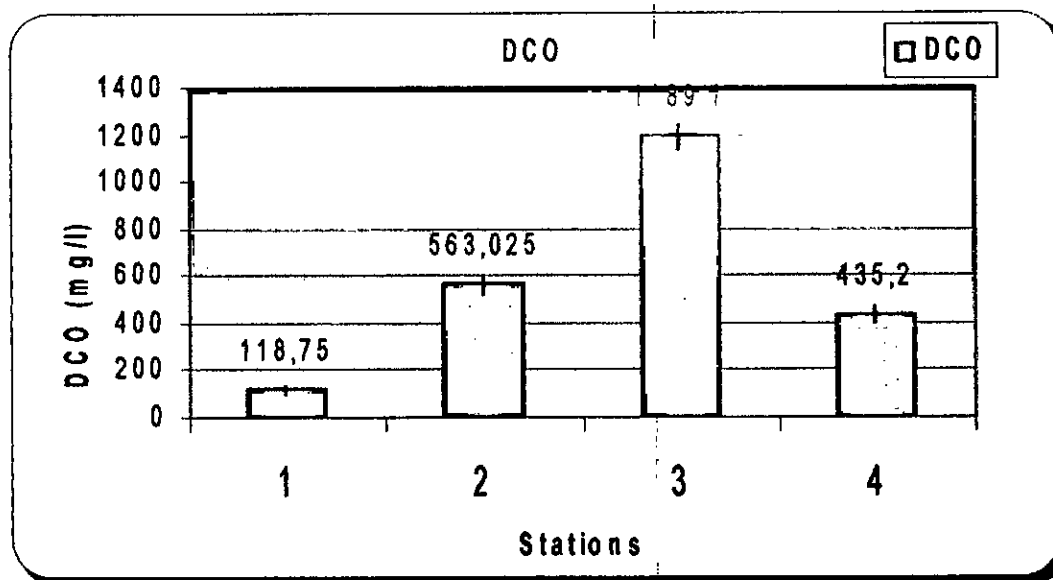


Fig 18 : Les valeurs moyennes de la DCO de l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

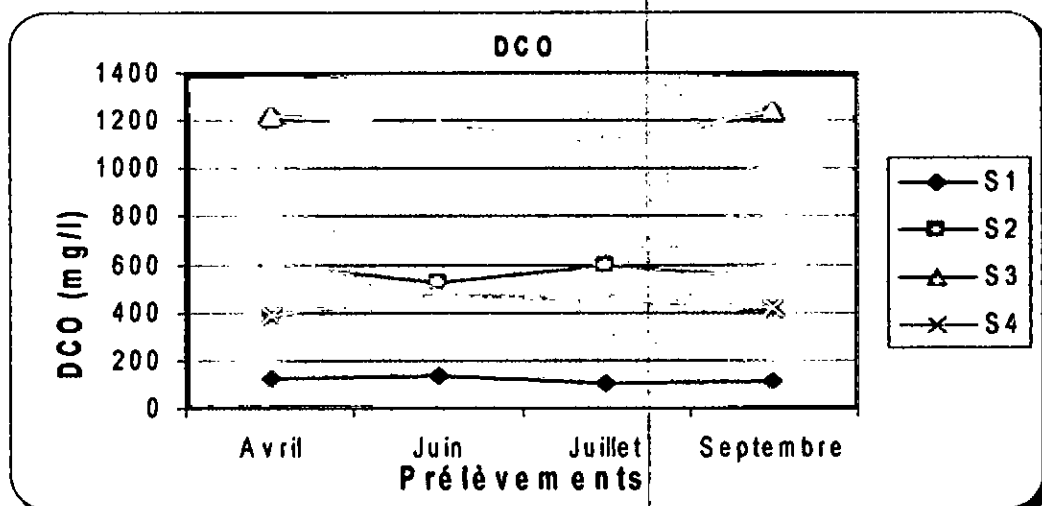


Fig 19 : Variation temporelle de la DCO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

L6/ Demande biologique en oxygène (D.B.O) :

A travers les résultats présentés dans le tableau 16 nous pouvons constater à première vue que les valeurs de la DBO sont pratiquement différentes pour les quatre stations (fig 20), mais présentent de très légères variations dans le temps (fig 21).

Les eaux de l'Oued Mouttas présentent un maximum de (480 mg/l) en aval de la tannerie (station 4) au mois de septembre, et un minimum de (0 mg/l) en amont (station 1) au mois de Juin.

Tableau 16 : Evolution des valeurs de la D.B.O de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	30	140	124	200
02/06/2007	0	220	265	180
15/07/2007	4	230	390	320
11/09/2007	14	340	330	480
Minimum	0	140	124	180
Maximum	30	340	390	480
Moyenne	12	232.5	277.25	295
Ecart-type	12	232.15	277.25	295
Norme	7 mg/l (1)		35mg/l (2)	

(1) Les critères de qualité pour les eaux brutes de la C.E.E. A3 et A.W.W.A (Olive, 2005).

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

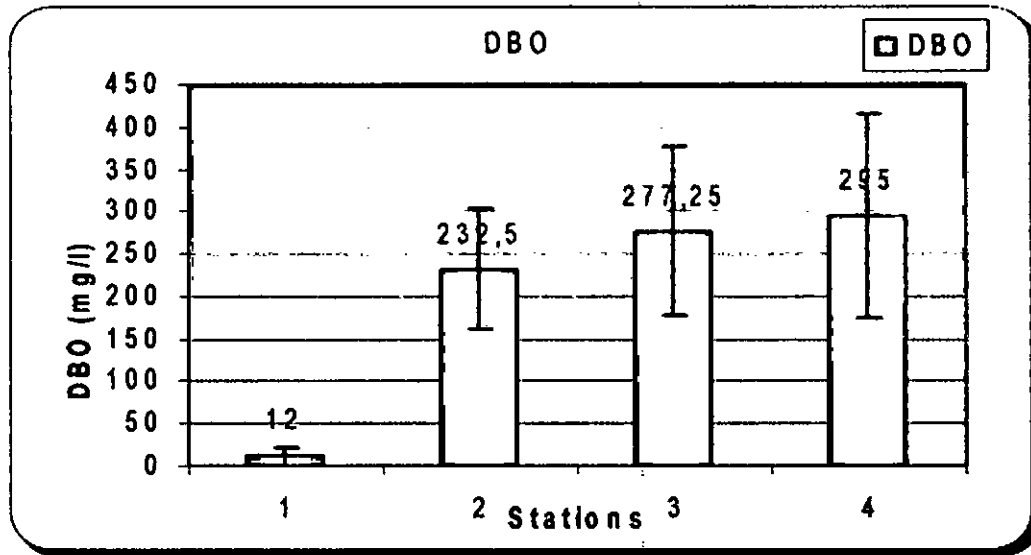


Fig 20 : Les valeurs moyennes de la DBO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

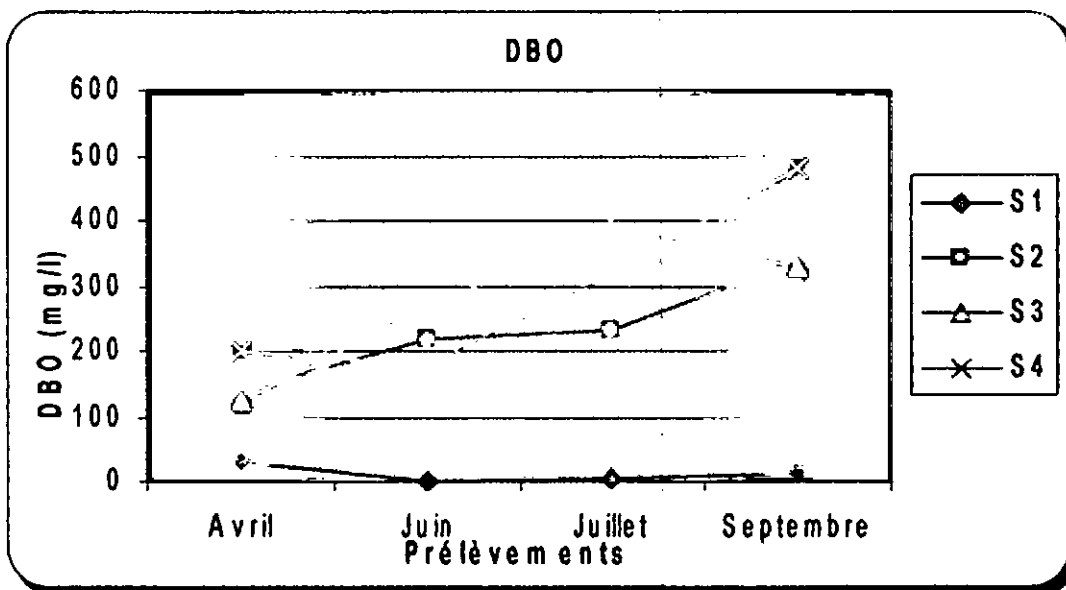


Fig 21 : Variation temporelle de la DBO de l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.7/ Chrome total (Cr) :

Le tableau 17 montre les valeurs de la concentration du Cr en fonction des différentes stations. Les valeurs du Cr ont tendance à augmenter le long de l'oued, la valeur la plus importante a été enregistré dans la station 4 (1.3558 ppm) au mois de Juillet (fig 22). L'étude temporelle montre une légère augmentation au mois de Juin dans la station 2 et 3 par rapport aux autres stations, et une forte augmentation dans la station 4 au mois de Juillet.

Tableau 17 : Evolution des valeurs de concentration du Cr dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0032	0.0064	0.0094	0.0800
02/06/2007	0.0094	0.2024	0.3484	0.1083
15/07/2007	0.0188	0.0659	0.0141	1.3558
11/09/2007	0.0471	0.0188	0.0424	0.0377
Minimum	0.0032	0.0064	0.0094	0.0377
Maximum	0.0471	0.2024	0.3484	1.3558
Moyenne	0.0196	0.0733	0.1035	0.3954
Ecart-type	0.0168	0.0777	0.1419	0.5550
Norme	0.25 mg/l (1)		0.5 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives A1 du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

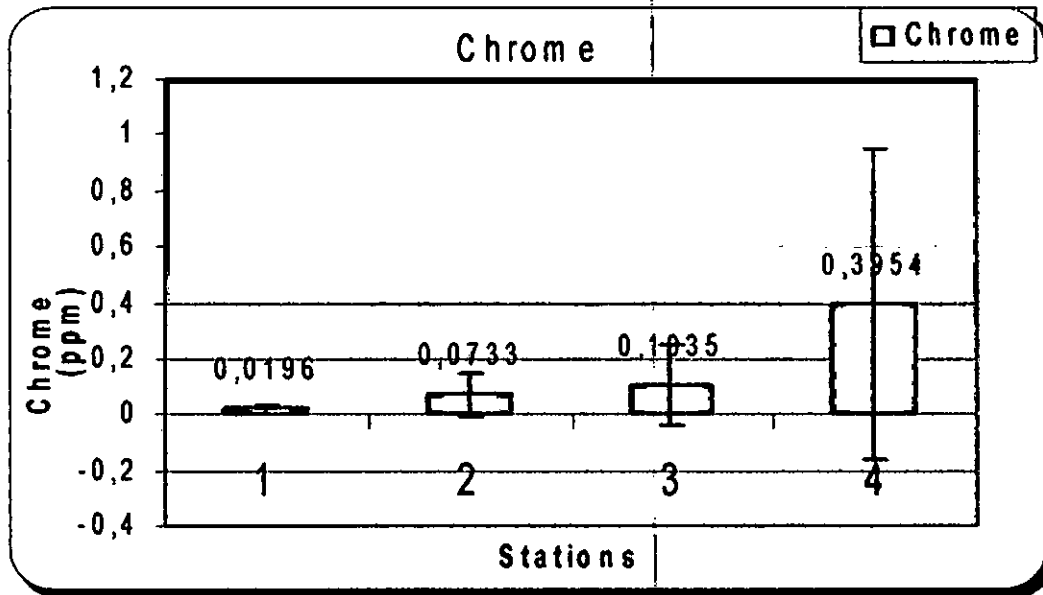


Fig 22 : Les valeurs moyennes de la concentration du chrome dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

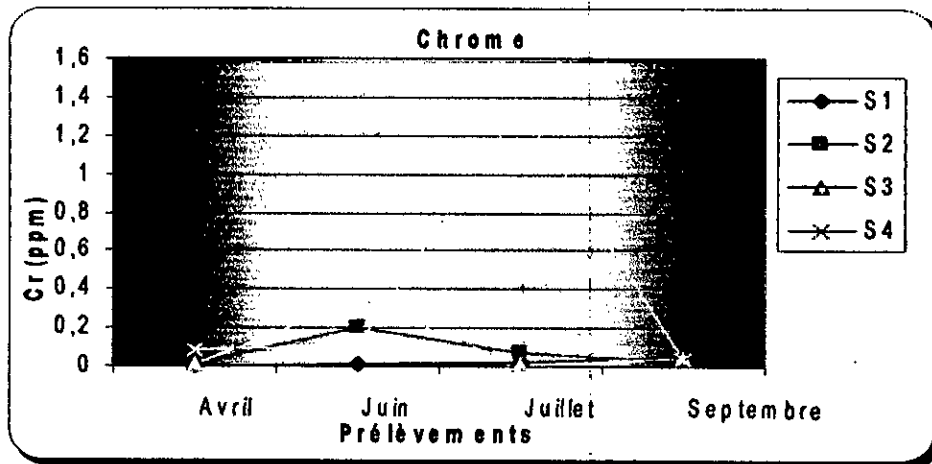


Fig 23 : Variation temporelle des concentrations du Cr dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

L8/ Plomb (Pb) :

Les valeurs moyennes de la concentration en Pb obtenus dans notre étude dans les eaux de l'Oued Mouttas sont portées dans le tableau 18

L'estimation de la teneur en Pb dans l'eau révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre en particulier dans la station "4" (fig 24), et une très légère variation dans le temps (fig 25).

Les teneurs les plus élevées sont observées au niveau des eaux de la station 4 en aval de la tannerie au mois d'Avril avec une valeur de (0.2510ppm), et les plus faibles au niveau de la station 1 en amont à (0.0268ppm) au mois de Juillet.

Tableau 18 : Evolution des valeurs de concentration du Pb dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0448	0.0604	0.0807	0.2510
02/06/2007	0.0356	0.0600	0.1002	0.1058
15/07/2007	0.0268	0.0536	0.0905	0.1251
11/09/2007	0.0415	0.0536	0.0899	0.0983
Minimum	0.0268	0.0536	0.0807	0.0983
Maximum	0.0448	0.0604	0.1002	0.2510
Moyenne	0.0371	0.0569	0.0903	0.1450
Ecart-type	0.0068	0.0033	0.0328	0.0619
Norme	0.25 mg/l (1)		0.5 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives A1 du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

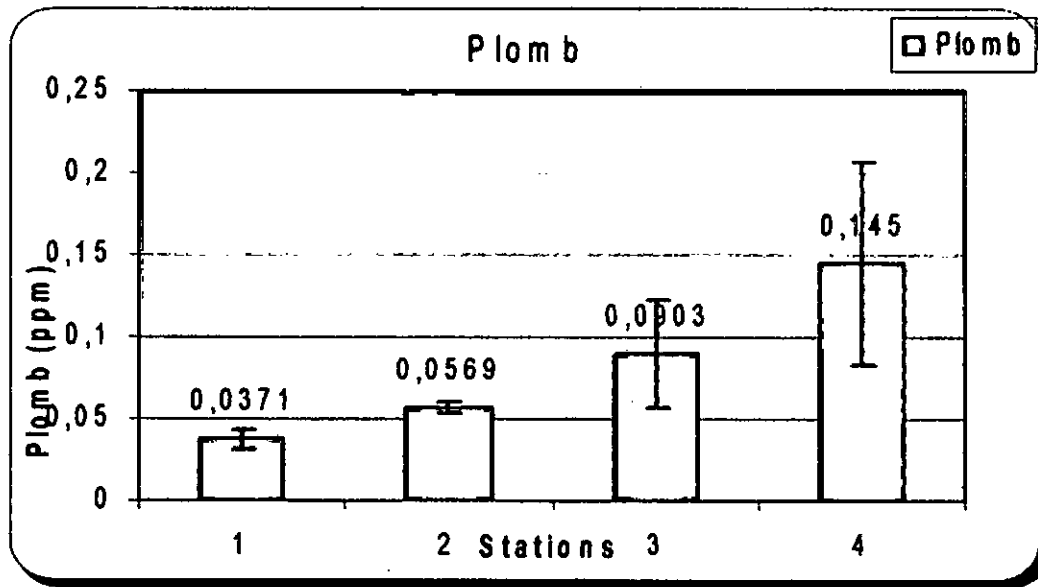


Fig 24 : Les valeurs moyennes de la concentration du plomb dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

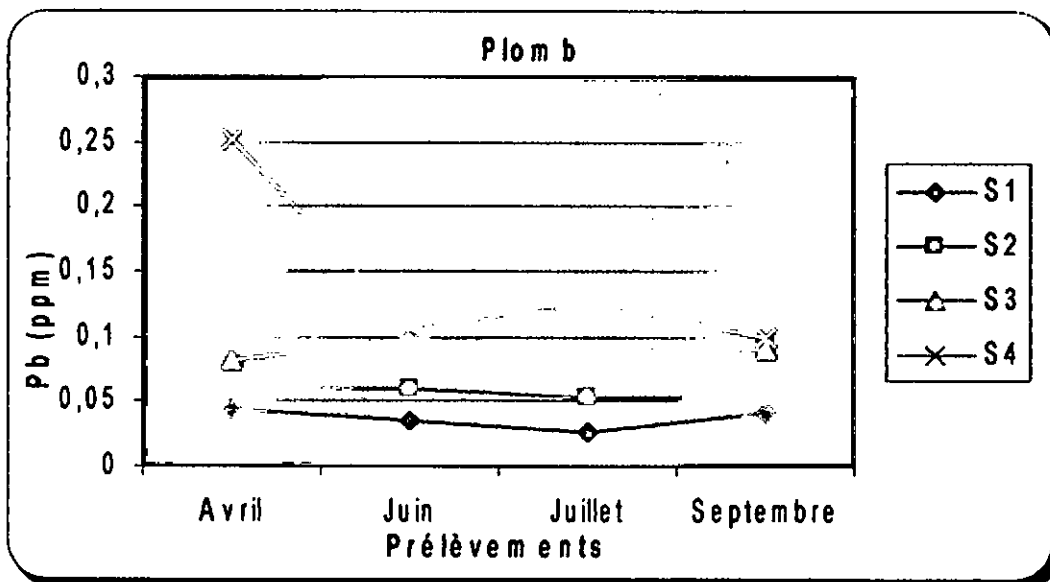


Fig 25 : Variation temporelle des concentrations du Pb dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.9/ Cadmium (Cd) :

Les résultats de dosage de Cd des eaux de l'Oued Mouttas réalisé dans notre étude sont reportés dans le tableau 19. Ces résultats présentent des valeurs plus ou moins homogènes d'une station à l'autre (fig 26) et d'un prélèvement à l'autre (fig 27), cependant nous remarquons une valeur moyenne importantes juste en aval de la tannerie à la station "3" Ces valeurs admettent un maximum de (0.0716ppm) à la station 4 en aval de la tannerie au mois de Juin, et un minimum de (0.0065ppm) à la station 2 en amont au mois de Juillet.

Tableau 19 : Evolution des valeurs de concentration du Cd dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0107	0.0104	0.0230	0.0276
02/06/2007	0.0089	0.0586	0.0602	0.0716
15/07/2007	0.0130	0.0065	0.0691	0.0195
11/09/2007	0.0114	0.0146	0.0570	0.0330
Minimum	0.0089	0.0065	0.0230	0.0195
Maximum	0.0130	0.0586	0.0691	0.0716
Moyenne	0.0110	0.0225	0.0523	0.0379
Ecart-type	0.0014	0.0210	0.0175	0.0231
Norme	0.025 mg/l (1)		0.2 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives AI du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

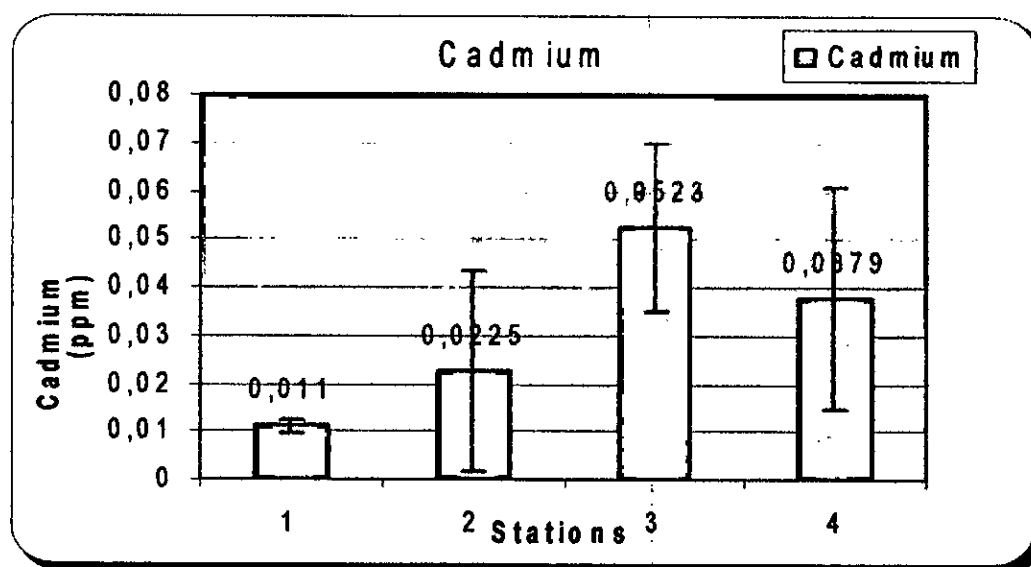


Fig 26 : Les valeurs moyennes de la concentration du cadmium dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

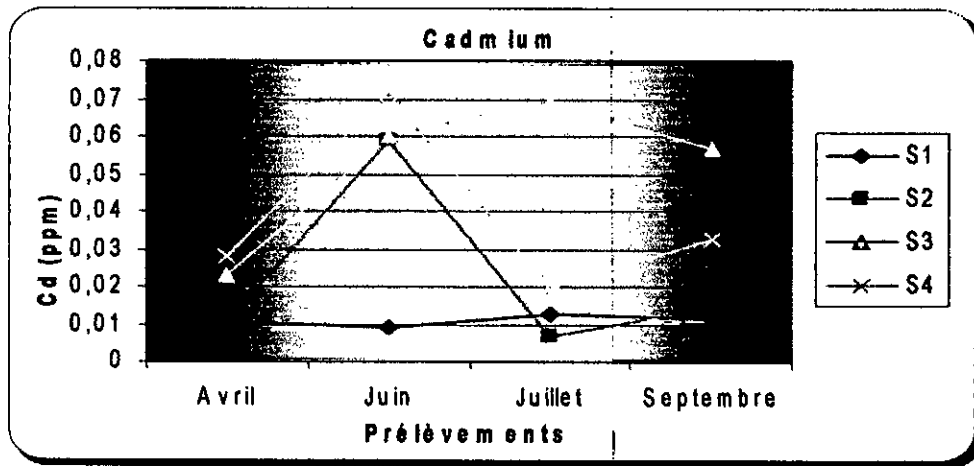


Fig 27 : Variation temporelle des concentrations du Cd dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.10/ Manganèse (Mn) :

Les résultats de dosage du Mn dans les eaux de l'Oued Mouttas sont regroupés dans le tableau 20

La variation de la teneur en Mn au niveau des quatre ressources en eau est plus ou moins homogène d'une station à l'autre (fig 28) et d'un prélèvement à l'autre (fig 29), sauf dans la station "1" qui présente une augmentation remarquable par rapport aux autres stations. Les eaux de l'Oued Mouttas présentent des valeurs comprises entre (0.0930 ppm et 3.0413 ppm) pour la stations "1" en amont de la tannerie, au mois d'Avril et de septembre respectivement.

Tableau 20 : Evolution des valeurs de concentration du Mn dans l'eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0930	0.6301	0.5817	0.4706
02/06/2007	0.6962	0.8369	0.7416	0.5545
15/07/2007	1.6578	0.4332	0.4944	0.4933
11/09/2007	3.0413	0.6282	0.5239	0.2994
Minimum	0.0930	0.4332	0.4944	0.2994
Maximum	3.0413	0.8369	0.7416	0.5545
Moyenne	1.3720	0.6321	0.5854	0.4544
Ecart-type	1.1136	0.1427	0.0954	0.0946
Norme	0.25 mg/l (1)		1 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives A1 du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

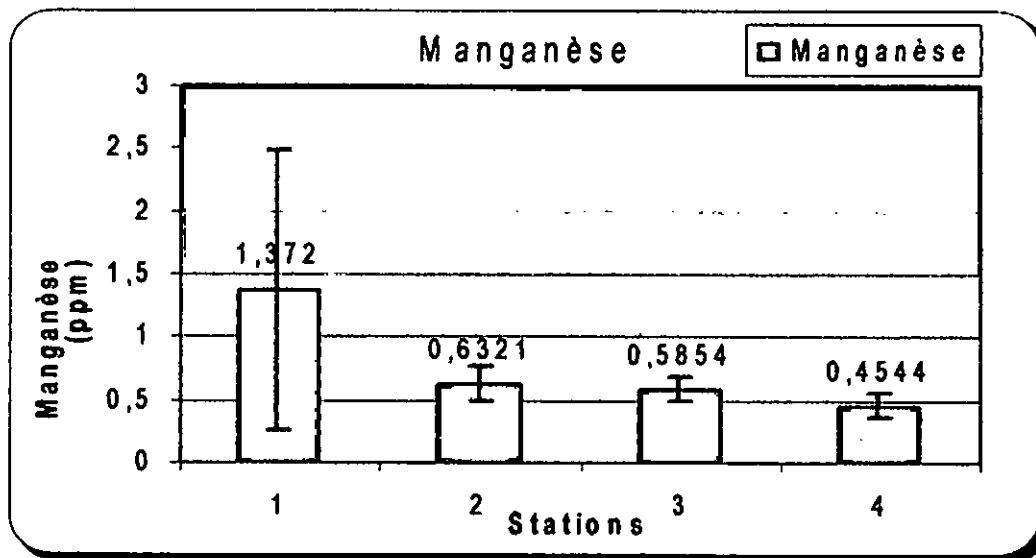


Fig 28 : Les valeurs moyennes de la concentration du manganèse dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

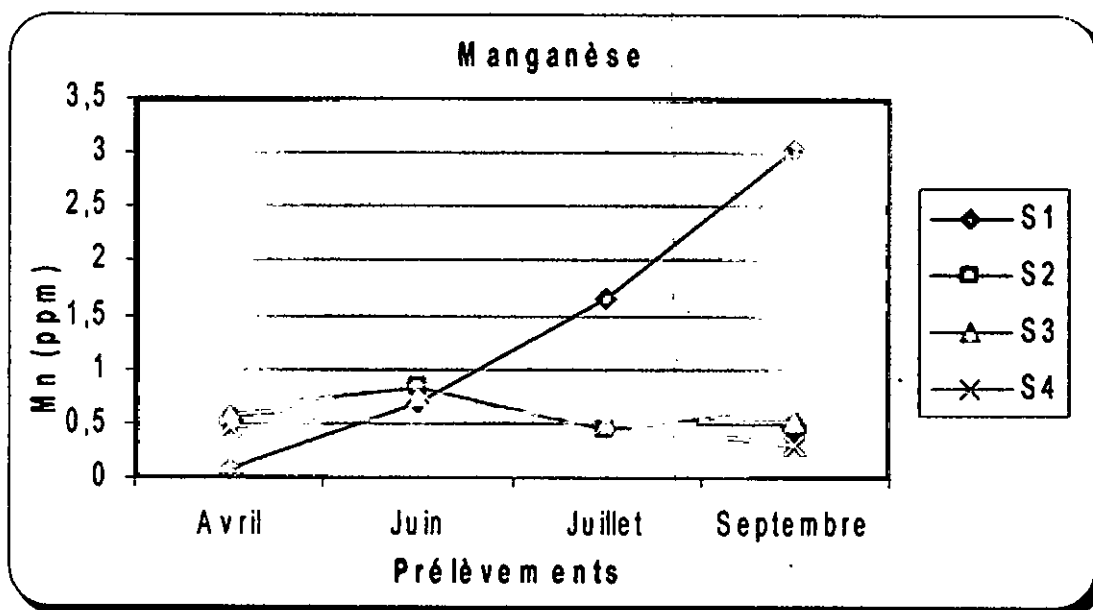


Fig 29 : Variation temporelle des concentrations du Mn dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.11/ Zinc (Zn) :

Les valeurs du Zn de l'eau de l'Oued Mouttas obtenus dans notre étude sont représentées dans le tableau 21

L'estimation de la teneur en Zn dans l'eau révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre en particulier dans la station "4" (fig 30), Par contre la variation temporelle est très faible (fig 31).

Les teneurs les plus élevées sont observées en aval de la tannerie au niveau des eaux de la station 4 avec une valeur de (0.8665ppm) au mois de septembre, et les plus faibles en amont au niveau de la station 1 à (0.0604ppm) au mois de Juillet.

Tableau 21 : Evolution des valeurs de concentration du Zn dans l' eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).

campagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0669	0.3651	0.4504	0.4129
02/06/2007	0.0824	0.1697	0.1175	0.5206
15/07/2007	0.0604	0.3345	0.3068	0.3631
11/09/2007	0.0653	0.3843	0.4488	0.8665
Minimum	0.0604	0.1697	0.1175	0.3631
Maximum	0.0824	0.3843	0.4504	0.8665
Moyenne	0.0687	0.3134	0.3308	0.5407
Ecart-type	0.0082	0.0848	0.1362	0.1964
Norme	15 mg/l (1)		3 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives A1 du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

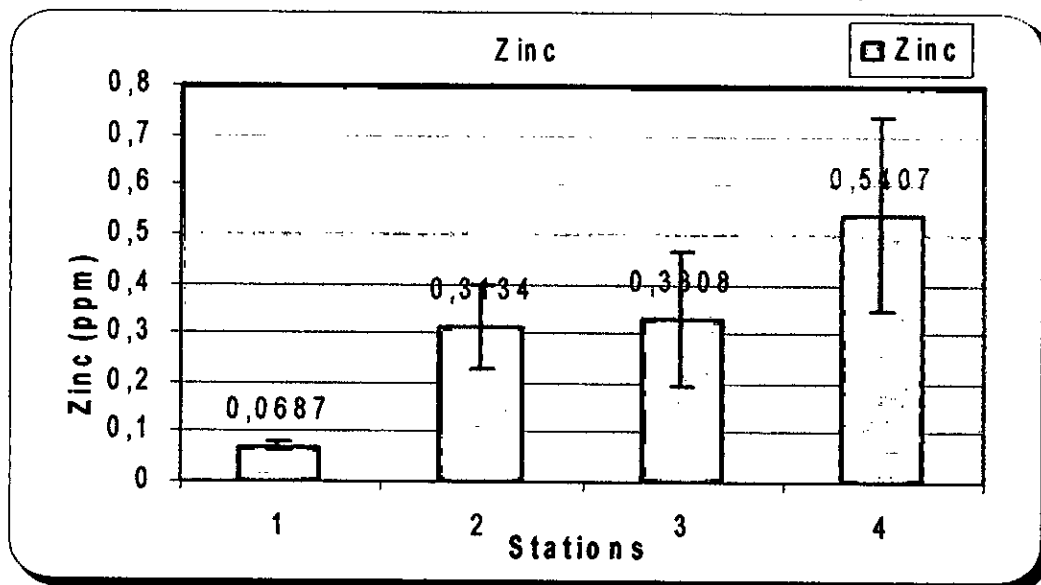


Fig 30 : Les valeurs moyennes de la concentration du zinc dans l' eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

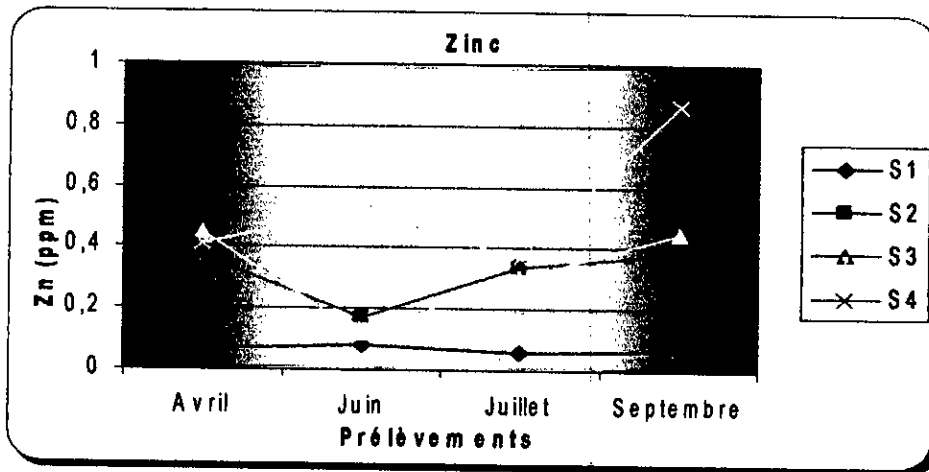


Fig 31 : Variation temporelle des concentrations du Zn dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

I.12/ Cuivre (Cu) :

A travers les résultats présentés sur le tableau 22 nous pouvons constater à première vue que les valeurs de Cu sont pratiquement homogènes pour les quatre stations (fig 32), cependant nous remarquons une augmentation importante à la station "2", Ces valeurs présentent une variabilité importante dans le temps (fig 33).

La valeur la plus élevée est relevée en amont de la tannerie à la station 2 (0.0638 ppm) au mois de septembre, la plus faibles est observée en aval à la station 3 (0.0098 ppm) au mois de Juin.

Tableau 22 : Evolution des valeurs de concentration du Cu dans l'eau des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.0098	0.0345	0.0118	0.0147
02/06/2007	0.0069	0.0255	0.0098	0.0196
15/07/2007	0.0216	0.0511	0.0432	0.0471
11/09/2007	0.0363	0.0638	0.0334	0.0432
Minimum	0.0118	0.0255	0.0098	0.0147
Maximum	0.0363	0.0638	0.0432	0.0471
Moyenne	0.0186	0.0437	0.0245	0.0311
Ecart-type	0.0115	0.0147	0.0141	0.0141
Norme	0.25 mg/l (1)		0.5 mg/l (2)	

(1) valeurs guides des eaux superficielles correspondent aux valeurs impératives A1 du décret du 3 janvier 1989 in Gestion des sites potentiellement pollués - version 1 BRGM Edition - juin 1997 (Debièche, 2002)

(2) Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du décret exécutif N° 06-141 du 19 Avril 2006 (Journal officiel de la république Algérienne N° 26, 2006).

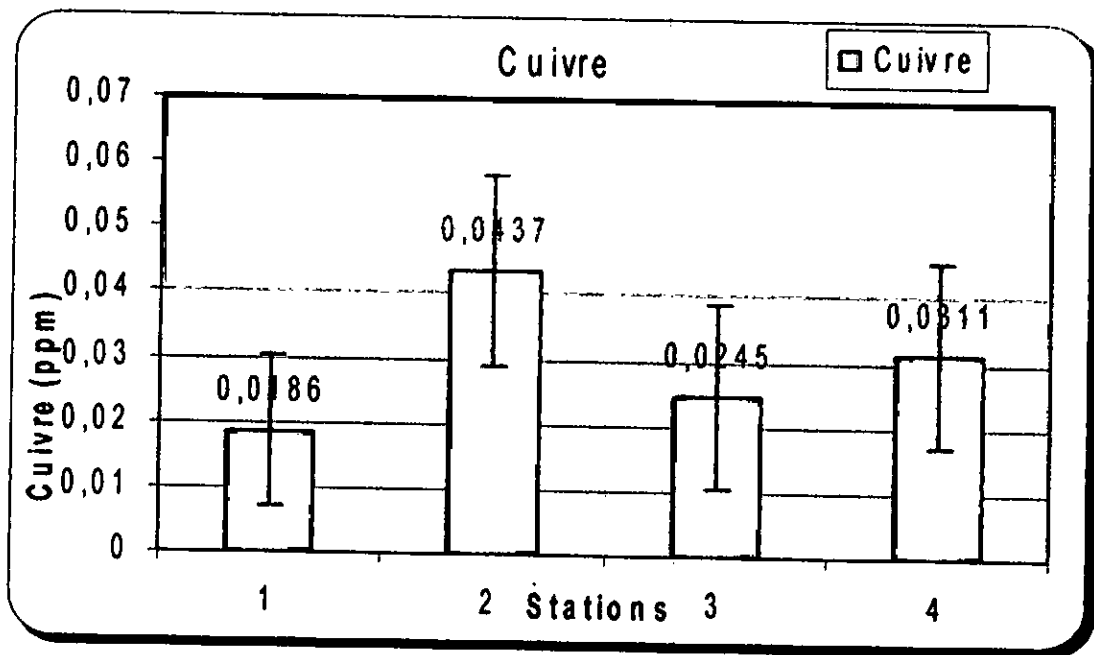


Fig 32 : Les valeurs moyennes de la concentration du cuivre dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

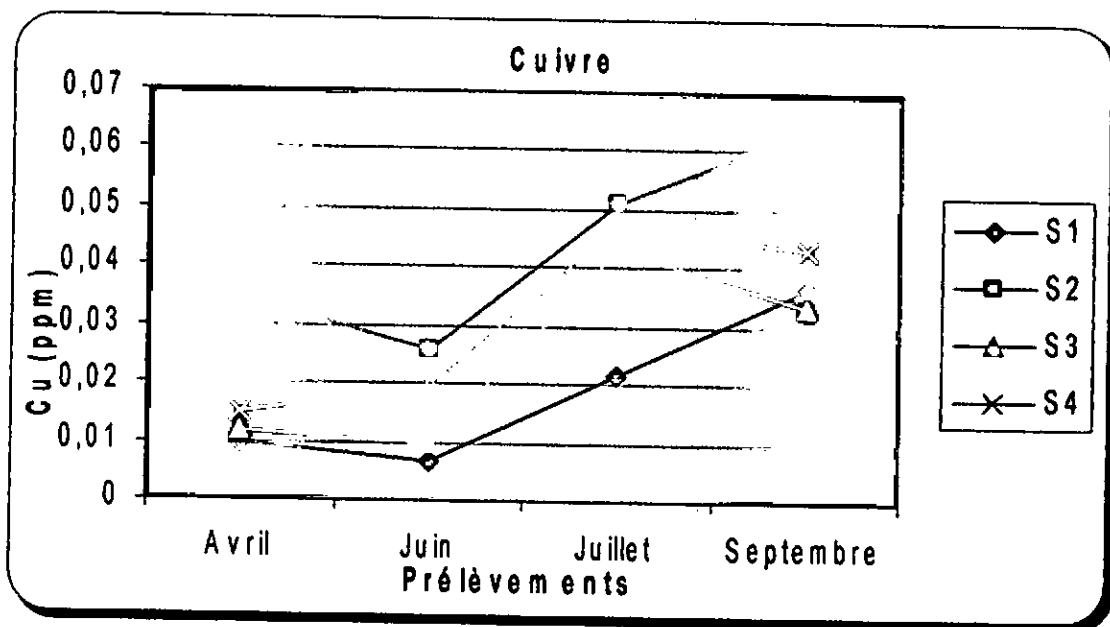


Fig 33 : Variation temporelle des concentrations du Cu dans l'eau des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II/ Compartiment sédiments :

II.1/ pH :

Les valeurs du pH des sédiments de l'Oued Mouttas obtenues au cours de notre étude sont représentés dans le tableau 23

L'estimation du pH dans les sédiments révèle l'existence d'une homogénéité d'une station à l'autre, sauf à la station "1" qui nous montre une valeur élevée (fig 34). Cependant nous constatons une variation importante dans le temps (fig 35).

Les teneurs les plus élevées sont observées en amont au niveau de la station 1 avec une valeur de (8.84) au mois d'Avril, et les plus faibles en aval au niveau de la station 3 à (7.34) au mois de septembre.

Tableau 23 : Evolution des valeurs du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	8.84	7.80	8.51	8.44
02/06/2007	8.02	7.53	7.78	7.84
15/07/2007	8.00	7.55	7.47	7.35
11/09/2007	7.95	7.83	7.34	7.55
Minimum	7.95	7.53	7.34	7.35
Maximum	8.84	7.83	8.51	8.44
Moyenne	8.20	7.67	7.77	7.79
Ecart-type	0.36	0.13	0.45	0.41

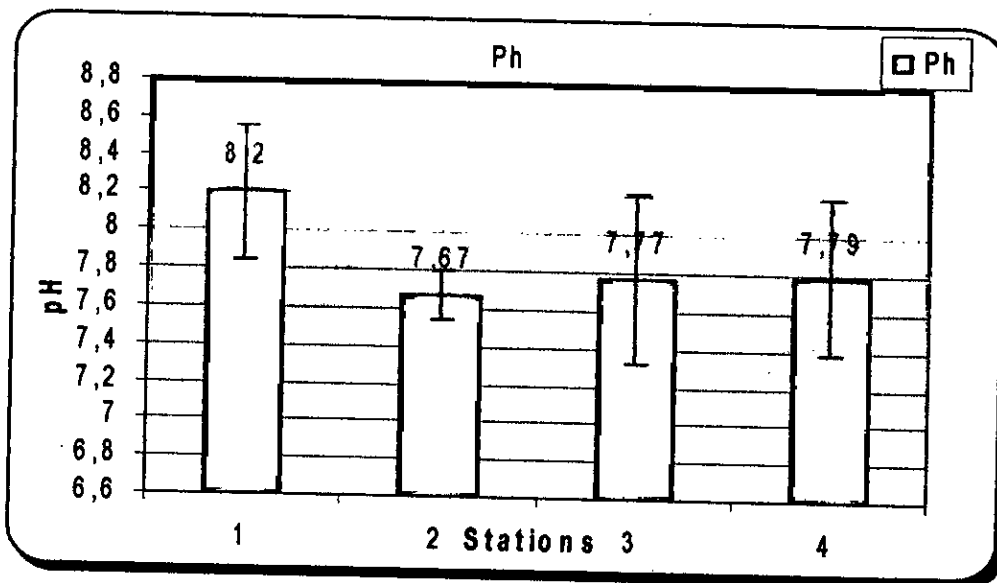


Fig 34 : Les valeurs moyennes du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

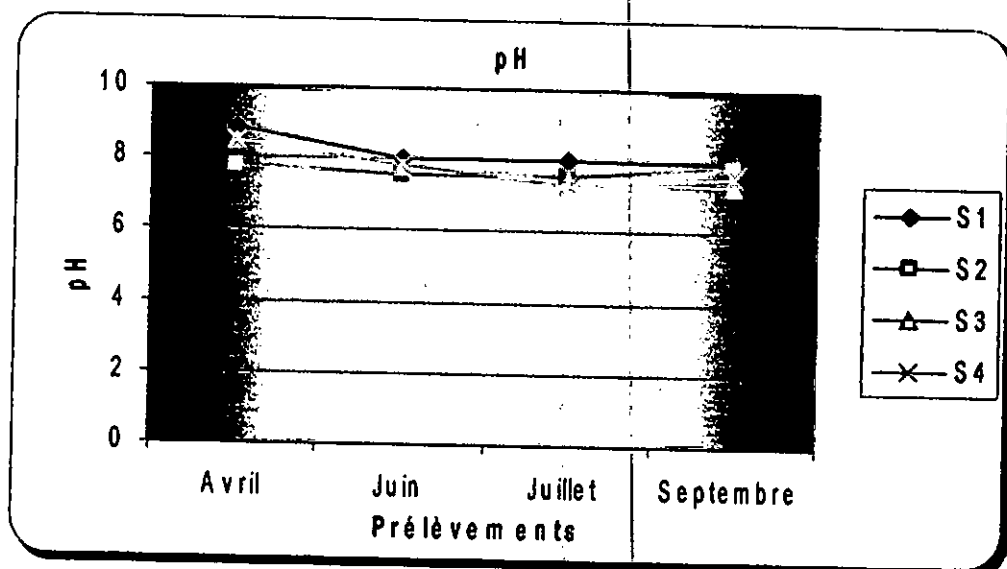


Fig 35 : Variation temporelle du pH des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.2/ Conductivité :

A travers les résultats présentés sur le tableau 24 nous pouvons constater à première vue que les valeurs de la conductivité sont pratiquement hétérogènes pour les quatre stations, en particulier dans la station 4 qui montre la valeur moyenne la plus élevée (fig 36). Nous constatons également que la variation temporelle est très faible (fig 37).

La valeur la plus élevée est relevée en aval de la tannerie à la station 3 (1757 $\mu\text{s}/\text{cm}$) au mois de Juillet, la plus faibles est observée en amont à la station 1 (267 $\mu\text{s}/\text{cm}$) au mois d'Avril.

Tableau 24 : Evolution des valeurs de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	267	540	1447	704
02/06/2007	345	785	1385	358
15/07/2007	362	1039	1757	591
11/09/2007	280	465	1703	391
Minimum	267	465	1385	358
Maximum	362	1039	1757	704
Moyenne	313.5	707.25	1573	511
Ecart-type	40.70	225.14	160.06	142.70

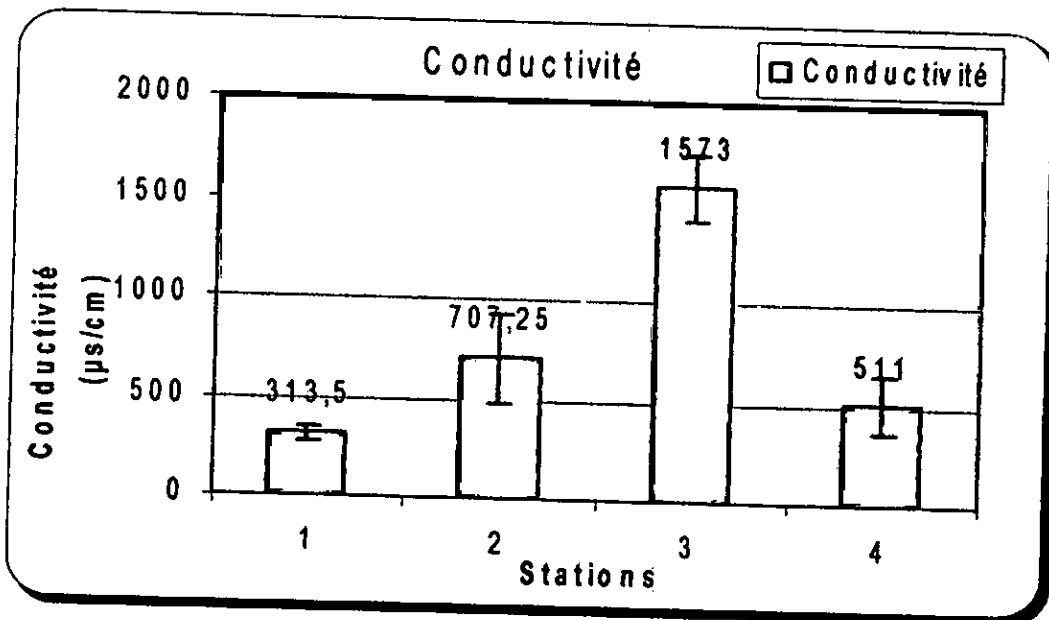


Fig 36 : Les valeurs moyennes de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

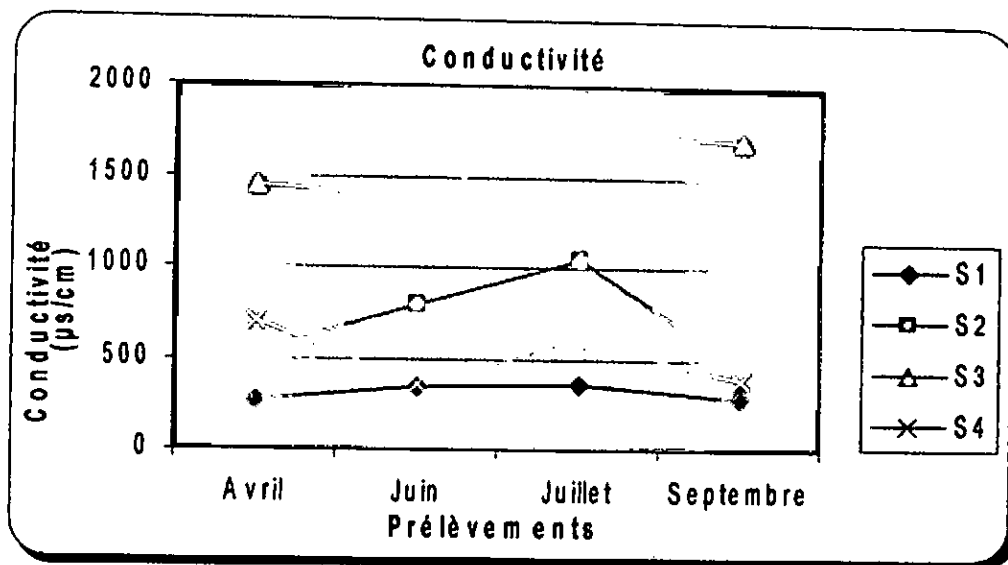


Fig 37 : Variation temporelle de la conductivité des sédiments des quatre stations étudiées (Avril- septembre 2007).

II.4/ Calcaire totale :

Les valeurs moyennes du calcaire total mesurés dans notre travail dans les sédiments de l'Oued Mouttas sont portées dans le tableau 25

L'estimation de la teneur en CaCO_3 dans les sédiments révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre en particulier la station 4 (fig 38), et très faible pendant les quatre campagnes de prélèvement (fig 39).

Les teneurs les plus élevées sont observées au niveau des sédiments de la station 4 avec une valeur de (34.14%) au mois d'Avril, et les plus faibles au niveau de la station 1 à (1.33%) au mois de septembre.

Tableau 25 : Evolution des valeurs du calcaire totale dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	3.29	5.28	6.82	34.14
02/06/2007	4.13	6.03	6.20	16.20
15/07/2007	3.47	7.82	5.65	24.34
11/09/2007	1.33	4.5	4.66	19.33
Minimum	1.33	4.5	4.66	19.33
Maximum	4.13	7.82	6.82	34.14
Moyenne	3.05	5.90	5.83	23.50
Ecart-type	1.04	1.22	0.79	6.79

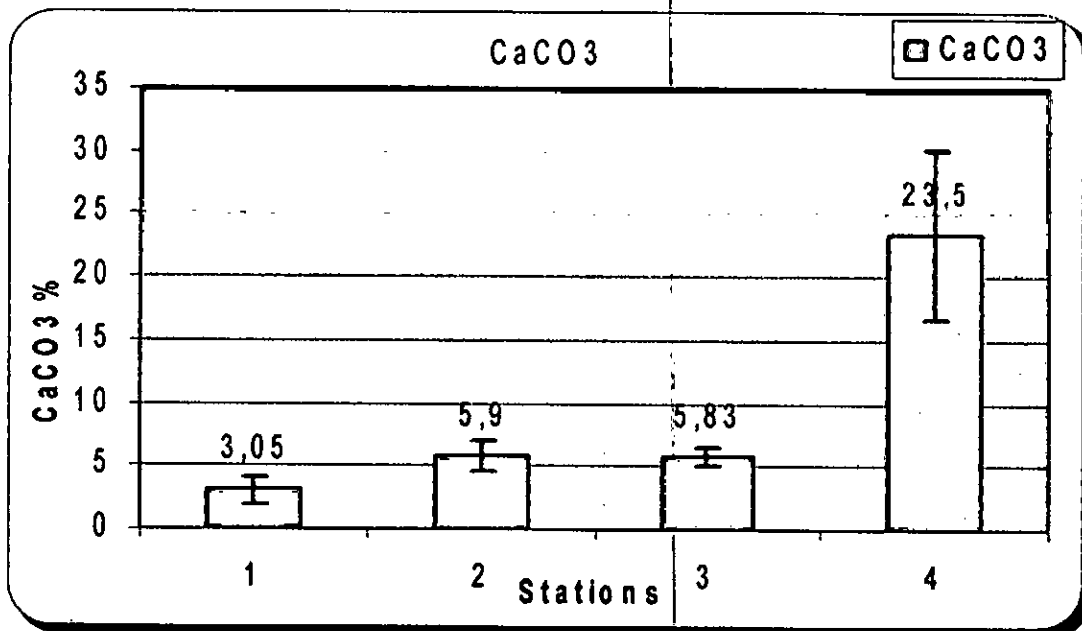


Fig 38 : Les valeurs moyennes du calcaire total des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

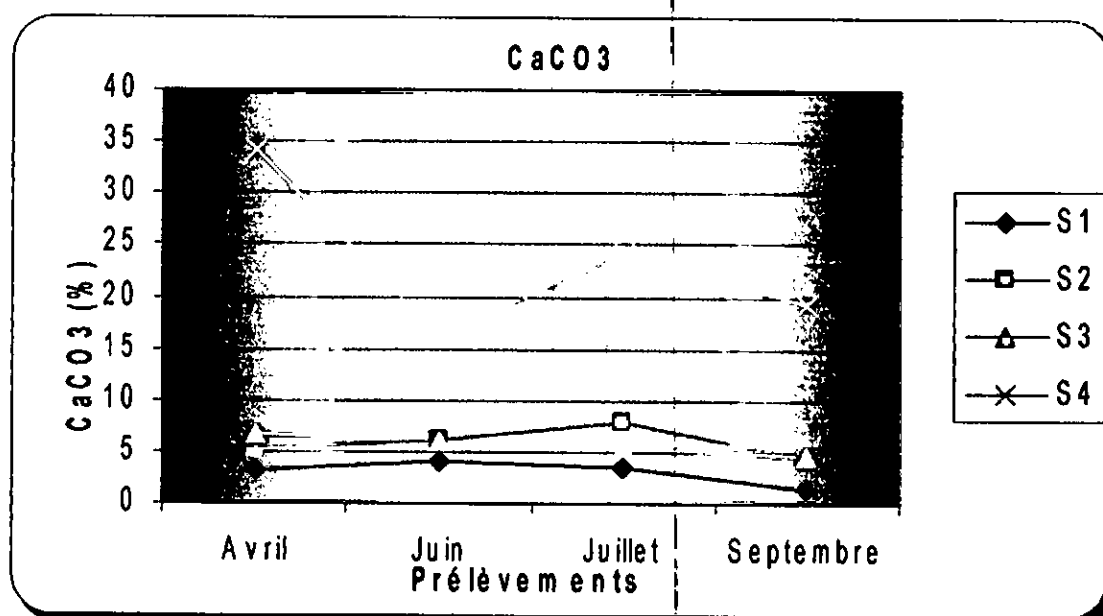


Fig 39 : Variation temporelle du calcaire total des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.5/ Matière organique :

Nos résultats de l'estimation de la teneur en matière organique des sédiments de l'Oued Mouttas sont regroupés dans le tableau 26. L'estimation de la teneur en M.O au niveau des quatre stations, révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre (fig 40), et très légère dans le temps (fig 41). Les sédiments de l'Oued Mouttas présentent des valeurs comprises entre (0.11 % et 4.16 %) pour la stations 4 au mois d'Avril et la station 3 au mois de Juin respectivement.

Tableau 26 : Evolution des valeurs de la matière organique dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.98	2.06	3.45	0.11
02/06/2007	1.13	2.12	4.16	0.28
15/07/2007	1.01	1.98	4.10	0.82
11/09/2007	0.8	1.94	3.18	0.21
Minimum	0.8	1.94	3.18	0.11
Maximum	1.13	2.12	4.16	0.82
Moyenne	0.98	2.02	3.72	0.35
Ecart-type	0.11	0.06	0.41	0.27

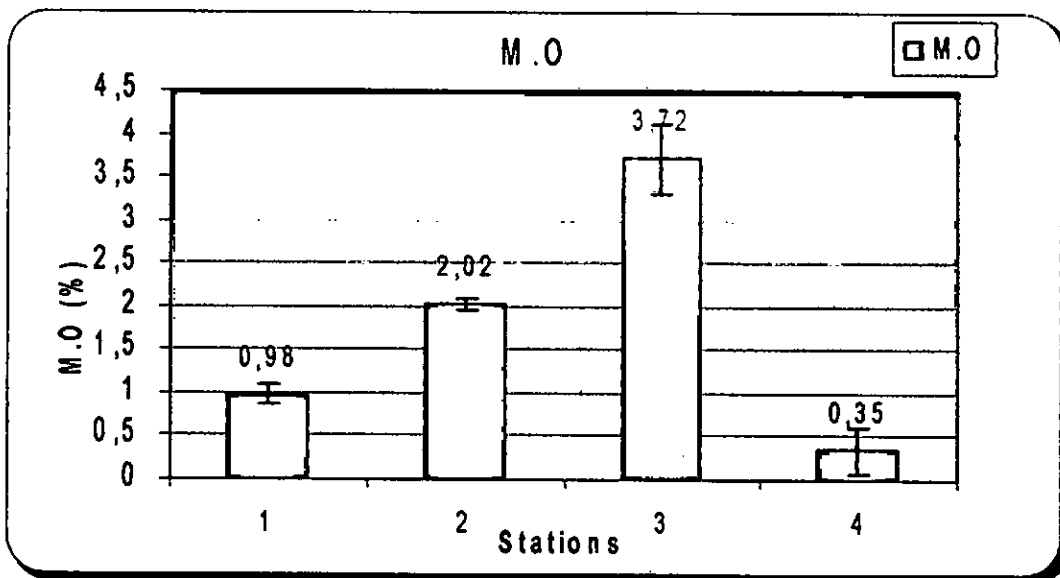


Fig 40 : Les valeurs moyennes de la matière organique des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

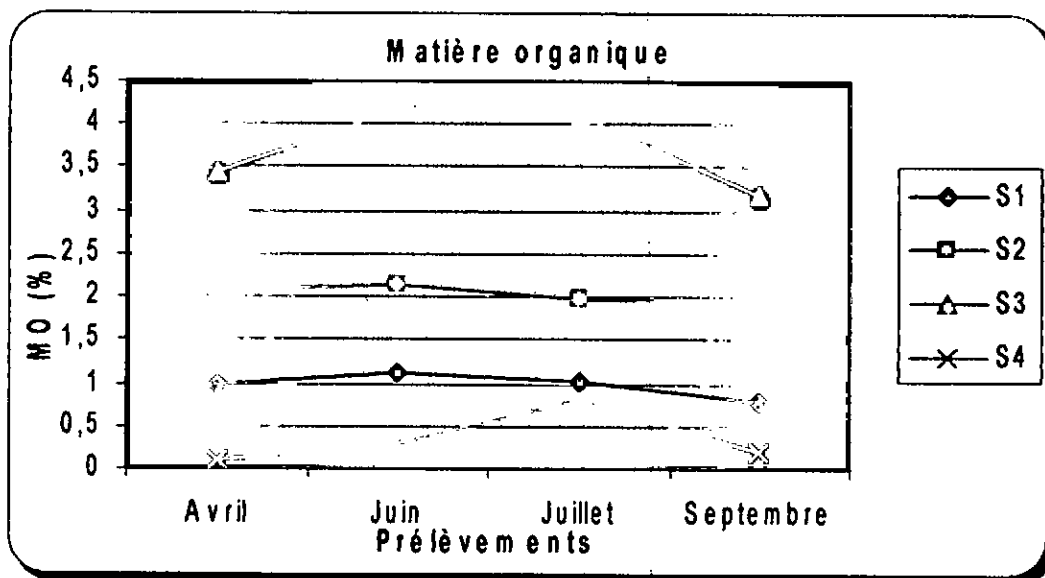


Fig 41 : Variation temporelle de la teneur en MO des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.6/ Capacité d'échange cationique :

Les valeurs de la CEC des sédiments de l'Oued Mouttas mesurées dans notre étude sont portées dans le tableau 27

L'estimation de la valeur de la CEC révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre (fig 42), mais très faible dans le temps (fig 43).

Les teneurs les plus élevées sont observées en aval de la tannerie au niveau des sédiments de la station 3 avec une valeur de (30 meq/100g) au mois de Juillet, et les plus faibles en amont au niveau de la station 1 à (14 meq/100g) au mois d'Avril.

Tableau 27 : Evolution des valeurs de la Capacité d'échange cationique des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	14	20	20	17
02/06/2007	17.2	19	23.5	21.7
15/07/2007	15	25	30	20
11/09/2007	14.5	22	28	19
Minimum	14	19	20	17
Maximum	17.2	25	30	21.7
Moyenne	15.17	21.5	25.37	19.42
Ecart-type	1.22	2.29	3.89	1.70

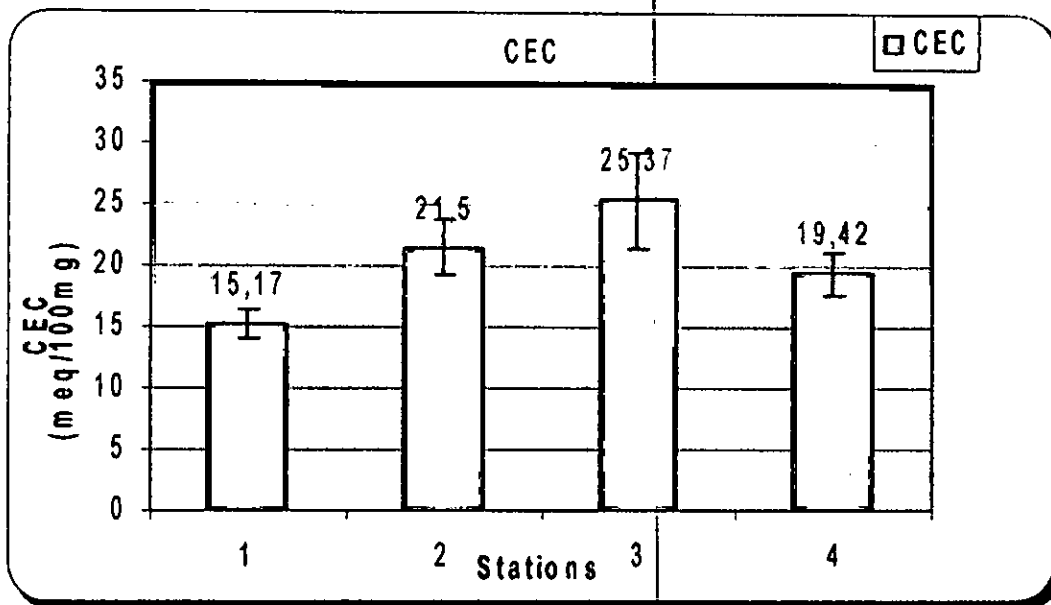


Fig 42 : Les valeurs moyennes de la CEC des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

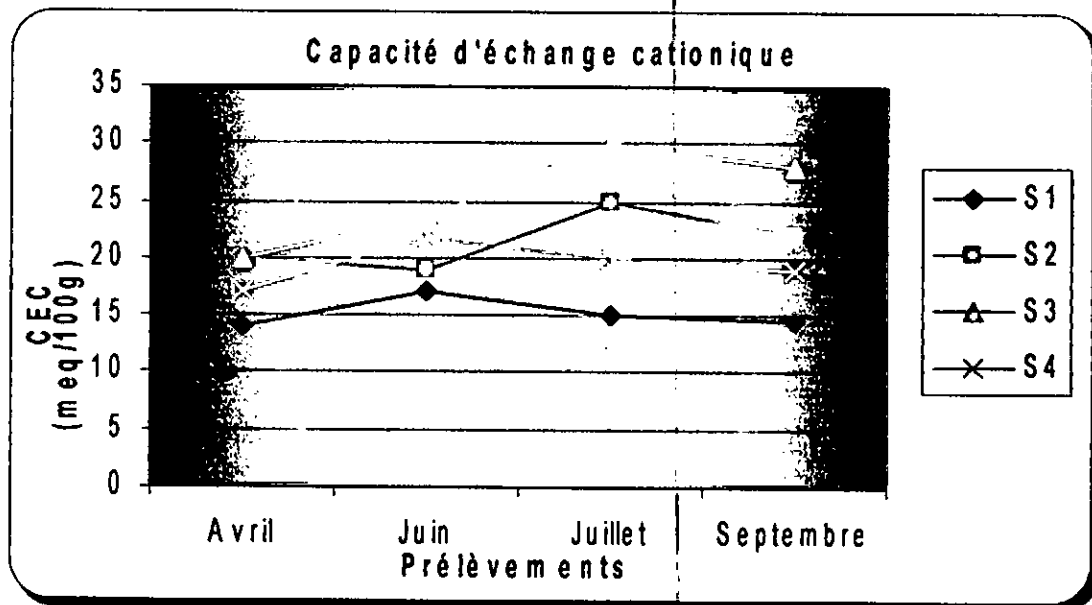


Fig 43 : Variation temporelle de la CEC des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.7/ Chrome total (Cr) :

Les teneurs en Cr des sédiments de l'Oued Mouttas dosées au cour de notre travail sont reportées dans le tableau 28. Ces valeurs présentent des variations importantes d'une station à l'autre (fig 44), mais très faibles dans le temps (fig 45). Elles admettent un maximum de (793.210 µg/g) en aval de la tannerie à la station 3 au mois de Juillet, et un minimum de (24.010µg/g) en aval à la station 4 au mois de Juin.

Tableau 28 : Evolution des valeurs de concentrations de Cr dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	44.250	30.582	573.135	28.95
02/06/2007	61.435	57.900	324.345	24.010
15/07/2007	110.115	94.150	793.210	43.780
11/09/2007	88.735	55.550	770.380	123.000
Minimum	44.250	30.582	324.345	24.010
Maximum	110.115	94.150	793.210	123.000
Moyenne	76.133	59.545	615.267	54.935
Ecart-type	25.229	22.666	188.503	39.965
Norme	90 µg/g (1)		100 µg/g (2)	81 µg/g (3)

(1) Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London
 (2) Netherlands, circular on target values and intervention values for sol remediation, 2004
 (3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

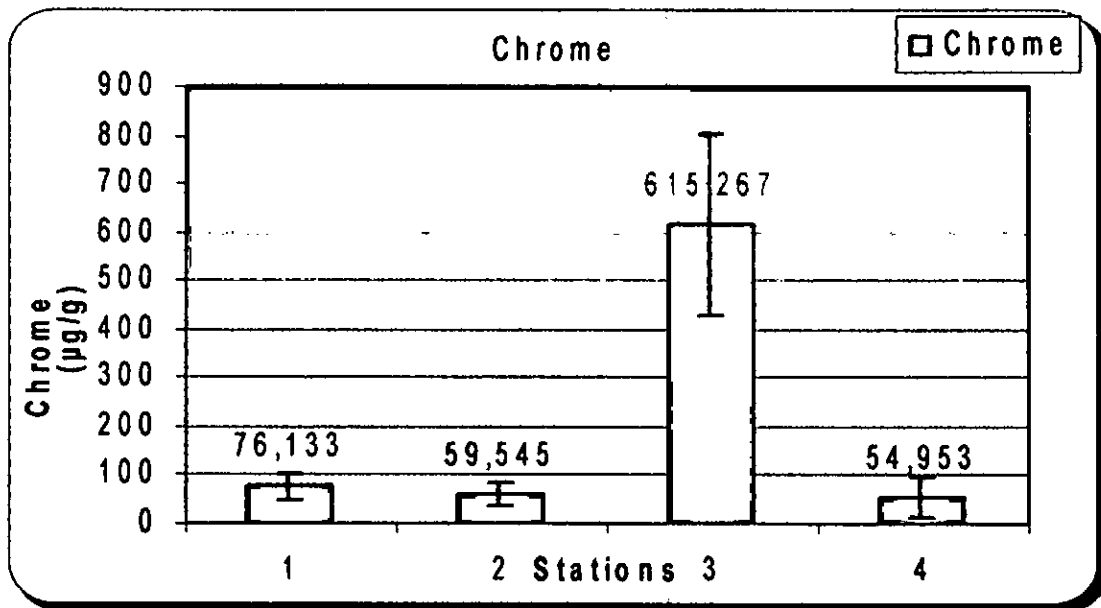


Fig 44 : Les valeurs moyennes du chrome des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

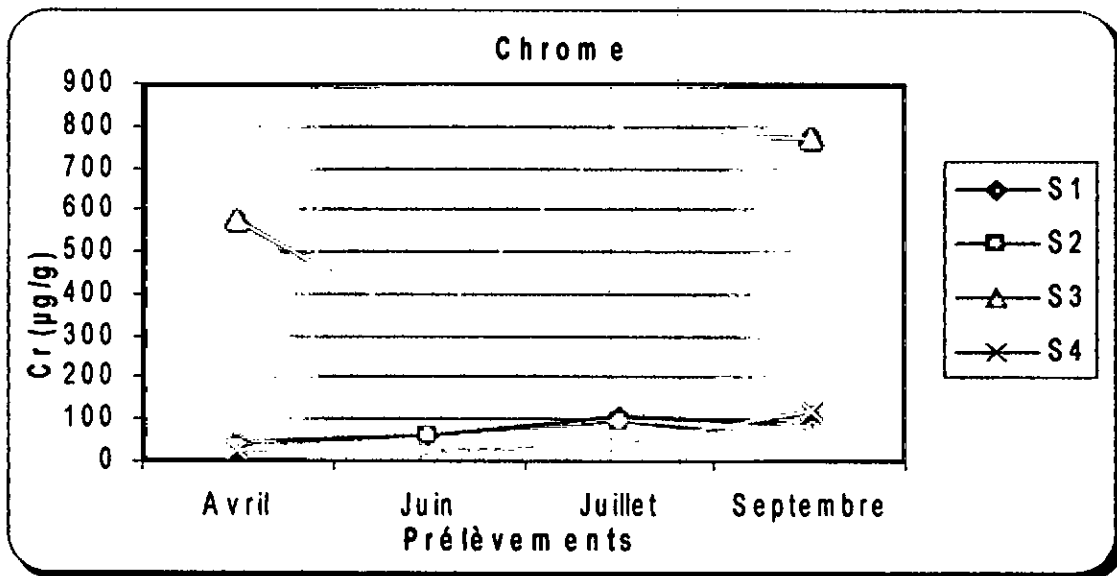


Fig 45 : Variation temporelle des concentrations du Cr dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.8/ Plomb (Pb) :

A travers les résultats présentés sur le tableau 29 nous pouvons constater que les valeurs du Pb obtenus dans notre étude sont pratiquement différentes pour les quatre stations (fig 46), cependant elles sont homogènes dans le temps (fig 47).

Les sédiments de l'Oued Mouttas présentent un maximum de (78.00µg/g) en aval de la tannerie à la station 3 au mois de septembre, et un minimum de (8.490µg/g) en amont à la station 1 au mois de Juillet.

Tableau 29 : Evolution des valeurs de concentrations de Pb dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	48.405	50.652	58.265	10.755
02/06/2007	28.005	33.075	55.780	22.345
15/07/2007	8.490	12.515	49.990	16.250
11/09/2007	15.265	23.075	78.000	12.830
Minimum	8.490	12.515	49.990	10.755
Maximum	48.405	50.652	78.000	22.345
Moyenne	25.041	29.825	60.508	15.545
Ecart-type	15.200	14.049	10.535	5.067
Norme	19 µg/g			

- (1) Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London
- (2) Netherlands, circular on target values and intervention values for soil remediation, 2004
- (3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

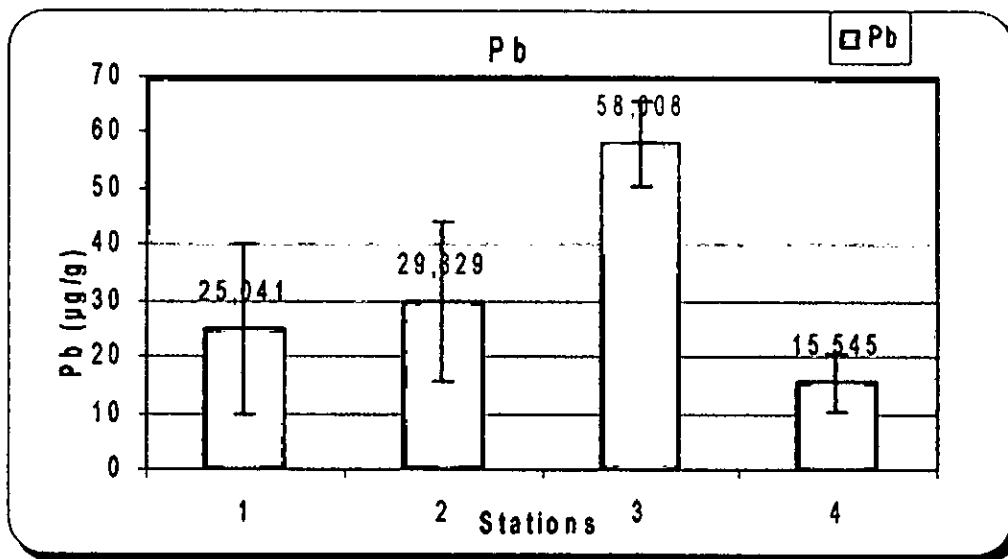


Fig 46 : Les valeurs moyennes du plomb des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

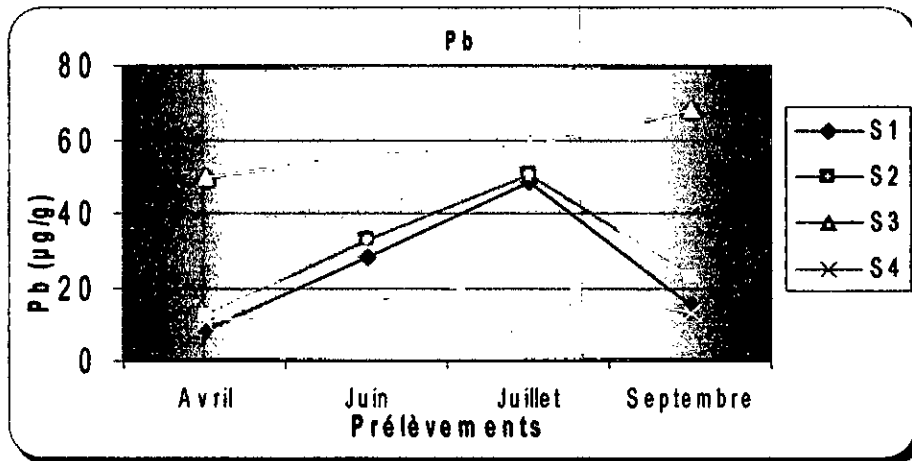


Fig 47 : Variation temporelle des concentrations du Pb dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.9/ Cadmium (Cd) :

Les valeurs du Cd des sédiments de l'Oued Mouttas obtenus dans notre étude sont représentées dans le tableau 30. L'estimation de la teneur en Cd dans les sédiments révèle l'existence d'une homogénéité d'une station à l'autre (fig 48) et d'un prélèvement à l'autre (fig 49). Les teneurs les plus élevées sont observées en aval de la tannerie au niveau de la station 3 avec une valeur de (2.525µg/g) au mois de Juillet, et les plus faibles en amont au niveau de la station 2 à (0.285µg/g) au mois de Juin.

Tableau 30 : Evolution des valeurs de concentrations de Cd dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	0.535	0.652	1.535	1.380
02/06/2007	0.365	0.285	0.855	1.060
15/07/2007	0.815	1.505	2.525	0.570
11/09/2007	0.695	1.060	1.220	0.895
Minimum	0.365	0.285	0.855	0.570
Maximum	0.815	1.505	2.525	1.380
Moyenne	0.602	0.875	1.533	0.976
Ecart-type	0.195	0.525	0.716	0.337
Norme	0.22 µg/g (1)		0.8 µg/g (2)	1.2µg/g (3)

(1) Bowen, H.J.M. 1979.Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London

(2) Netherlands, circular on target values and intervention values for sol remediation, 2004

(3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

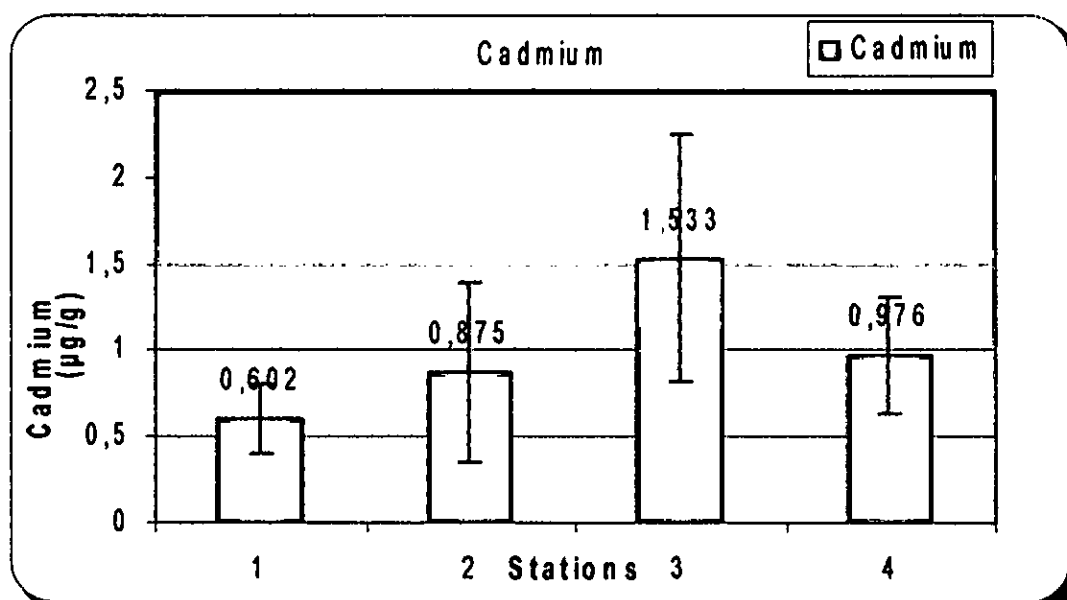


Fig 48 : Les valeurs moyennes du cadmium des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

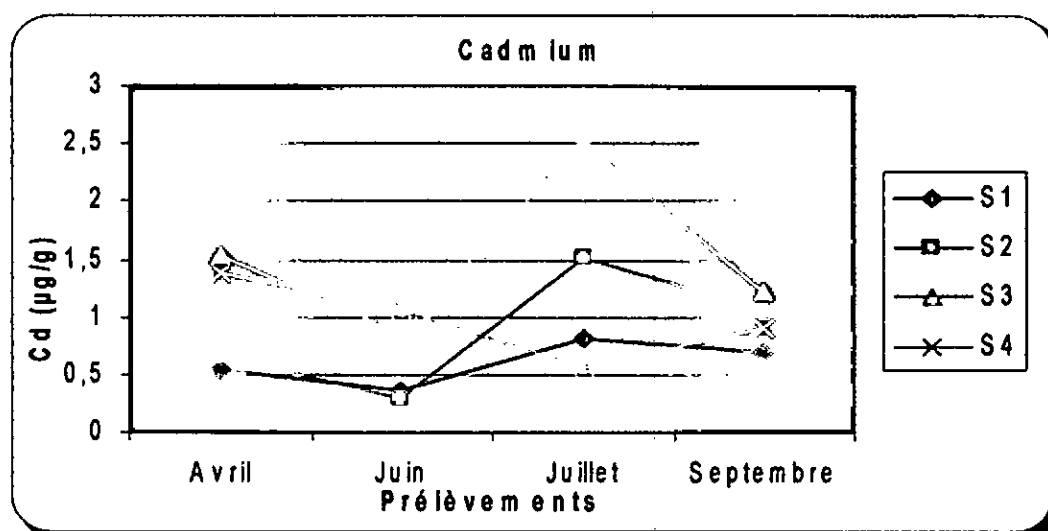


Fig 49 : Variation temporelle des concentrations du Cd dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.10/ Manganèse (Mn) :

Les résultats de dosage du Mn dans les sédiments de l'Oued Mouttas réalisé dans notre étude sont regroupés dans le tableau 31. Les résultats obtenus dans les différentes stations étudiées et pendant les quatre campagnes de prélèvements n'indiquent pas de différence majeure (fig 50 et 51). Les teneurs les plus élevées sont observées en amont de la tannerie au niveau des sédiments de la station 1 avec une valeur de (487.3.6µg/g) au mois de Juin, et les plus faibles en aval au niveau de la station 4 à (167.77µg/g) au mois de Juin.

Tableau 31 : Evolution des valeurs de concentrations de Mn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	299.93	320.65	304.01	212.27
02/06/2007	350.30	283.09	364.28	197.56
15/07/2007	308.60	374.10	385.49	206.95
11/09/2007	366.04	399.72	381.91	217.04
Minimum	299.93	283.09	304.01	197.56
Maximum	366.04	399.72	385.49	217.04
Moyenne	331.21	344.39	358.92	208.45
Ecart-type	31.97	52.48	37.76	8.35
Norme	850 µg/g (1)			

- (1) Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London
- (2) Netherlands, circular on target values and intervention values for soil remediation, 2004
- (3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

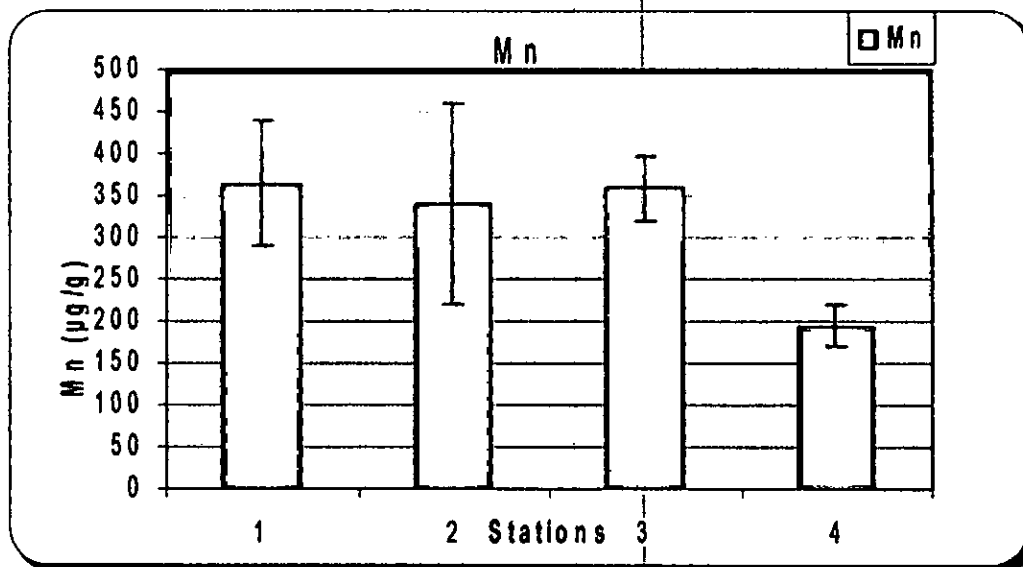


Fig 50 : Les valeurs moyennes du manganèse des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

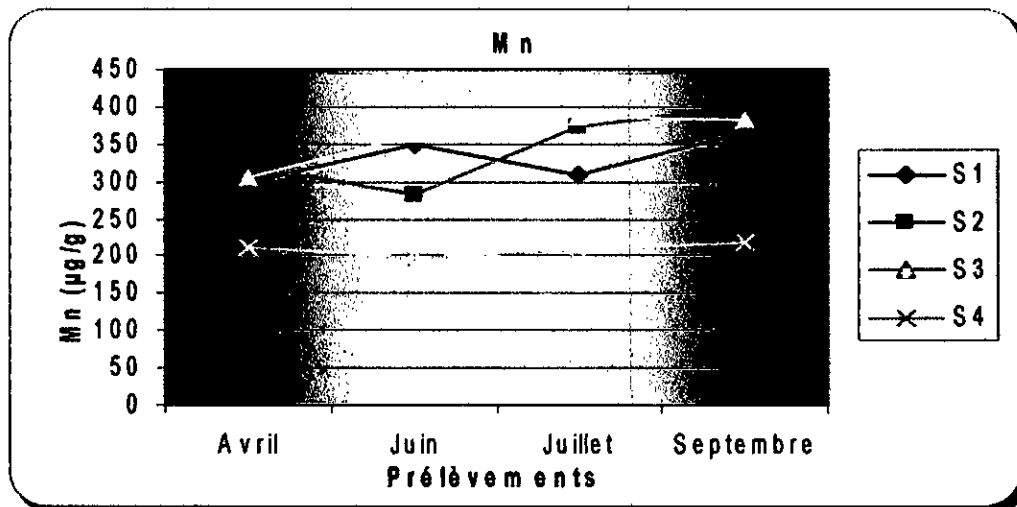


Fig 51 : Variation temporelle des concentrations du Mn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.11/ Zinc (Zn) :

Le tableau 32 montre la variabilité des concentrations en Zn en fonction des différentes stations de prélèvement mesurées dans notre étude. La variation des concentrations en Zn au niveau des quatre stations n'était pas très importante (fig 52), cependant la variation temporelle est remarquable (fig 53), elle admettait un maximum en amont de la tannerie à la station 2 (352.520µg/g) au mois de Juillet, un minimum en aval à la station 4 (50.260µg/g) au mois d'Avril, par contre la valeur moyenne la plus élevée est présente en aval de la tannerie au niveau de la station 3.

Tableau 32 : Evolution des valeurs de concentrations de Zn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	92.360	102.351	121.000	50.260
02/06/2007	253.750	180.360	205.125	74.740
15/07/2007	335.425	352.520	267.380	191.250
11/09/2007	160.165	231.070	304.665	176.075
Minimum	92.360	102.351	121.000	50.260
Maximum	335.425	352.520	304.665	191.250
Moyenne	210.425	216.575	224.542	123.081
Ecart-type	106.407	104.959	80.317	70.934
Norme	120 µg/g (1)		140 µg/g (2)	150µg/g (3)

(1) Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London
 (2) Netherlands, circular on target values and intervention values for soil remediation, 2004
 (3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

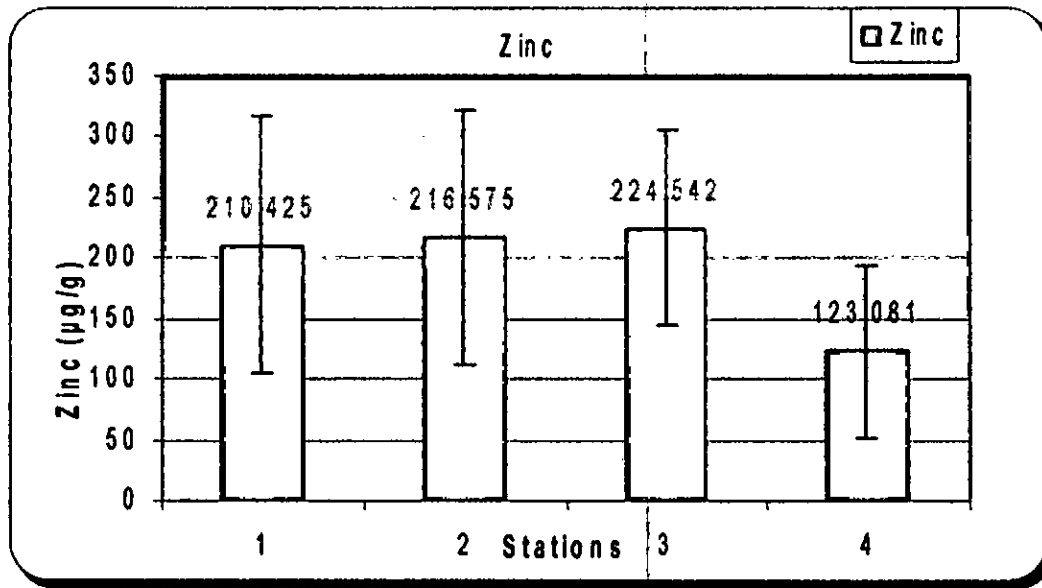


Fig 52 : Les valeurs moyennes du zinc des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

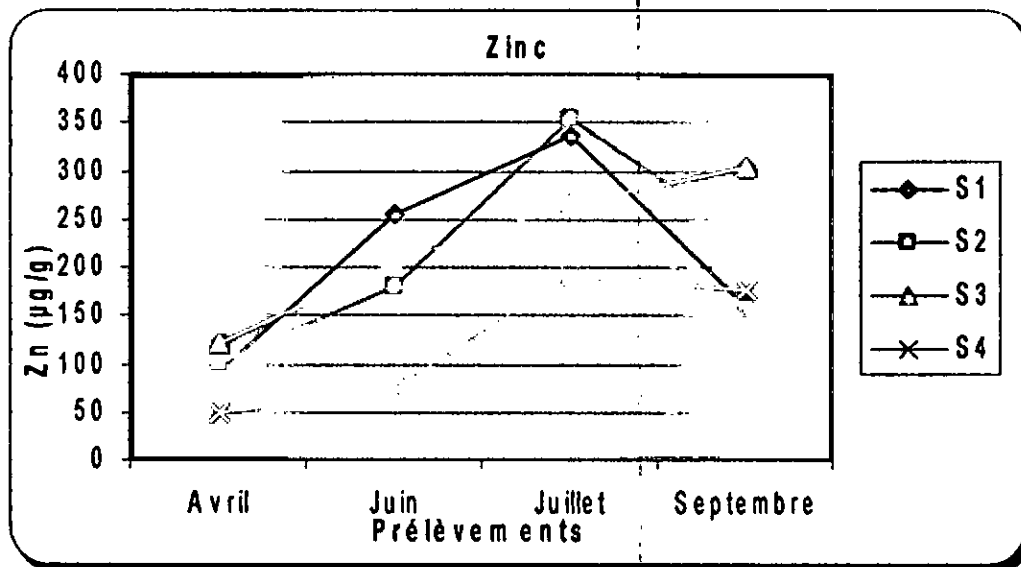


Fig 53 : Variation temporelle des concentrations du Zn dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

II.12/ Cuivre (Cu) :

A travers les résultats présentés sur le tableau 33 nous pouvons constater que les valeurs de la teneur en Cu sont variables d'une station à l'autre (fig 54), et homogène dans le temps (fig 55).

Ces valeurs oscillent entre (3.34µg/g) à la station 4 au mois d'Avril, et (37.50µg/g) en aval de la tannerie à la station 3 au mois de septembre.

Tableau 33 : Evolution des valeurs de concentrations de Cu dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

Compagnes de prélèvements	Station1	Station2	Station3	Station4
16/04/2007	11.975	17.652	18.900	3.340
02/06/2007	18.500	28.080	32.930	6.870
15/07/2007	31.315	36.620	33.670	9.230
11/09/2007	23.460	31.315	37.500	7.070
Minimum	11.975	17.652	18.900	3.340
Maximum	23.460	36.620	37.500	9.230
Moyenne	21.312	28.416	30.750	6.627
Ecart-type	8.160	7.993	8.149	2.438
Norme	39 µg/g (1)		36 µg/g (2)	34µg/g (3)

- (1) Bowen, H.J.M. 1979.Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London
- (2) Netherlands, circular on target values and intervention values for sol remediation, 2004
- (3) USA National Sediment Quality Survey (Kolowski Rodrigues and Laquintinie Formoso, 2005).

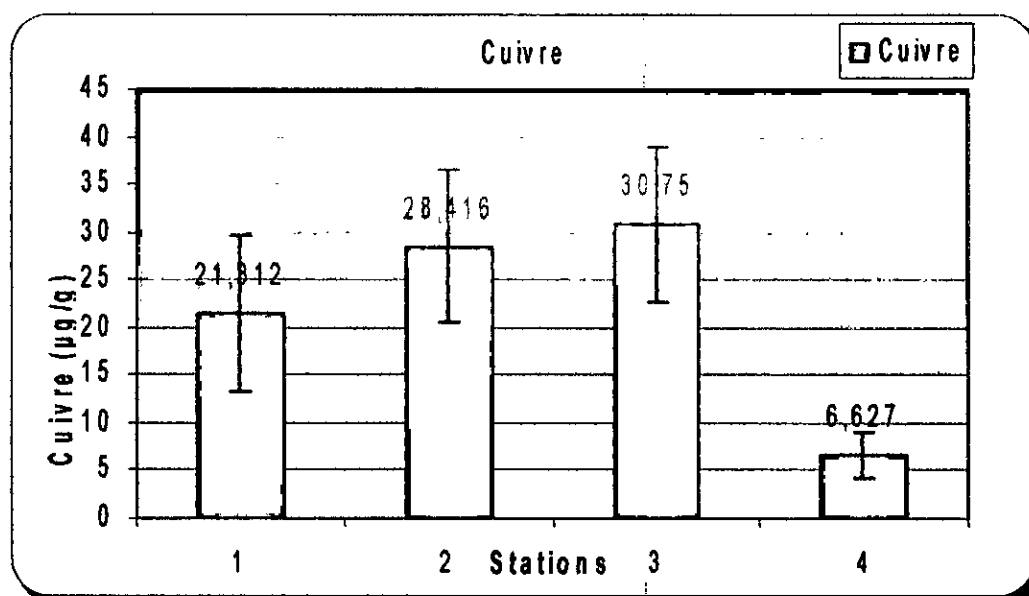


Fig 54 : Les valeurs moyennes du cuivre des sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

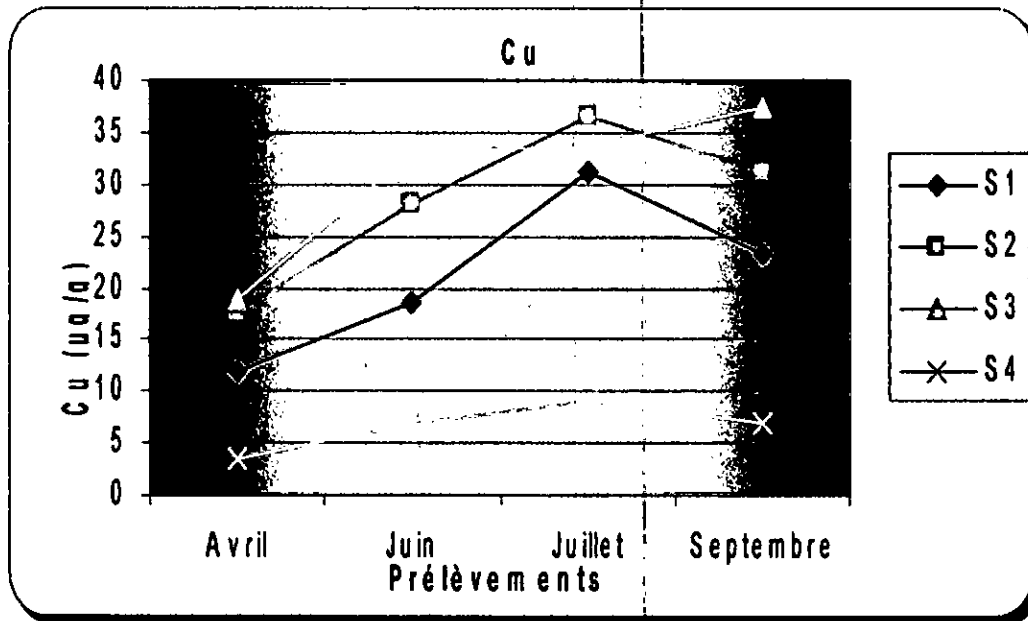


Fig 55 : Variation temporelle des concentrations du Cu dans les sédiments des quatre stations étudiées (du Avril au septembre 2007).

III/ Résultats de l'étude de la toxicité des eaux résiduaires de la tannerie sur les mitochondries et les cellules hépatiques :

III.1/ Evaluation de l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes :

L'évaluation de l'effet de nos échantillons sur l'activité enzymatique des enzymes antioxydantes permet de mieux comprendre les mécanismes d'action pro-oxydants de ces échantillons.

1.1/ Détermination de l'activité enzymatique de la superoxyde dismutase SOD :

Les variations de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale et cytosolique hépatique en présence de l'eau de différentes stations *in vitro* sont représentées dans les tableaux 34 et 35 respectivement.

On constate que les eaux usées de toutes les stations entraînent une augmentation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale en particulier ceux de la station 3 et 4 (fig 56). De même pour la SOD cytosolique (fig 57).

Tableau 34 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale hépatique en présence de l'eau de différentes stations *in vitro*.

	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4
SOD mitochondriale (UI/mg de protéines)	171.84	198.27	224.71	449.42
	145.40	171.84	1150	398.27
	153.32	193.68	252.06	220.22
	162.24	217.22	356.89	330.45
	145.30	283.53	329.68	326.39
Moyenne	155.62*	**212.90	***462.66	**344.95
Ecart type	10.22	38.14	347.07	77.29

Témoin SOD mitochondriale : 117± 41.25 UI/mg de protéines. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

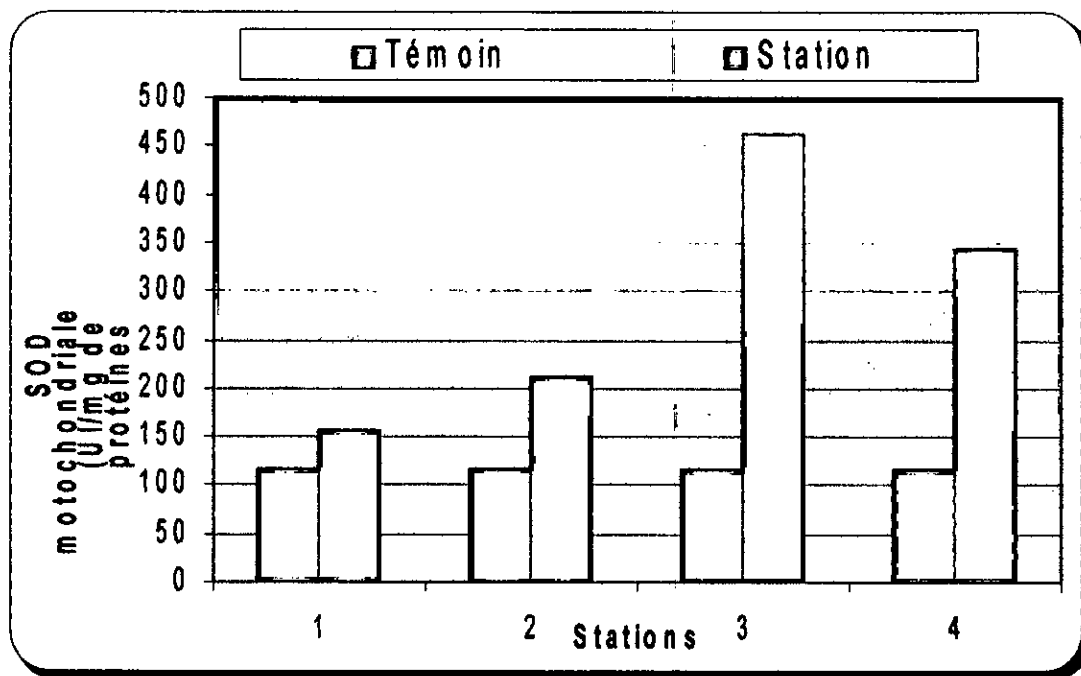


Fig 56 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale en présence d'eau de différentes stations *in vitro*.

Tableau 35 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique hépatique en présence de l'eau de différentes stations *in vitro*.

	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4
SOD cytosolique (UI/mg de protéines)	180.20	360.40	448.36	411.89
	158.75	282.11	552.88	459.82
	174.94	187.90	307.78	294.82
	251.40	309.98	1197.72	409.98
	108.32	303.31	389.97	368.32
Moyenne	174.72	*288.74	***579.34	***388.96
Ecart type	45.98	56.58	319.32	55.27

Témoin SOD cytosolique : 148 ± 56.23 UI/mg de protéines. Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

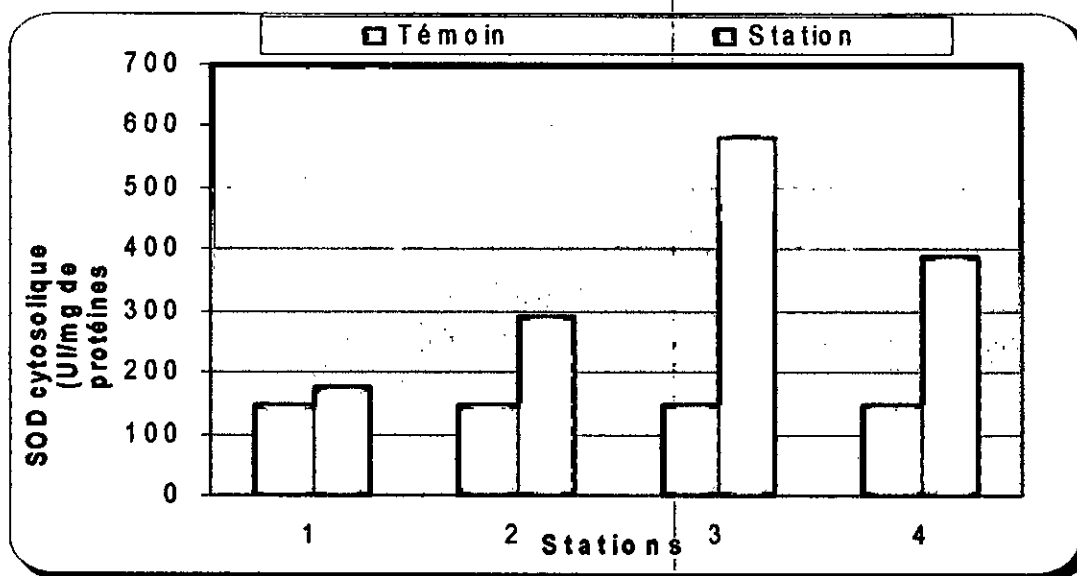


Fig 57 : Variation de l'activité enzymatique de la SOD cytosolique en présence d'eau de différentes stations *in vitro*.

1.2/ Mesure de l'activité enzymatique de la catalase :

Les variations de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale et cytosolique hépatique en présence des eaux usées de différentes stations *in vitro* sont représentées dans le tableau 36 et le tableau 37 respectivement.

Pour l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale, une diminution est observée pour les eaux usées de toutes les stations, en particulier ceux de la station 3 et 4 prélevées en aval de

la tannerie (fig 58), de même pour la CAT cytosolique avec une diminution inférieure à celle des mitochondries (fig 59).

Tableau 36 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale hépatique en présence de l'eau de différentes stations *in vitro*.

	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4
CAT mitochondrial (UI/mg de protéines)	444	366	152	129
	375	251	200	152
	392	389	275	288
	383	341	236	214
	594	547	249	193
Moyenne	*437.6	*378.8	***222.4	***195.2
Ecart type	81.83	96.25	42.7	55.17

Témoin CAT mitochondriale : 697± 203.2 UI/mg de protéines . Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

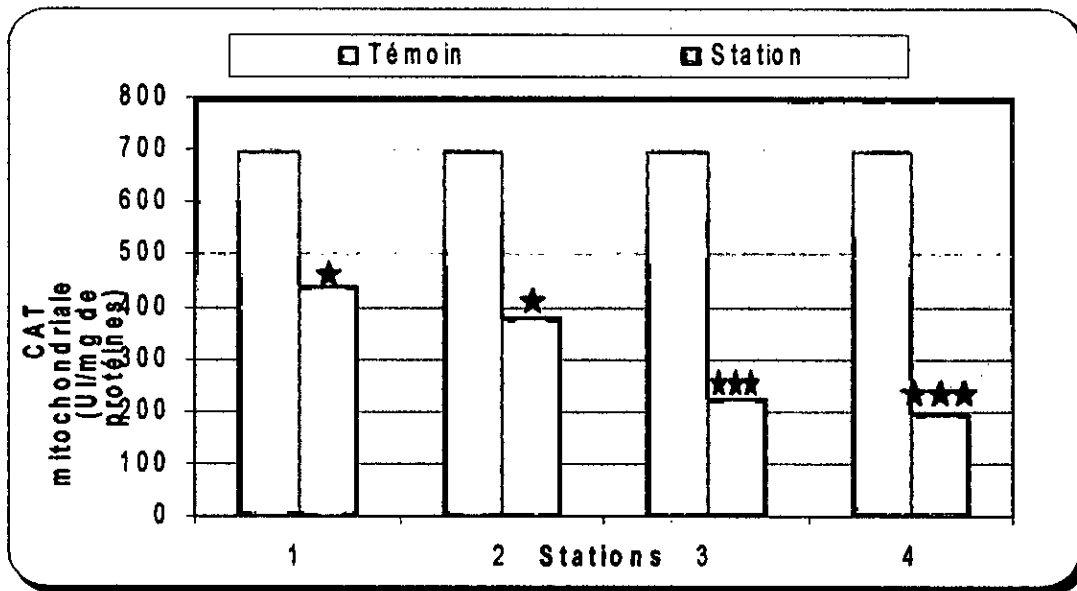


Fig 58 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale en présence d'eau de différentes stations *in vitro*.

Tableau 37 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique hépatique en présence de l'eau de différentes stations *in vitro*.

	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4
CAT cytosolique (UI/mg de protéines)	519	415	187	128
	735	667	182	266
	990	530	177	300
	674	328	171	213
	816	747	215	230
Moyenne	746.8 ^{ns}	537.4 ^{ns}	***186.4	***227.4
Ecart type	155.73	154.66	15.25	58.06

Témoin CAT cytosolique : 825.3± 230.9 UI/mg de protéines . Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

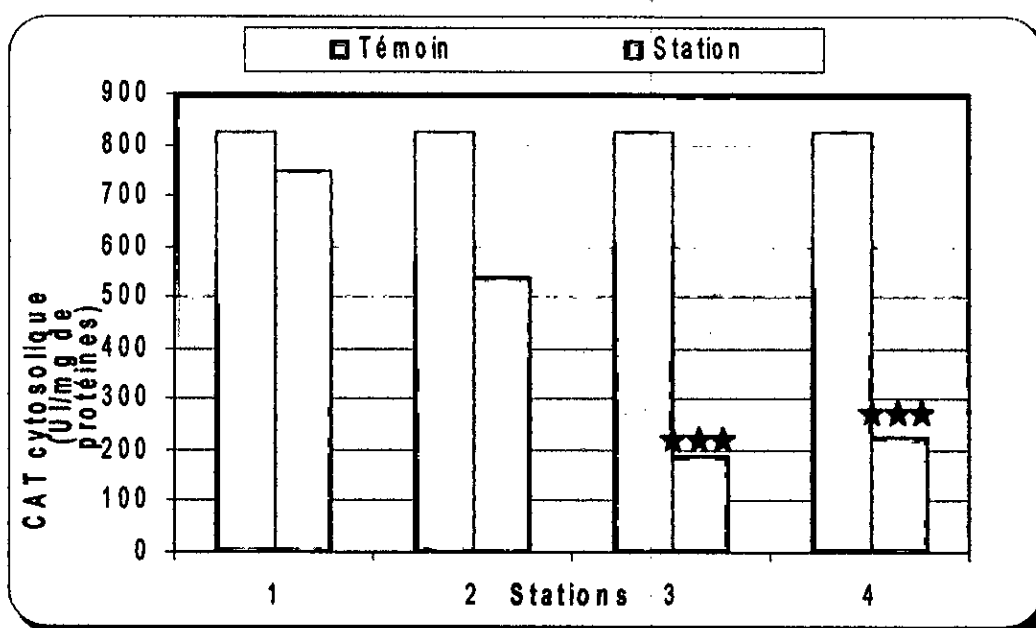


Fig 59 : Variation de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique en présence d'eau de différentes stations *in vitro*.

III.2/ Evaluation de l'activité lipopéroxydative : (Dosage du MDA mitochondriale)

Les variations des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite par l'eau de différentes stations *in vitro* sont représentées dans le tableau 38. L'incubation des mitochondries hépatiques des rats avec l'eau de différentes stations étudiées conduit à une augmentation significative des taux du MDA issu de la peroxydation lipidique

des membranes mitochondriales induit *in vitro* par les eaux usées étudiées (fig 60). En effet les eaux de la station 3 qui se trouve juste en aval de la tannerie ont donné une valeur moyenne du MDA de 12.30 ± 3.54 nmoles/mg, contre 1.94 du témoin dont la peroxydation est physiologique. Soit une augmentation de 6 fois la valeur physiologique. Même dans les eaux de la station 1 dont la pollution est moins importante que les autres stations, on note une peroxydation importante de l'ordre de 6.4 ± 1.61 nmoles/mg de protéines.

Tableau 38 : Variation des taux du MDA mitochondrial généré suite à la peroxydation lipidique induite par l'eau de différentes stations *in vitro*.

	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4
Concentrations du MDA mitochondrial (nmole/mg de protéines)	7.06	7.39	18.42	7.55
	3.26	6.35	9.78	7.88
	7.55	7.77	8.20	7.88
	7.55	7.88	11.57	7.88
	6.62	6.91	13.53	9.45
Moyenne	***6.40	***7.26	***12.30	***8.12
Ecart type	1.61	0.56	3.54	0.67

Témoin 1: 1.94 ± 0.62 nmoles/mg de protéines. Témoin 2: 21.52 ± 5.62 nmoles/mg de protéines.
 Test de student : (ns) désigne un effet non significatif ($p > 0.05$), (*) désigne un effet significatif ($p < 0.05$), (**) désigne un effet très significatif ($p < 0.01$), (***) désigne un effet hautement significatif ($p < 0.001$).

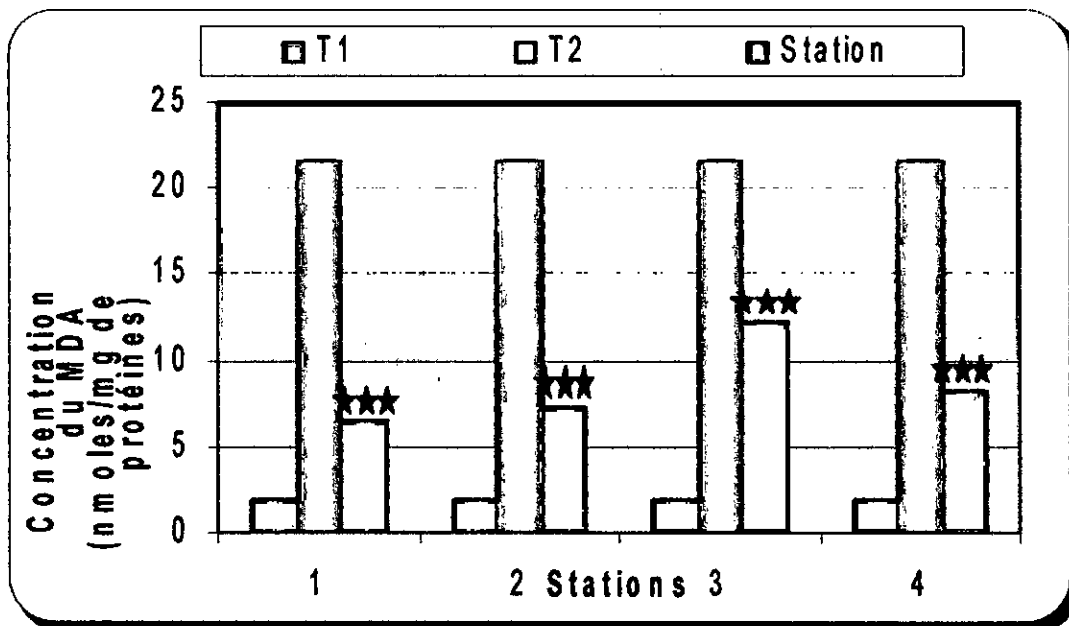


Fig 60 : Variation du taux du MDA mitochondriale généré suite à la peroxydation lipidique induite *in vitro* par l'eau de différentes stations.

Discussion

I/Compartment eau:

I.1/ pH:

A partir des résultats obtenus dans notre étude, nous pouvons constater que les valeurs du pH de l'oued Mottas se concordent avec les normes internationales des eaux de surface (CEE: 5.5-9; AWWA: 6-8.5 in Olive, 2005).

Le pH des eaux de l'oued Mouttas est légèrement basique, il varie entre 7.76 ± 0.53 et 8.12 ± 0.32 , ceci peut être expliqué par la nature géologique calcaire du terrain (Djellit, 1987). La valeur moyenne la plus élevée est marquée dans la station 3 en aval de la tannerie, cette basicité est due à l'utilisation en excès de la chaux par la tannerie pour le chaulage et l'écharnage des peaux.

L'analyse de la variance montre que les variations entre les stations ne sont pas significatives dans ce cour d'eau ($F = 0.84493257$; $P = 0.49535492$). En revanche nous constatons des variations de pH dans le temps, l'analyse de la variance montre que ces variations sont significatives ($F = 5.98336824$; $P = 0.0098242$). Nous remarquons une diminution du pH le long de l'oued au mois de septembre, ceci peut être expliqué par des fortes précipitations qui ont conduit à une bonne oxygénation de la masse d'eau, et une diminution de la charge en matière organique (El Blidi and Fekhaoui, 2003).

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré des valeurs de pH de l'ordre de 4.5.

I.2/ Conductivité:

Dans les eaux de surface et les rejets d'eaux usées, des modifications importantes de la conductivité peuvent intervenir rapidement au cours de la journée. On peut admettre que la situation est particulière ou anormale au-delà de $1500 \mu\text{s/cm}$ (2g/l), une conductivité de l'eau supérieure à $1500 \mu\text{s/cm}$ fait considérer une eau comme fortement minéralisée. Notre étude a montré dans la première station que la minéralisation est normale ($1115.25 \pm 276.16 \mu\text{s/cm}$) (Gaujous, 1995).

Même si les rejets domestiques entraînent généralement une hausse de la conductivité dans la station 2, les principales pollutions salines sont dues à l'activité industrielle : c'est le cas où les rejets de la tannerie ont entraîné une salinisation de l'oued Mouttas en particulier

dans la station 3. La diminution de la conductivité moyenne dans la station 4 est expliquée par l'embranchement d'un affluent avec l'oued Mouttas entre la station 3 et 4 (fig 7).

L'analyse de la variance montre des différences significatives de la conductivité entre les différentes stations ($F = 7.84149357$; $P = .00367084$). Cependant les variations ne sont pas significatives dans le temps ($F = 0.11780035$; $P = 0.94791721$), sauf dans la station 1 au mois de Septembre, ceci est probablement dû à la remise en suspension des sédiments par les pluies, et la libération de leur contenu en sels solubles.

Notre étude a montré que les valeurs obtenues sont plus élevées que les limites proposées par les normes internationales (CEE: 1000 $\mu\text{s/cm}$), à l'exception de la première station au mois d'Avril et de Juillet avec des valeurs de (815 et 994 $\mu\text{s/cm}$) respectivement

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré des valeurs de la conductivité de l'ordre de 7500 $\mu\text{s/cm}$.

I.3- Le potentiel d'oxydoréduction:

Dans notre étude les valeurs d'Eh sont très élevées dans les eaux de la station 1 et 2 en amont de la tannerie (318.5-257.25 mV). Par contre, au niveau de la station 3 et 4, les valeurs sont plus faibles (31-38.75 mV), ceci est lié aux rejets organiques (urbains et industriels) qui font diminuer l'oxygénation de l'eau de l'oued en consommant l'oxygène. Dans les zones de formations sableuses (station 4), les valeurs d'Eh sont plus élevées par rapport à la station 3 (Debieche et al, 2002).

L'analyse de la variance montre une différence significative des valeurs de Eh dans les eaux des quatre stations ($F = 18.6950942$; $P = 8.0989$). En revanche L'ANOVA montre que la variation temporelle du potentiel d'oxydoréduction des quatre stations n'est pas significative ($F = 0.38311851$; $P = 0.76707717$). Cependant on note une légère variation qui peut être liée à l'effet des pluies en particulier dans la station 1 et 2. Les valeurs sont élevées pendant le mois d'Avril et de Septembre, et faibles aux mois de Juin et Juillet.

I.4- Les matières en suspension (MES):

La teneur et la composition minérale et organique des MES dans les eaux sont très variables selon les cours d'eau (sables, boues, particules organiques, plancton, etc) elles sont fonction de la nature des terrains traversés, des travaux, des rejets...etc (Rodier, 2005). Dans notre étude, dans les stations 2,3, et 4 la teneur des MES est très élevée dépassant les normes internationales (CEE: <25 mg/l). Dans la station 2 elle est due aux eaux usées domestiques et aux des différents déchets ménager provenant des habitations qui entoure l'oued, par contre dans la station 3 et 4, en plus des eaux usées domestiques et des déchets ménagers, il y a les effluents résiduaires de la tannerie riches en MES qui proviennent des opérations de tannage tel que: le découpage, le lavage, le chaulage, et le décrassage. Dans la station 1 la teneur en MES est inférieur aux normes internationales avec une moyenne de 23.25 ± 3.11 mg/l).

Ces variations sont très significatives selon l'analyse de la variance ($F= 66.559394$; $P= 9.4944$). Cependant les variations temporelles ne sont pas significatives ($F = 0.08612284$; $P = 0.96630808$), malgré qu'on observe une certaine augmentation dans la station 4 au mois de Juin et Juillet qui est peut être due à une diminution des précipitations (12.3 mm et 3.1 mm aux mois de Juin et Juillet respectivement) et à l'effet de l'évaporation des eaux.

D'après Iqbal et al (1998), les eaux usées de Karachi contaminées par les effluents résiduaires de la tannerie en Pakistan contiennent de 500 à 900 mg/l de MES.

I.5- La demande chimique en oxygène (DCO):

D'après les résultats obtenus dans notre travail l'analyse de la variance montre une variation spatiale significative ($F= 471.91895$; $P= 1.03$), la DCO la plus faible est enregistrée en amont de la tannerie à la station 1, avec une valeur moyenne élevée (118.75 mg/l). De même la station 2 présente une valeur importante (563.025mg/l), ceci est sûrement du aux rejet des eaux usées domestiques et des déchets urbains. La DCO la plus élevée enregistrée en aval de la tannerie (1189.1 mg/l) à la station 3 est due sans aucun doute aux rejets des eaux usées industriels de la tannerie; les protéines et leurs produits de dégradation forment la plus grande partie de la M.O des effluents de la tannerie (Iqbal et al, 1998), aux quels s'ajoute la matière organique issue des eaux usées domestiques et des déchets urbains. Selon Gaid (1984) un simple rejet temporaire contiendrait probablement des substances toxiques (ions métalliques, produits organiques...) inhibe l'activité bactérienne d'où une DCO assez élevée. La station 4 située en aval de la tannerie présente également des valeurs

importantes, mais inférieures à celles de la station 3, ceci peut être expliqué par la dilution de ces eaux suite à l'embranchement d'un affluent entre la station 3 et 4, par la dégradation de la M.O évacuée à l'amont, ou par le phénomène d'autoépuration.

L'analyse de la variance ne montre aucune variation temporelle pour la DCO dans les eaux étudiées ($F = 0.00899442$; $P = 0.99987888$).

L'oued Mouttas présente des valeurs de DCO supérieures aux normes des eaux de surface (CEE: 30 mg/l) pour l'ensemble des stations étudiées, et aux normes des effluents liquides industrielles (120 mg/l) pour la station 3 et 4.

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré des valeurs de DCO de l'ordre de 609mg/l.

1.6/ La demande biochimique en oxygène (D.B.O):

Il est admis qu'une DBO inférieure à 1 mg/l peut être considéré comme normale, entre 1 et 3 comme acceptable et au delà de 3, comme douteuse ou anormale. L'analyse de la variance de nos résultats montre une différence significative entre les différentes stations étudiées ($F = 7.01598148$; $P = 0.005557556$). Dans la station 1 et 2 situées en amont de la tannerie, la DBO est supérieure aux normes internationales (7 mg/l) de la CEE, ceci peut être lié à la pollution organique qui résulte des différents rejets urbains diffus provenant des habitations. La station 3 et 4, situées en aval de la tannerie ont des valeurs plus importantes dus en plus des rejets urbaines, aux rejets industriels de la tannerie riches en MO(protéines et produits de dégradation) provenant des opérations de chaulage (Iqbal et al, 1998). Ces valeurs dépassent également les normes internationales des eaux de surface établies par la CEE, et les normes nationales des effluents liquides industrielles (35 mg/l).

L'ANOVA ne fait ressortir aucun effet compagne ($F = 1.03758852$; $P = 0.41100222$), cependant on peut noter certaines fluctuations dans le temps. La diminution de la DBO dans la station 1 et 4 au mois de Juin est peut être du au phénomène d'autoépuration. Par contre la diminution dans la station 3 au mois d'avril et Septembre est probablement du à l'augmentation des rejets toxiques de la tannerie qui font inhiber l'activité bactérienne (il faut signaler que les valeurs de la DCO sont importantes pendant les deux mois).

I.7- Chrome total (Cr):

Avant d'attribuer la présence du Cr aux causes anthropogéniques, il faut exclure toute source naturelle de la contamination de l'oued Mouttas. Le Cr est présent en petite quantité dans la nature, il est plus important dans les roches de type basique que dans celle de type siliceux, et il a une solubilité très faible vis-à-vis le lessivage des sols, de ce fait les eaux brutes n'en contiennent que de faibles quantités (de 5 à 15 $\mu\text{g/l}$). Pratiquement le Cr est un élément anormal de l'eau; sa présence est le plus souvent liée aux rejets des usines de traitement de surfaces (dont la tannerie fait partie) (Rodier, 1996).

L'analyse de la variance de nos résultats indique une différence non significative entre les stations étudiées ($F= 1.01942429$; $P= 0.41828504$). Les concentrations en Cr sont généralement faibles dans toute la zone d'étude, cependant nous remarquons des variations entre les stations. Les concentrations moyennes des quatre stations d'eau présentent des valeurs inférieures aux teneurs naturelles des eaux de surface ($<0.25 \text{ mg/l}$), néanmoins dans la station 3 et 4 supérieurs, au mois de Juin et de Juillet respectivement, cependant elles sont inférieures aux valeurs limites des paramètres de rejet d'effluents industriels Algérienne qui est de (0.5 mg/l) (Journal officiel de la république algérienne N° 26, 2006), sauf à la station 4 au mois de Juillet qui présente une valeur de 1.3558 ppm.

Dans les deux stations en amont de la tannerie, la présence du Cr est due aux rejets urbains (carcasse automobiles, pneus, boîtes de conserve...). Par contre dans les deux stations en aval de la tannerie, elle est sûrement due aux effluents résiduels de la tannerie riches en sels de Cr utilisés dans le processus du tannage.

L'ANOVA ne montre aucune variation temporelle de la concentration du Cr dans l'oued Mouttas ($F = 0.85844891$; $P = 0.48830476$), mais nous pouvons remarquer que les concentrations en Cr des eaux prélevées aux mois de Juin et Juillet (en été) sont relativement supérieures à celles des eaux prélevées aux mois d'Avril et de Septembre. Ceci pourrait être dû à un effet du débit de l'oued, en effet le débit de l'oued Mouttas est plus faible en été qu'au printemps et automne; amenant à un séjour prolongé des particules. Cet allongement du temps de contact entre l'eau et les sédiments permettrait selon El Sayed (1988) aux processus de désorption et de dégradation de la MO d'accroître leur effet et de libérer le Cr particulaire.

Selon Rahim Oral et ses collaborateurs (2005) dans leur étude sur l'évaluation de la toxicité du Chrome provenant des eaux usées industrielles de la tannerie sur différentes espèces, ils ont trouvé que ces eaux contaminées ont une concentration moyenne en Cr de l'ordre de 4.59 mg/l.

Labunska et ses collaborateurs (2000), ont fait une étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, ils ont trouvé une concentration moyenne du Cr dans les eaux de la crique Las Toscas à une valeur de 1.607 mg/l.

1.8/ Plomb (Pb):

L'estimation de la teneur en Pb dans l'eau de nos échantillons révèle l'existence d'une variabilité importante d'une station à l'autre, ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui montre une variation significative ($F= 6.78063068$; $P= 0.00631533$), dans les deux première stations en amont de la tannerie, la concentration en Pb est due aux rejets urbaines (déchets ménager, capsules de bouteilles...) (Di Benedetto, 1997), aux eaux de ruissellement (essence), et à la corrosion de la canalisation puisque les eaux usées domestiques déversent directement dans l'oued en particulier dans la station 2 (Gaujous, 1995).

Dans la station 3 et 4 en aval de la tannerie, la concentration en Pb est plus élevée. Elle est due sans doute aux effluents résiduaire de la tannerie qui sont chargés par les colorants utilisés dans la coloration du cuir, le Pb peut également provenir, des tuyaux pour la canalisation d'eau, et des différents équipements de la tannerie (Di Benedetto, 1997).

L'ANOVA ne montre aucune variation temporelle, cependant nous remarquons une valeur très élevée au mois d'avril dans la station 4, ceci est peut être due aux apports de l'affluent qui se trouve entre la station 3 et 4, en plus des eaux de pluies qui peuvent présenter des teneurs significatives, selon Rodier (2005) elles peuvent atteindre jusqu'à (5 $\mu\text{g/l}$). D'une façon générale, toutes les stations en moyenne, présentent des concentrations inférieures aux normes des eaux de surface (0.25 mg/l). Dans les stations 3 et 4 les valeurs sont également inférieures aux normes de rejets d'effluents liquides industriels.

Labunska et ses collaborateurs (2000), ont fait une étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei et de Meiner à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, ils ont trouvé une concentration moyenne du Pb dans les eaux de la crique Las Toscas à une valeur de 0.03 mg/l pour les tanneries.

I.9/ Cadmium (Cd):

Le cadmium est un métal relativement rare dans la nature. Sa stabilité dans l'eau est fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Debièche, 2002).

Dans notre travail l'analyse de la variance ne montre pas de différence significative entre les stations ($F= 3.38504102$; $P= 0.05409759$), cependant nous remarquons une augmentation dans la station 3 et 4 en aval de la tannerie, selon Pichard (2000), dans l'eau le Cd provient du lessivage des sols, des décharges industrielles, et du traitement des effluents industriels (pigments, huiles à moteurs...); il peut également provenir des tuyaux de distribution d'eau. La variation temporelle de la concentration du Cd dans les eaux de l'oued Mouttas n'est pas significative, ceci est confirmé par l'ANOVA ($F = 1.3792184$; $P = 0.29639401$), sauf nous remarquons une augmentation au mois de Juin et Juillet le long de l'oued, qui est due à la diminution du débit de l'oued suite à une diminution de la pluviométrie à ce mois (12.3 mm) et donc un temps de contact plus lent qui permet aux MO de libérer leurs contenus en Cd .

Les concentrations moyennes du Cd dans les eaux de la station 1 et 2 sont inférieurs aux normes des eaux de surface (<0.025 mg/l), en revanche les deux autre stations présentent des moyennes supérieures aux normes des eaux de surface et inférieures à ceux des effluents industriels.

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré une concentration de 0.296mg/l.

Labunska et ses collaborateurs (2000), ont fait une étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei et de Meiner à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, ils ont trouvé

une concentration moyenne du Cd dans les eaux de la crique Las Toscas à une valeur de 0.02 mg/l pour les deux tanneries.

I.10/ Manganèse (Mn):

Le Mn figure parmi les métaux les plus abondants naturellement après le Fe, Nos résultats montre que les concentrations moyennes du Mn dans les eaux de l'oued Mouttas dans les quatre stations, ont des teneurs supérieures aux teneurs naturelles (>0.25 mg/l), indiquant une pollution de ces eaux.

L'analyse de la variance ne montre pas une différence significative de la concentration du Mn dans l'eau des différentes stations ($F = 1.61055832$; $P = 0.23875975$). Par contre des teneurs élevées ont été observées au niveau de l'oued dans la partie amont, surtout au niveau de la station 1, où les concentrations peuvent atteindre 3.0413 ppm. La présence de cet élément est liée au caractère réduit des eaux ($Eh = 318.5$) qui favorise sa libération (Debièche, 2002). Selon Adam et Beaugelin-seilier (2005) l'affinité du Mn pour la phase solide diminue avec le pH, ce qui entraîne sa libération par les particules en suspension et les sédiments. Dans les stations 2,3, et 4 la présence du Mn est liée aux rejets urbains ainsi que les eaux usées domestiques de l'agglomération qui entoure l'oued.

Aucun effet compagne pour la concentration du Mn dans l'eau n'est mis en évidence par l'ANOVA, cependant nous constatons des faibles valeurs au mois d'Avril, ceci est expliqué par des précipitations importantes à ce mois (72.7 mm) conduisant à un phénomène de dilution. Nous constatons également une augmentation de la teneur en Mn dans la station 1 au mois de Juillet et de Septembre qui peut être attribuée à sa libération par les sédiments.

Selon Rahim Oral et ses collaborateurs (2005) dans leurs étude sur l'évaluation de la toxicité du Chrome provenant des eaux usées industrielles de la tannerie sur différentes espèces, ils ont trouvé que ces eaux contaminées ont une concentration moyenne en Mn de l'ordre de 0.03 mg/l.

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré une concentration de 0.411 mg/l.

I.11/ Zinc (Zn):

Le zinc est un métal très répandu sur le globe, dans nos résultats la concentration de cet élément à la première station est faible (0.0687 ± 0.0082 mg/l), le Zn indique à cette station un état initial de l'eau de l'oued relativement propre.

Par contre lors du passage de l'eau aux stations 2, 3 et 4, on observe une augmentation des concentrations qui varient entre (0.3134 ± 0.0848 et 0.5407 ± 0.1964 mg/l). Les valeurs moyennes des trois stations sont inférieures aux normes des eaux de surface et des effluents industriels. Les concentrations élevées observées au niveau des eaux de la station 3 et 4 sont due à l'effet des rejets industriels de la tannerie provoqués par la dissolution des matériaux qui constituent ses équipements, puisque le Zn entre dans la composition de divers alliages (Casas, 2005). Par contre dans la deuxième station elle est due aux eaux usées domestiques suite à la corrosion de la canalisation et des rejets urbaines dans l'oued (Gaujous, 1995).

L'analyse de la variance fait ressortir un effet station significatif ($F= 6.94257169$; $P = 0.00579493$), et un effet compagne non significatif ($F = 0.72111541$; $P = 0.55841714$), cependant nous pouvons constater une augmentation de la concentration du Zn dans les stations 3 et 4 au mois de septembre, qui est peut être due à une activité maximale de la tannerie à ce mois, et une diminution au mois de Juin à la station 2 et 3 vu les conditions basiques du milieu ($pH > 8$) d'où les ions précipitent sous des formes complexes (hydroxydes) au niveau des sédiments, c'est pour cela que l'on observe de faibles concentrations dans l'eau (Rollin and Quiote, 2006).

Selon Rahim Oral et ses collaborateurs (2005) dans leurs étude sur l'évaluation de la toxicité du Chrome provenant des eaux usées industrielles de la tannerie sur différentes espèces, ils ont trouvé que ces eaux contaminées ont une concentration moyenne en Zn de l'ordre de 0.04 mg/l.

Dans l'étude faite par Ali Awan et al (2001), concernant la récupération du chromate à partir des eaux usées industrielles de la tannerie à Islamabad en Pakistan, leurs résultats ont montré une concentration du Zn de 0.105 mg/l.

I.12/ Cuivre (Cu):

D'une façon générale les concentrations du Cu dans nos échantillons sont très faibles, elles sont inférieures aux normes des eaux de surface (<0.25 mg/l), et d'effluents liquides industriels (0.5 mg/l).

L'analyse de la variance montre une différence non significative de la teneur en Cu dans l'eau ($F = 1.83928984$; $P = 0.19375621$) des différentes stations, mais nous remarquons une légère augmentation dans les stations 2, 3, et 4 par rapport à la station 1, ceci est due aux eaux usées domestiques et industrielles suite à la corrosion de la tuyauterie de distribution des eaux (Rodier, 2005). Cependant l'effet compagne est significatif ($F = 1.83928984$; $P = 0.19375621$), les teneurs en Cu au mois de Juillet et de Septembre ont augmenté. L'évolution de cet élément est influencée par le pH, où la diminution du pH a provoqué une augmentation des teneurs en Cu. Cette augmentation est due à la libération de cet élément à partir des minéraux qui sont déjà précipités dans le lit de l'oued, sous l'effet des conditions oxydants ou basiques (Debièche, 2002).

Selon Rahim Oral et ses collaborateurs (2005) dans leurs étude sur l'évaluation de la toxicité du Chrome provenant des eaux usées industrielles de la tannerie sur différentes espèces, ils ont trouvé que ces eaux contaminées ont une concentration moyenne en Cu de l'ordre de 0.023 mg/l.

Labunska et ses collaborateurs (2000), ont fait une étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei et de Meiner à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, ils ont trouvé une concentration moyenne du Cu dans les eaux de la crique Las Toscas à une valeur de 0.088 mg/l pour Arlei, et 0.04 mg/l à Meiner.

II/ Compartiment sédiments:

Les sédiments peuvent être considérés comme un indicateur de pollution à long terme dans un environnement reflétant leur qualité, celle de l'air et des ressources en eau. Les activités industrielles et urbaines dans les régions côtières introduisent communément des grandes quantités de polluants dans l'environnement aquatique, les sédiments dans ces régions sont influencés à l'origine par la géologie locale, mais reflètent aussi les activités anthropogéniques (Miquel, 2001).

Par des déversements des ETM et de la MO dans les régions avoisinantes, les sédiments ont souvent été considérés comme le réservoir ultime pour les ETM dans l'environnement aquatique. L'influence des ETM sur l'environnement a augmenté avec l'augmentation des activités économiques et industrielles, donc la connaissance des principes de distribution spatiale des ETM est devenue de plus en plus importante, elle a une importance majeure pour clarifier l'histoire de la pollution de systèmes aquatiques (Zhang,2007; Zhong,2007).

II.1/ pH:

D'une façon générale, notre étude a révélé que le pH des sédiments de l'oued Mottas est neutre à légèrement basique, en particulier dans la station 1, Ce caractère neutre à basique reflète bien la nature des sédiments, dominée par les terrains calcaires et argileux. Les fluctuations du pH ne dépassent pas l'unité au cours des quatre campagnes de prélèvement pour la majorité des stations, ce qui rend compte du pouvoir tampon que présentent ces sédiments.

L'analyse de la variance montre une variation spatiale significative ($F = 5.54886569$; $P = 0.0126758$), nous remarquons que la station 1 présente la valeur la plus élevée. Cette basicité peut être attribuée à la présence de carbonates, et à une activité maximale des bactéries qui font réduire les sulfates en sulfure (Förstner and Whittmann, 1979) sachant que la mesure du pH constitue le test le plus sensible des modifications survenant dans l'évolution des sédiments (Mathieu and Pielain, 2003).

Cependant la variation temporelle n'est pas significative ($F = 1.2232996$; $P = 0.34375912$).

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie autour de Dhaka à Bangladesh, a montré des valeurs de pH allant de 5.2 à 7.6.

II.2/ Conductivité:

La conductivité électrique est une mesure qui donne une approximation de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon.

Les mesures de la conductivité électrique au cours de notre étude révèlent un taux plus important de sels solubles dans les sédiments de la station 3 que ceux des stations 1,2, et 4.

Ceci est confirmé par l'analyse de la variance, qui fait ressortir une variation spatiale très significative ($F = 37.6379146$; $P = 2.2081$). Cette différence est sans doute due aux effluents résiduels de la tannerie chargés en sels: pour la conservation des peaux la tannerie de Jijel consomme 500 kg/jr de chlorure de sodium, et 750 kg/jr de sulfure de sodium dans l'opération de chaulage. Tous ces sels sont transportés par l'eau jusqu'à ce qu'ils se déposent par sédimentation conduisant ainsi à des phénomènes de concentration (Rodier, 2005). Pour les autres stations, les sels proviennent du lessivage ou de l'érosion des sols, ainsi que des eaux usées urbaines. L'ANOVA ne montre cependant aucune variation temporelle ($F = 0.14204729$; $P = 0.93280125$) de la conductivité électrique dans les sédiments de l'oued Mouttas.

II.4/ Calcaire totale (Ca CO_3):

Dans notre étude la station 1 présente une moyenne de Ca CO_3 inférieur à 5%, les sédiments de cette station sont considérés légèrement pourvus en Ca CO_3 . Les valeurs moyennes obtenues dans les station 2 et 3 sont dans l'intervalle de 5 à 10%, considérés comme peu calcaires. Les sols ayant des valeurs comprises entre 10 et 25 % sont considérés moyennement calcaires ce qui est le cas de la station 4.

Les résultats obtenus dans les quatre stations étudiées, montrent une variations importante entre la station 4 et les autres stations, ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui fait ressortir une différence très significative ($F = 21.3883035$; $P = 4.1714$). Ceci est dû à la nature sableuse des sédiments de la station 4.

En revanche, nous ne constatons aucune variation dans le temps des valeurs du calcaire total dans les sédiments de l'oued Mouttas ($F = 0.20106294$; $P = 0.89365146$).

II.5/ Matière organique (MO):

Dans les sédiments lorsque la valeur de la MO est inférieur à 1%, ils sont considérés "très pauvre", ce qui est le cas de la station 1 et 4 dont les valeurs moyennes sont respectivement (0.98 ± 0.11 et 0.35 ± 0.27 %), quand elle sera comprise entre 1 et 2%, ces sédiments sont considérés comme "pauvres". Le taux de la MO est moyen lorsqu'il est compris entre 2 et 4 %, ceci est justement le cas des deux autres stations dont leurs taux moyen en MO sont (2.02 ± 0.06 et 3.72 ± 0.41 %) respectivement.

Pour les stations 2 et 3 la MO provient des résidus végétaux et animaux à divers degrés de décomposition, des produits de synthèse biologiques ou de réactions chimiques à partir des produits de dégradation (Mathieu and Pieltain, 2003).

D'après Schaefer (1975) la M.O des sédiments comprend une fraction non humique, à caractère chimique encore reconnaissable: cellulose, lignine, oligoside, protéines, peptides, lipides, cires, résines, pigments etc.

L'analyse de la variance montre une différence très significative de la teneur en MO des sédiments de l'oued Mouttas entre les différentes stations ($F = 96.2895181$; $P = 1.1602$). En revanche la variation temporelle n'est pas significative ($F = 0.8082223$; $P = 051329867$), cependant des fluctuations observées au niveau des stations entre la période de crue et la période d'étiage sont probablement dues au lessivage important des sédiments.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski RodriguesML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une teneur en MO de 4%. Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une teneur de 1.8 %.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré des teneurs en MO qui oscillent entre 2 et 14.9 %.

II.6/ Capacité d'échange cationique (CEC):

La CEC est intimement liée à la présence d'argiles, de MO et par la même occasion aux métaux lourds, elle varie pour les sols de quelques meq à 30 meq. Pour l'argile pur de 40 à 60 meq/100g de terre, et pour la MO pure de 150 à 300 meq/100 g de terre.

Les résultats de notre étude montrent des variations de la CEC très importantes d'une station à l'autre, ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui fait ressortir une différence spatiale très significative ($F = 8.74123813$; $P = 0.00239954$). La CEC est plus importante dans la station 3 (25.37 ± 3.89 meq/100 g de terre) que dans les autres stations, ceci est peut être du au caractère humique des sédiments de cette station.

L'ANOVA ne montre cependant aucune variation temporelle significative de la CEC des sédiments de l'oued Mouttas ($F = 0.69223632$; $P = 0.57417891$).

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré des valeurs de la CEC qui varient entre 9.6 et 38.9 cmol/kg.

II.7/ Chrome total (Cr):

Notre étude a montré des concentrations très importantes du Cr dans les sédiments de la station 3 en aval de la tannerie ($615.267 \pm 188.503 \mu\text{g/g}$) dépassant ainsi les normes internationales ($>90 \mu\text{g/g}$) (Bowen, 1979), ($>100 \mu\text{g/g}$) d'après les normes de Netherland, et ($>81 \mu\text{g/g}$) d'après les normes établis par USA National Sediment Quality Survey (Kolowski RodriguesML et Laquintinie Formoso M.L, 2005). Ceci peut être attribué sans aucun doute aux effluents résiduaux de la tannerie riches en sulfate de Chrome. La tannerie de Jijel utilise 3000 kg/jr de sulfate de chrome pour le tannage de 20 tonnes de peau.

Cette concentration importante du Cr dans les sédiments de la station 3 est le résultat d'une sédimentation aux cours des années, sachant que la tannerie de Jijel existe depuis 1969. Les matières en suspension, en tant qu'agents vecteurs de nombreux éléments, favorisent, après leur dépôt, l'accumulation des polluants dans les sédiments. La station 4 en aval de la tannerie présente une concentration moyenne inférieure aux normes internationales citées précédemment, ceci peut être expliqué par la nature des sédiments de cette station qui sont très pauvres en MO ($0.35 \pm 0.27 \%$). De plus du fait de la nature cationique du Cr trivalent, son association avec les surfaces des sédiments est limitée aux sites d'échanges chargés positivement donc à la CEC (Davis et Leckie, 1980, in Rollin and Quiot, 2006). Puisque la CEC a diminué à la station 4 ($19.42 \pm 1.70 \text{ meq}/100\text{g}$ de terre), ceci a provoqué la diminution de la concentration de Cr dans cette station. En outre les eaux de la station 4 sont moins polluées par le Cr que ceux de la station 3 à cause de l'embranchement d'un affluent entre les deux stations qui provoque la dilution de ces eaux. Dans les autres stations en amont de la tannerie, les concentrations moyennes du Cr dans les sédiments sont inférieures aux normes internationales citées en haut.

L'analyse de la variance montre une différence très significative des concentrations du Cr dans les sédiments des quatre stations étudiées ($F = 23.8814951$; $P = 2.3944$). En revanche la variation temporelle n'est pas significative ($F = 0.23838876$; $P = 0.86789773$) à l'exception de

la station 3 qui a subi une augmentation importante au mois de Juillet et Septembre qui est du probablement au dépôt de nouvelles molécules de Cr.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski Rodrigues ML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une concentration en Cr de 569 $\mu\text{g/g}$. Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une concentration moyenne en Cr de 232 $\mu\text{g/g}$.

Dans leurs étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Cr dans les sédiments de la crique Las Toscas à une valeur de 205 mg/kg.

II.8/ Plomb (Pb):

Dans notre étude nos résultats font apparaître des concentrations en Pb dans les sédiments de l'oued Mouttas supérieures aux normes internationales (19 $\mu\text{g/g}$) (Karbassi et al, 2005) pour l'ensemble des stations étudiées.

La concentration du Pb augmente d'un mont en aval, en particulier dans la station 3 puis diminue dans la station 4. Cette augmentation est expliquée par la sédimentation du Pb particulaire qui se trouve dans les eaux de chaque station, provenant des déchets urbains et des eaux usées domestiques, en plus des eaux résiduaires de la tannerie dans la station 3. La diminution de la concentration en Pb dans la station 4 est attribuée d'une part à la nature des sédiments de cette station qui sont très pauvres en MO, et d'autre part à une teneur en Pb plus élevée dans les eaux de cette station et donc à une sédimentation faible. L'analyse de la variance fait ressortir une variation spatiale significative ($F = 8.1662271$; $P = 0.00319695$). En revanche la variation temporelle n'est pas significative ($F = 1.03775915$; $P = 0.41093444$), cependant nous remarquons une augmentation des teneurs en Pb dans le temps pour l'ensemble des stations du à l'accumulation du Pb, puis une diminution au mois de Septembre qui est due la remise en suspension des sédiments provoquée par les pluies à ce mois, à l'exception de la station 3.

Dans leurs étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Pb dans les sédiments de la crique Las Toscas à une valeur de 9 mg/kg.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré une concentration moyenne en Pb dans les sols proche de nos résultats de l'ordre de 68.1 mg/kg.

II.9/ Cadmium (Cd):

A partir des résultats obtenus dans notre travail, nous pouvons constater que les concentrations du Cd dans les sédiments de l'oued Mouttas sont tous supérieures aux normes établies par Bowen (1979) ($>0.22\mu\text{g/g}$). Cependant en comparant avec les normes de Netherland (limite inférieur $0.8\mu\text{g/g}$), seul la station 1 présente une concentration moyenne inférieure aux normes ($0.602\pm 0.195\mu\text{g/g}$), les autre stations sont tous supérieures aux normes dont les valeurs sont respectivement ($0.875\pm 0.525\mu\text{g/g}$, $1.533\pm 0.716\mu\text{g/g}$, $0.976\pm 0.337\mu\text{g/g}$) pour les stations 2, 3, et 4.

Les normes américaines indiquent une bonne teneur en Cd dans ces sédiments, à l'exception de la station 3 en aval de la tannerie qui présente une moyenne supérieure aux normes USA National Sediment Quality Survey Kolowski RodriguesML et Laquintinie Formoso M.L (2005) ($>1.2\mu\text{g/g}$).

L'analyse de la variance n'indique pas de différence significative de la concentration du Cd dans les sédiments des différentes stations ($F = 2.59736036$; $P = 0.10067611$).

En revanche nous remarquons une augmentation des valeurs en aval de la tannerie en particulier dans la station 3, ceci est du à la sédimentation du Cd provenant des eaux usées industrielles de la tannerie, en plus des déchets urbaines et des eaux usées domestiques, qui était sous forme particulaire dans ces eaux. La diminution de la teneur en Cd dans la station 4 est essentiellement du à sa faible teneur en MO responsable de l'adsorption des ETM ou bien par son adsorption dans les sédiments de la station 3.

L'ANOVA ne montre aucune différence significative pendant les quatre campagnes de prélèvement dans les sédiments de l'oued Mouttas ($F = 1.12292052$; $P = 0.3785221$). En

revanche nous remarquons une diminution des concentrations au mois de Septembre attribuée aux précipitations (71mm) à ce mois qui ont provoqué une remise en suspension des sédiments et donc la libération du Cd.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski Rodrigues ML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une concentration en Cd de 50.1 µg/g.

Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une concentration moyenne en Cd inférieur à 0.1 µg/g.

Dans leurs étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Cd dans les sédiments de la crique Las Toscas à une valeur inférieur à 2 mg/kg.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré une concentration moyenne en Cd dans les sols proche de nos résultats de l'ordre de 1.26 mg/kg.

II.10/ Manganèse (Mn):

Pour le Mn dans les sédiments de l'oued Mouttas, notre étude a montré des concentrations inférieures aux normes établis par Bowen (1979) (<850µg/g) dans toutes les stations étudiées. La valeur moyenne la plus élevée est observée dans la station 1 (331.21±31.97 µg/g), La station 2 présente une valeur moyenne de (344.39±52.48µg/g), et la station 3 renferme des concentrations proche de celles de la station 2 (358.92±37.76µg/g). Nous remarquons une diminution au niveau de la station 4(208.45±8.35 µg/g) qui est attribué à une faible teneur en MO des sédiments de cette station.

L'analyse de la variance indique une différence très significative de la teneur en Mn dans les différentes stations étudiées (F = 14.4984023; P= 0.00027055). En revanche la variation temporelle n'est pas significative (F = 0.44662634; P = 0.72417311), mais nous remarquons une augmentation d'un prélèvement à l'autre qui peut être expliquée par l'accumulation de nouveau dépôts.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski RodriguesML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une concentration en Mn de 1620 $\mu\text{g/g}$.

Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une concentration moyenne en Mn de 1750 $\mu\text{g/g}$.

Dans leurs étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Mn dans les sédiments de la crique Las Toscas à une valeur de 122 mg/kg.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré une concentration moyenne en Mn dans les sols proche de nos résultats également de l'ordre de 425.2 mg/kg.

II.11/ Zinc (Zn):

Nos résultats de dosage du Zn dans les sédiments de l'oued Mouтта ont révélé des taux moyens importants supérieurs aux normes internationales (120 $\mu\text{g/g}$) selon Bowen, 1979; (140 $\mu\text{g/g}$) selon les normes établies en Netherland, et (150 $\mu\text{g/g}$) selon USA National Sediment Quality Survey), à l'exception de la station 4 qui présente un taux moyen inférieur aux normes établies en Netherlands et ceux de l'USÁ (123.08 \pm 70.93 $\mu\text{g/g}$). L'important apport en zinc est le résultat du déversement des eaux usées domestiques notamment le lessivage des ordures ménagères incontrôlées au bord de l'oued. En effet, le zinc forme de 44 à 47% des piles et accumulateurs, 12 à 13% des produits ferreux protégés par zinc contre la corrosion, 11 à 13% des caoutchoucs, 8 à 9% des papiers-carton, etc (Ben Bouih et al, 2004).

L'analyse de la variance ne montre aucune différence significative ($F= 1.06302712$; $P= 0.4010242$) entre les quatre stations étudiées, cependant nous constatons une légère augmentation à la station 3 qui peut être attribuée aux rejets des effluents résiduaire de la tannerie contenant du Zn. D'après (SCN engincers, 1976) (Tableau 2) le Zn des effluents résiduaire de la tannerie provient de la poussière de ponçage du cuir, des résidus de finissage, des égouts, et du traitement des eaux usées résiduaire (bous d'épurations).

La diminution du taux moyen de Zn dans la station 4 est toujours attribuée à une faible teneur en MO qui conduit au relargage des ETM dans l'eau de cette station qui présente une valeur assez élevée (0.5407 ppm) par rapport aux autres stations.

La teneur du Zn dans les sédiments de l'oued Mouttas présente une variation significative suivant les campagnes de prélèvement ($F = 6.52596275$; $P = 0.00724785$). Nous constatons une augmentation progressive au cours du temps due à l'accumulation du Zn, puis une diminution au mois de Septembre qui peut être expliquée par la remise en suspension des sédiments par les précipitations conduisant ainsi à la diminution de sa concentration.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski Rodrigues.ML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une concentration en Zn de 141 $\mu\text{g/g}$. Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une concentration moyenne en Zn de 131 $\mu\text{g/g}$.

Dans leur étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Zn dans les sédiments de la crique Las Toscas à une valeur de 21 mg/kg.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré une concentration moyenne en Zn dans les sols proche de nos résultats de l'ordre de 290.1 mg/kg.

II.12/ Cuivre (Cu):

Les résultats obtenus dans notre étude présentent des concentrations moyennes de Cu inférieures aux normes internationales (39 $\mu\text{g/g}$ selon Bowen, 1979; 36 $\mu\text{g/g}$ selon les normes établies en Netherland, et 34 $\mu\text{g/g}$ selon USA National Sediment Quality Survey) dans les quatre stations étudiées.

L'analyse de la variance révèle l'existence d'une différence significative de la concentration en Cu des sédiments dans les différentes stations ($F = 9.31594826$; $P = 0.00185612$). La station 3 présente la valeur la plus élevée avec une valeur de (30.75 \pm 8.14 $\mu\text{g/g}$). D'après le SNC engincers (1979) le Cu dans les effluents résiduaux de la

tannerie provient des poussières de ponçage du cuir, des résidus de finissage, et du traitement des eaux usées résiduaires (bous d'épurations). Le Cu va s'adsorber sur les particules en suspension et va être transporter vers les sédiments des fonds par précipitation. Nous remarquons comme avec les ETM précédents une diminution significative de la teneur en Cu dans la station 4 due au caractère non humique des sédiments de cette station.

L'analyse de la variance fait ressortir une variation temporelle non significative pour l'ensemble des prélèvements effectués ($F = 1.27202971$; $P = 0.32813085$). En revanche nous remarquons une augmentation progressive d'un mois à l'autre attribuée à l'accumulation du Cu au cour du temps, puis une diminution au mois de Septembre du à la remise en suspension des sédiments par les pluies (71mm) conduisant ainsi à la diminution de sa concentration.

Pour déterminer la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments affectés par l'activité de la tannerie dans la rivière de Feitoria en Brazil, Kolowski RodriguesML et Laquintinie Formoso M.L (2005), ont trouvé une concentration en Cu de 98.6 $\mu\text{g/g}$. Le même travail a été effectué dans la rivière de Cadeia affectés par l'activité d'une tannerie a donné une concentration moyenne en Cu de 86.2 $\mu\text{g/g}$.

Dans leurs étude sur l'identification et la quantification des polluants organiques et métaux lourds dans des échantillons associés à la tannerie de Arlei à Las Toscas, Santa Fe Province en Argentine, Labunska et ses collaborateurs (2000), ont trouvé une concentration moyenne du Cu dans les sédiments de la rivière Las Toscas à une valeur de 12 mg/kg.

L'étude faite par Abul Kashem et Bal Ram Singh (1998) sur la contamination de sols et de végétation par les métaux lourds au voisinage d'une tannerie à Bangladesh, a montré une concentration moyenne en Cu dans les sols de l'ordre de 115.5 mg/kg.

III- Corrélation entre les paramètres physico-chimiques et la teneur en ETM:

Les paramètres physico-chimiques des eaux et des sédiments peuvent influencer le comportement des éléments métalliques. Dans ce sens, des études ont montré que l'augmentation de pH, de la teneur en matière organique et de la teneur en calcaire est accompagnée d'une augmentation de la teneur des métaux lourds (Bounit et al, 2003). Ainsi, l'importance de l'accumulation des éléments métalliques dans les sédiments va dépendre de la nature de ces dernières. Pour confirmer la validité de ces relations entre les paramètres

physico-chimiques et les métaux lourds dans nos échantillons, nous avons fait des corrélations entre les paramètres en utilisant l'Excel 2003.

III.1- Compartiment eau:

1.1-Corrélation entre le pH et la teneur en ETM dans l'eau:

L'étude de la corrélation entre les paramètres peut montrer que la forme et la dynamique du métal, dépendent des caractéristiques physico-chimiques. Sur le tableau 39, nous avons constaté que la teneur en ETM est inversement corrélée avec le pH de l'eau, ceci est expliqué par le fait que les ETM se précipitent à des pH basiques ce qui conduit à la diminution de leurs concentrations dans l'eau. Cependant nous remarquons que le coefficient de corrélation pour la plupart des ETM n'est pas significatif ($-0.5 < r < 0.5$); ceci est dû aux valeurs du pH qui ne diffèrent pas significativement.

1.2-Corrélation entre la conductivité et la teneur en ETM dans l'eau:

La corrélation entre les différents ETM et la conductivité est très faible ($r < 0.5$), à l'exception du Cd qui présente une corrélation moyenne, ceci est peut être dû à l'absence de compétition entre les ETM et les sels sur les sites de fixation (MO, MES...)

1.3-Corrélation entre le potentiel d'oxydo-réduction et la teneur en ETM dans l'eau:

D'après le tableau 39 nous constatons l'existence d'une bonne corrélation négative entre le Eh et la teneur en Pb, Cd, et Zn ($r < -0.5$), les autres métaux présentent des corrélations faibles ($-0.5 < r < 0.5$). En effet dans les conditions réductrices et à pH acide la solubilisation des oxydes, et hydroxyde de fer et de manganèse, est considérée comme la voie essentielle de libération des ETM associés à ces phases porteuses, provoquant ainsi l'augmentation de leurs concentrations dans l'eau (Bourrelier and Berthelin, 1998).

1.4-Corrélation entre les matières en suspension et la teneur en ETM dans l'eau:

La corrélation entre les MES et la plupart des ETM est assez bonne ($r > 0.5$), ce résultat confirme bien les données théoriques indiquant que les ETM s'associent aux MES (tableau 39), le Cr, le Cu, et le Mn présentent une affinité moindre aux MES.

1.5-Corrélation entre la demande chimique en oxygène et la teneur en ETM dans l'eau:

La corrélation entre la DCO et les différents ETM est très faible ($r < 0.5$) à l'exception du Cd ($r = 0.57$). Pour le Cr aucune corrélation n'est observée avec la DCO (tableau 39).

Tableau 39: Matrice des corrélations totales des ETM avec les paramètres physico-chimiques dans l'eau

	pH	CE	Eh	MES	DCO	DBO	Cr	Pb	Cd	Mn	Zn	Cu
pH	1											
CE	0.29	1										
Eh	-0.07	-0.46	1									
MES	-0.04	0.35	-0.77	1								
DCO	0.33	0.77	-0.61	0.45	1							
DBO	-0.13	0.34	-0.6	0.74	0.51	1						
Cr	-0.03	0.07	-0.3	0.47	0.00	0.25	1					
Pb	0.10	0.15	-0.59	0.63	0.19	0.36	0.26	1				
Cd	0.21	0.49	-0.63	0.55	0.57	0.48	0.02	0.29	1			
Mn	-0.51	0.03	0.30	-0.48	-0.33	-0.47	-0.09	-0.32	-0.2	1		
Zn	-0.24	0.12	-0.55	0.74	0.29	0.70	0.01	0.42	0.23	-0.46	1	
Cu	-0.52	0.06	0.01	0.28	0.04	0.59	0.19	-0.11	-0.11	0.02	0.37	1

III.2- Compartiment sédiments:

2.1- Corrélation entre le pH et la teneur en ETM dans les sédiments:

Nous avons trouvé que les éléments métalliques sont inversement corrélés au pH avec un coefficient de corrélation négatif, environ (-0.22, -0.37, -0.10, -0.13, -0.54, et -0.40) respectivement pour le Cr, Pb, Cd, Mn, Zn, et Cu comme le montre le tableau 40. Ce résultat vient corroborer les études antérieures stipulant que lorsque les ETM sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$...) leurs solubilités augmentent avec le pH, donc leurs teneurs diminuent (Chatain, 2004). Cette corrélation est assez mauvaise, ceci peut être expliquée par le fait que le pH des sédiments est presque identique dans toutes les stations.

2.2- Corrélation entre la conductivité et la teneur en ETM dans les sédiments:

Sur le tableau 40 nous avons constaté pour les sédiments un coefficient de corrélation de (0.89, 0.83, 0.67, 0.55) entre la conductivité électrique d'une part et la teneur en Cr, Pb, Cd, et Cu respectivement d'autre part, indiquant ainsi une très bonne corrélation. Pour le Mn et le Zn ce coefficient est faible de (0.41, 0.32) respectivement.

2.3- Corrélation entre les carbonates de calcium et la teneur en ETM dans les sédiments:

La teneur en ETM est inversement liée à la teneur en carbonates de calcium, pour la plupart des ETM le coefficient de corrélation est supérieur à (-0.5), traduisant ainsi une mauvaise corrélation; à l'exception du Mn et Zn qui présentent une bonne corrélation négative Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces métaux préfèrent d'autres supports par exemple les silicates, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, ou la matière organique (Ben Bouih et al, 2004).

2.4- Corrélation entre la teneur en matière organique et la teneur en ETM dans les sédiments:

A partir de nos résultats nous constatons que la plupart des ETM montre une affinité très élevée avec la MO ($r > 0.5$). La bonne corrélation entre ces ETM et la MO permet de relever l'influence de cette variable sur la répartition des éléments métalliques dans les sédiments. A l'exception du Cd et du Zn qui présentent des coefficients de corrélation inférieur à 0.5 (0.46 et 0.35 respectivement).

2.5- Corrélation entre la capacité d'échange cationique et la teneur en ETM dans les sédiments:

La corrélation entre la CEC et la teneur en ETM, montre l'existence d'une très bonne corrélation positive pour le Cr, Pb, Cd, et le Cu ($r > 0.5$) (tableau 40), cependant la corrélation est faible pour le Mn et Zn ($r < 0.5$). Ceci confirme la théorie stipulant que la concentration maximale des ETM qu'un sol peut contenir devrait être fonction de sa capacité d'échange cationique c-à-d de sa capacité de retenir les ions des ETM (Webber and Singh, 1999).

Tableau 40: Matrice des corrélations totales des ETM avec les paramètres physico-chimiques dans les sédiments

	pH	CE	CaCO ₃	MO	CEC	Cr	Pb	Cd	Mn	Zn	Cu
pH	1										
CE	-0.30	1									
CaCO ₃	0.00	-0.12	1								
MO	-0.22	0.86	-0.49	1							
CEC	-0.62	0.80	-0.07	0.68	1						
Cr	-0.22	0.89	-0.26	0.77	0.70	1					
Pb	-0.37	0.83	-0.38	0.79	0.67	0.78	1				
Cd	-0.10	0.67	0.09	0.46	0.58	0.68	0.49	1			
Mn	-0.13	0.41	-0.78	0.65	0.39	0.43	0.55	0.24	1		
Zn	-0.54	0.32	-0.43	0.35	0.42	0.32	0.70	0.19	0.60	1	
Cu	-0.40	0.55	-0.69	0.70	0.53	0.49	0.79	0.27	0.85	0.79	1

IV- Evaluation de l'activité pro-oxydante sur les mitochondries et les cellules hépatiques:

Plusieurs agents endogènes ou exogènes peuvent provoquer un déséquilibre de la balance antioxydants-proxydants, les ions métalliques et les produits chimiques toxiques constituent des facteurs exogènes types conduisant à ce déséquilibre au niveau hépatique .

A fin d'évaluer l'effet proxydant des eaux de l'oued Mouttas qui reçoit des eaux usées domestiques et industrielles de la tannerie riches en produits chimiques et en ETM en particulier ceux de la station 3, notre travail a été réalisé sur un modèle de mitochondrie et de cellules hépatiques *in vitro*.

1- Le malondialdéhyde (MDA):

La peroxydation lipidique est un effet majeur des ROS (Halliwell and Guetteridge, 1984). Le MDA fait partie des aldéhydes réactifs issus de la décomposition des peroxydes lipidiques provenant de la peroxydation des acides gras polyinsaturés. En raison de son caractère mutagène, il est le produit le plus étudié de la dégradation des peroxydes lipidiques (Daum-Badouard, 2006).

Dans notre étude l'augmentation du taux du MDA est hautement significative ($p < 0.001$) pour les eaux des quatre stations, en particulier ceux de la station 3. Cette augmentation est due à la stimulation des réactions en chaîne de la peroxydation lipidique au niveau mitochondrial, induit par les ROS. Plus les eaux sont chargées en polluants, plus la teneur des ROS augmente, et le MDA également.

En effet les ROS proviennent de la réaction de Fenton et Haber Weiss provoquée par les ETM qui se trouvent dans les eaux testées, de l'inactivation des enzymes du système antioxydant, ou d'un épuisement du stock de molécules de faible masse molaire comme l'ascorbate, GSH, vitamine E, ou les caroténoïdes qui ont des capacités antioxydantes.

2- La superoxyde dismutase (SOD):

Cette enzyme est une métalloprotéine qui assure la dismutation de l'anion superoxyde, première espèce toxique formé à partir de l'oxygène. Elle assure ainsi la première ligne de défense enzymatique contre le stress oxydant (Haton, 2005).

Notre étude réalisée *in vitro*, montre que les eaux de l'oued Mouttas de la station 3 et 4 entraînent une augmentation hautement significative de l'activité enzymatique de la SOD mitochondriale et cytosolique ($p < 0.001$). L'explication probable de cet effet *in vitro* est l'augmentation du taux de l'anion superoxyde sous l'action des produits chimiques contenus dans ces eaux, conduisant à une activation (stimulation) de la SOD.

Zwart et ses collaborateurs ont montré que l'activité de la SOD peut augmenter lors d'un stress, ainsi que l'expression des gènes codants pour cette enzyme (De Moffarts et al, 2005). Si le stress conduit à une production massive des ROS, la SOD sera détruite et sa concentration chutera. Pour les eaux de la station 1 et 2, l'augmentation de l'activité de la SOD n'est pas significative ($p > 0.05$).

3- La catalase (CAT):

La catalase possède comme cofacteur le fer et elle dégrade le peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène (Haton, 2005). Dans notre étude nous avons constaté une réduction hautement significative de l'activité enzymatique de la CAT mitochondriale et cytosolique induite par les eaux de la station 3 et 4 ($p < 0.001$). Cette réduction de l'activité enzymatique *in vitro* est peut être due à l'oxydation de cette enzyme par les ROS (Huang et al, 1997), en

particulier par le H_2O_2 produit par la SOD, ou à l'inhibition de l'expression génétique de cette enzyme. Ces résultats sont observés dans plusieurs études, montrant la réduction de l'activité enzymatique de la CAT lors d'un stress (Bansal et al, 2001; Kanwaljit et al, 2005). Cependant nous constatons une réduction non significative de l'activité enzymatique de la CAT cytosolique pour les eaux de la station 1 et 2, et significative pour la CAT mitochondriale. On en déduit donc que plus l'eau est chargée en produits chimiques et en ETM plus les effets sur les enzymes antioxydantes sont élevés.

Conclusion et perspectives

CONCLUSION

Dans le but d'évaluer le risque de contamination environnemental par les éléments traces métalliques susceptibles d'être présents dans les effluents rejetés par la tannerie de Jijel, des prélèvements d'eau et des sédiments ont été réalisés en différents points en amont et en aval de la tannerie au niveau de l'oued Mouttas. Le dosage de quelques éléments traces métalliques ainsi que l'évolution spatio-temporelle de quelques paramètres physico-chimiques a été réalisé. Un aliquot des échantillons a été réservé à la mise en œuvre de tests biotoxicologiques de laboratoire en relation avec le stress oxydatif.

Les résultats obtenus montrent que les eaux de l'oued Mouttas sont d'une qualité assez dégradée par rapport aux normes internationales, avec une certaine hétérogénéité dans leur degrés de contamination, et que l'impact de la pollution apportée par les effluents résiduaux de la tannerie est plus ressenti au niveau des eaux de la station 3 juste en aval de la tannerie et s'étend même jusqu'à l'estuaire de Mridje El Kala. Les eaux des deux stations en aval de la tannerie présentent une minéralisation importante à élevée rapprochant en général les valeurs limites de la conductivité indiquées par la directive de la CEE. De même pour le potentiel d'oxydo-réduction indiquant un milieu réduit, la teneur en MES est très importante conduisant ainsi à une diminution de la productivité du milieu, de plus les valeurs de la DBO et de la DCO sont très importantes ce qui signifie une pollution organique élevée. En ce qui concerne les éléments traces métalliques, en dehors du cadmium qui présente des valeurs importantes d'origine industrielle, les autres métaux semblent avoir des valeurs inférieures aux normes des eaux de surface.

L'impact de la pollution apportée par les différents rejets est plus marqué sur les sédiments que sur l'eau, les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis de faire une évaluation de la contamination métallique des sédiments de l'oued Mouttas. L'analyse physico-chimique des sédiments superficiels, a montré que cet oued connaît une pollution organique importante qui se fait sentir de façon très nette au niveau des sédiments. Les concentrations des métaux trouvées dans les sédiments sont supérieures aux normes internationales de qualité des sédiments à l'exception du manganèse. Par ailleurs la station 4 qui se trouve en aval de la tannerie, présente les teneurs les plus faibles, avec une différence significative dans les valeurs comparée aux autres stations, la station 3 située juste en aval de la tannerie présente les valeurs les plus élevées dus aux rejets industrielles de la tannerie. La

présence de ces métaux lourds au niveau des sédiments pourrait poser un problème écotoxicologique à plus ou moins long terme pour la vie aquatique. En effet, le piégeage de ces métaux lourds dans le sédiment n'est pas forcément irréversible. Il existe des risques de remobilisation et de leur absorption par les organismes vivants, lorsque les conditions physicochimiques le permettent (Bonnet, 2000; François et al, 2002).

Cette étude qui vise également à évaluer l'effet pro-oxydant des eaux de l'oued Mouttas, montre clairement que ces eaux ont un effet pro-oxydant, en particulier ceux de la station 3 et moindre la station 4.

Ainsi ce travail de recherche s'inscrit comme une contribution pour une méthodologie globale d'évaluation des risques environnementaux induit par la présence de polluants inorganiques dans les eaux de surface et les sédiments, néanmoins d'autres études complémentaires seront nécessaires dans ce cadre; et en perspective on propose: La connaissance de la spéciation et du comportement des polluants apparaît en effet nécessaire.

Si l'on veut être capable de connaître le devenir de ce type de contaminants transportées par l'oued afin d'être en mesure de préserver l'intégrité et la qualité des zones côtières et de leurs ressources face à l'industrialisation croissantes, il est nécessaire de pouvoir étudier et comprendre les mécanismes de transfert et les variations physico-chimiques qui vont majoritairement affecter la distribution et la spéciation de ces éléments en eau de surface. Le recours à la modélisation mathématique constitue une bonne voie d'étude et de compréhension de tels mécanismes ; elle permet par ailleurs de décrire l'évolution de ces phénomènes dans les écosystèmes aussi divers et complexes que sont les eaux de surfaces.

Les tests *in vitro* n'apportent qu'une information relative à une espèce, en conditions contrôlées parfois éloignées des conditions réelles pour les populations autochtones. De ce fait, le peuplement périphtique, hautement et rapidement réactif aux variations du milieu aquatique, s'avère être un outil complémentaire pour la surveillance de la qualité des cours d'eau; il permet d'évaluer l'impact de la perturbation, à différentes périodes, notamment critiques (crue ou étiage) pour l'hydrosystème. Les perturbations engendrées par l'apport des effluents résiduaux (Soldo et Behra, 2000) peuvent être abordées par:

- l'étude de la modification de la biodiversité (nombre total d'espèces différentes).
- la présence ou l'absence d'espèces sensibles à une pollution donnée ou au contraire d'espèces plus tolérantes.
- l'étude de la structure des populations (au sein d'une même espèce).

- l'étude de la reconstitution des populations phytoplanctoniques, en amont et en aval de la zone sous influence industrielle.

Enfin nous proposons pour la réduction du taux des éléments traces métalliques l'utilisation de plantes supérieures. Certaines plantes, dites métalphytes, sont capables de se développer normalement sur des sites fortement contaminés par divers métaux et certains de ces végétaux, qualifiés d'hyper accumulateurs (Brooks, 1998), sont capables de stocker massivement les métaux dans leurs parties aériennes. Ainsi, les études concernant l'écophysiologie et le métabolisme des plantes supérieures en milieu contaminé, ont progressivement permis d'insérer le concept de phytoremédiation à côté de celui de bio-remédiation des sites pollués. Aujourd'hui, le terme de phytoremédiation est largement accepté et regroupe toutes les méthodes basées sur l'utilisation de végétaux supérieurs dans un but de dépollution. Malgré leur développement récent, ces méthodes sont variées et des résultats encourageants ont d'ores et déjà été obtenus pour des problématiques diverses. Plus précisément, les quelques études réalisées à ce jour permettent d'envisager cinq types de stratégies de phytoremédiation particulièrement prometteuses :

□ *la phytoextraction*: est basée sur l'utilisation de végétaux hyper accumulateurs, qui absorbent les métaux du sol et les accumulent dans des organes aériens faciles à récolter (McGrath, 1998). Cette méthode, qui se révèle efficace pour une grande variété de métaux lourds (Pb, Cd, Ni, Zn, ...), est aujourd'hui proposée par de nombreuses sociétés américaines.

□ *la phytovolatilisation*: permet la transformation en produits volatiles puis le relargage dans l'atmosphère d'éléments tels que le mercure ou le sélénium. Cette approche, encore au stade expérimental, fait actuellement l'objet de recherches très actives ; les résultats récents (Bizily *et al.*, 1999) dans ce domaine sont particulièrement encourageants.

□ *la rhizofiltration*: utilise les capacités élevées du système racinaire de certains végétaux pour fixer les polluants d'un milieu liquide. Cette méthode a notamment été testée en Ukraine dans le cadre de la dépollution du site de Tchernobyl.

□ *la phytostabilisation* : n'est pas une méthode de dépollution *sensu stricto*, mais elle permet de diminuer la mobilité des contaminants en limitant l'érosion et le lessivage du sol. Cette approche vise ainsi à limiter les risques de transfert de la pollution en dehors du sol contaminé

et permet en même temps une meilleure intégration paysagère pour des sites présentant d'importants volumes impossibles à stocker en décharge de classe I.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. **Abdelazim,H; El Mosehy,KH,M. 2004.** Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez canal by sequential extraction. *Journal of marine systemes*, Volume 56, Issus 3-4, pp 363-374.
2. **Ablain, F. 2002.** Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse de doctorat, université de Rennes I, pp7-36.
3. **Abrahams, P.W. 2002.** Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment* 291, pp 1-32.
4. **Abulkashem, MD; Bal Ram Singh. 1998.** Heavy metal contamination of soil and vegetation in the vicinity of industries in Bangladesh. Kleuver Academic Publishers.
5. **Adam, C; K. Beaugelin-Seiller. 2005.** Fiche radionucléide: manganèse 54 et environnement. Direction de l'environnement et de l'intervention, Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN, pp 2-13.
6. **Adam,C; Beaugelin-Seiller,K. 2001.** Manganèse 54 et environnement, Fiche radionucléide, IRSN, Direction de l'environnement et de l'intervention, Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, pp 6-20.
7. **Ademe. 1995.** Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Edition Ademe. Connaître pour agir: guide et cahier techniques, 209 p.
8. **Adler,E. 2001.** Boues d'épurations et métaux lourds: éléments d'informations. *Hexagone Environnement* N° 36, pp27-29.
9. **Adriano, D.C. 2001.** Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry,

- bioavailability and risks of metals. 2nd Springer-Verlag, New-York, Berlin, Heidelberg.
10. **AFNOR. 1998.** Qualité du sol, description du sol, NF. 31-003.
 11. **Ali Awan,M; Baig, MA; Iqbal,J; Aslam, MR, and Ljaz, N. 2001.** Recovery of chromate from tannery wastewater. *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry*, 3p.
 12. **Allen,H,E; Hassen,D,J. 1996.** The importance of trace metalspeciation to water quality criteria, *Water environment research*, pp 68-42.
 13. **Alloway,B,J. 2004.** Zinc in soils and crop nutrition, International Zinc association, Tervueren, 1150 Brussels, Belgium
 14. **Aloway,B,J. 1995.** Heavy metals in soil, New york, N 4: Blackie Academic and Professional Publication, 368 p.
 15. **Amuzu, A, T; Biney, C; Calamari, D; Ochumba,O; Osubanjo,O; Radegonde,V; Saad,M,A,H. 1994.** Etude des métaux lourds. *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain*, pp 154-164.
 16. **Andy,D,W; William,J. 1995.** Environmentalhydrology, Edition Lewis publishers, New York, pp 333-334.
 17. **Angelos,M,G; Kutala,V,K; Torres,C,A; HE,G; Stoner,J,D;Mohammed,M; Periannan,K. 2005.** Hypoxic reperfusion of the ischemicheart and the oxygene radical generation. *AMJ Physiol heart cird phusyol*, Volume 26. 19 p.
 18. **Arnaud, P. 1997.** Cours de chimie physique, Dunod. pp 15-20.
 19. **Association française de normalization (AFNOR). 1995.** Recueil des normes françaises, Essai écotoxicologiques: environnement, ed AFNOR, pp 317-347.

20. **Audry, S. 2003.** Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, pp 86-87.
21. **Baize, D. 2000.** Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français – résultats du programme ASPITET. *Courrier de l'Environnement de l'INRA* 39, pp 39-54.
22. **Bansal, M.P; Vipin, B; Ashwani, K. 2001.** Effect of alpha-tocophérol on pulmonary antioxidant defense system and lipid peroxydation in cigarette smoke inhaling mice. *BMC Biochemistry*, 2, 14 p
23. **Baranger, P.H; Guyonnet, D; Le Gern, C; Lemièr, B; Seguin, J.J. 2001.** Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Edition BRGM. Pp 17-18.
24. **Barbier, J; Piantone, P.** Résidus de procédés thermiques: Elaboration d'un référentiel. BRGM/RP-50888-FR, Orléans: BRGM, 70p
25. **Bayard, R; Desjardin, V; Gourdan, R. 2002.** Biolixiviation et bioimmobilisation des métaux lourds dans les sols. Contrat ADEME N° 9874034, Essai de traitement de sol villeurbanne, France, LAEPSI- INSA de Lyon, 159 p
26. **Beauchamp, C; Fridovich, I. 1971.** Assay of superoxyde dismutase. *Anal biochem* 44, pp 276-287.
27. **Ben Bouih, H; Nassali, H; Leblans, M; et Srhiri, A. 2004.** Contamination en métaux traces des sédiments du lac Fouarat (Maroc). *Afrique SCIENCE* 01(1), ISSN 1813-548X, pp 109 – 125.
28. **Berthelin, J; Leyva, C; Touitain, F. 1994.** Biologie des sols: rôle des organismes dans l'altération et l'humification. Tome II, Paris, France, Masson, pp 143-237
29. **Bizily, S.P; Rugh, C.L; Summers, A.O; Meagher, R.B. 1999.** Phytoremediation of methylmercury pollution: merB expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance

- to organomercurials. Proceedings of the National Academy of Sciences 96, pp 6808-6813.
30. **Blasco J, Saenz V, Gomez-Parra A. 2000.** Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. The Science of the Total Environment 247:189-199. **in Géffard, O.2001.**Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés: évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, pp 9-21
31. **Bliefert, C; Perraud,R. 2001.** Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets. De boeck édition. P 369-389.
32. **Bonnet C. 2000.** Développement de bioessais sur sédiments et application à l'étude en laboratoire de la toxicité des sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse Sciences Fondamentales et Appliquées ; Université de Metz, 198 p.
33. **Bonnomet, V; Le Goff, F. 2004.** Devenir et comportement des métaux dans l'eau: biodisponibilité et modèle BLM. Rapport technique du ministère de l'écologie et du développement durable, Drection de l'eau pp 8-25
34. **Bounnit, S; El Meray1, M; Chehbouni2 A; Ait Hsine3, H. 2003.** Comportement des elements métalliques (Cu, Cd, Pb, et Zn) dans trois types de boues résiduares de la ville de Marrakech- Maroc. Etude analytique et traitement. Phys. Chem. News 17. 113-125, pp 113-123.
35. **Bourrelier,P,H; Berthelin,J. 1998.** contamination des sols par les éléments en trace; les risques et leurs gestion. Académie des sciences rapport N° 42, edition TEC et DOC, pp 83-155
36. **Brooks, R.R. 1998.** Biogeochemistry and hyperaccumulators. In: Brooks, R.R. (Ed.). Plants that hyperaccumulate heavy metals. CABI Publishing Wallingford, pp 95-118.

37. **Brummer,G,W; Gerth,J; Herms,U.1986.** Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift fuer pflanzenernaehrungund Bodenkunde*, Volume 149,pp 382-398
38. **Buffle, J.P; Mallevalle, J. 1974.** Le rôle des matières humiques envisagées comme agent d'accumulation et véhicule des substances toxiques dans les eaux. *Tech. Sci. Mes.* 6, pp 331-340.
39. **Bureau National d'Etude Pour le Développement Rural (BNEDR). 2004.** Projet de l'inventaire forestier national (2000-2005).
40. **Burgess, R,M; Scott, K,J. 1992.** The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column : Processes and Effects. In: *Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA, pp 129-165.
41. **Casas,S. 2005.** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat, Université du sud toulon var, pp 10-35.
42. **Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2000.** Etude sur les Possibilités de Prévention de la Pollution dans le Secteur Industriel du Tannage de la Région Méditerranéenne.pp10-83
43. **Chapman, P,M; Wang, F; Janssen, C; Persoone, G; Allen, H,E. 1998.** Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can J fish Aquat Sci* 55:2212-2243.
44. **Chatain, V.2004.** Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autre constituants inorganiquesprésents dans les sols issus d'un site minier aurofère. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliqués de Lyon, France, P41-55
45. **Chion, CT. 2006.** Partition and adsoption of organic contaminants in environnemental systems. A Jhon Wiley et sons, INC, Publication.

46. **Chiron, S; Jeannot,R; Lemièrre,B. 2001.** Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués , Edition BRGM, 83 p
47. **Claiborn, A. 1985.** Catalase activity. In: CRC hand books of methods for oxygen radical research. Ed greewald RA, CRC Press, Boca, Raton, pp 283-284.
48. **Collinet,G. 2003.** Eléments traces métallique dans les sols: contribution à la connaissance des déterminants de leurs distribution spatiale en région limoneuse Belge. Thèse de doctorat, Faculté universitaire des sciences agronomique de Gembloux,Belgique, pp 10-67
49. **Croot P.L., Karlson B., Van Elteren J.T. and Kroon J.J. (1999).** Uptake of ^{64}Cu -Oxine by marine phytoplankton. Environ. Sci. Technol. 33:3615-3621. **in Devez,A. 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rurale, des eaux et des forêts, 19p.
50. **Dange, C. 2002.** Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien: Approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, pp 45-57
51. **Das,P; Samantaray,S et Rout,R. 1997.** Studies on cadmiumtoxicity in plants: a review environ pollut,98,pp 29-36
52. **Daum-Badouard. 2006.** Les lésions des acides nucléiques : détection par CLHP-SM/SM dans les milieux biologiques humains et intérêt comme biomarqueurs du stress oxydant et de l'inflammation. Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble, pp 13-51.
53. **Davis, J,A; et Leckie, J,O. 1978.** Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environmental Science and Technology, 12, pp 1309-1315.

54. **De Moffarts, N; Kirschvink, J; Pincemail, P; Lekeux. 2005.** Impact physiologique et pathologique du stress oxydant chez le cheval. *Ann Med Vét*, 149, pp 1-5
55. **Debièche, T, H. 2002.** Évolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle. Application à la basse plaine de la Seybouse, Nord-Est Algérien. Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, pp 38-60
56. **Degobert Paul. 1992.** Automobile et pollution. Edition TECHNIP, pp 43-44
57. **Delolme, C. 1998.** Bibliographical synthesis about interactions between microorganisms and metals / influence on infiltration device behaviour. Junior scientist workshop on runoff pollution and stormwater infiltration, Préfailles/Nantes, 12-15 Mars, 37-47 pp. **in Pagotto, C. 1999.** Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaines routier. Thèse de doctorat, université de Poitiers, P 48-56.
58. **Devez, A. 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, pp 15-20
59. **Dibenetto, M. 1997.** Les métaux lourds: techniques spectrales. Ecole nationale supérieure des mines de saint-Etienne, P 5-12
60. **Djellit, H. 1987.** Evolution tecto-métamorphique du socle kabyle et polarité de mise en place des nappes de flyschs en pétra kabyle occidentale (Algérie). Thèse de doctorat, université de Paris sud, 206 p. **in Laib, S. 2003.** Evaluation de la contamination de l'eau, des sédiments et des plantes par les effluents résiduels de la tannerie de Jijel. Thèse de Magister, Université de Jijel, pp 48-49.
61. **Duchaufour, P. 1997.** Abrégé de pédologie: sol, végétation, environnement. 5ème édition, Paris, France, Masson SA, 291 p

62. **Eckenfelder, WW; Vandevanna, L. 1982.** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, caractérisation technique d'épuration, aspect économique. Edition TEC et DOC Lavoisier.
63. **Ehrlich, H.L. 1996.** Geomicrobiology. 3^{eme} edition, New York, NY:Marcel Dekker Inc, 719 p
64. **El blidi, S; Fekhaoui,M; Serghini, El abidi, A; et Drissi, L. 2003.** Comportement des éléments traces métalliques dans l'agrosystème rizière du Gharb (Maroc). Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie, n°29, 63-70, pp 65-69.
65. **El Sayed. 1988.** Contribution à l'étude du comportement géochimique de quelques métaux traces (Cu, Fe, Mn, et Zn) et de la matière organique dans le milieu estuarien, Cas de l'estuaire de la Loire et de la Rade de Brest. Thèse de doctorat, université de Bretagne occidentale.
66. **Espiau, P. 1994.** Le complexe absorbent. In: **Bonneau, M; Souchier,B. 1994.** Pédologie tome II, constituants et propriétés du sol. Paris, France, Masson, pp 489-510.
67. **Ettajani,H. 1994.** Transfert des éléments traces essentiels ou toxiques dans la chaîne trophique marine à mollusque. Thèse, Université de Tours, France, pp 199.
68. **Eugène Angelier. 2001.** Ecologie des eaux courantes. Edition TEC et DOC, pp 162-163
69. **Favier, A. 1997.** Le stress oxydant: intérêt de sa mise en évidence en biologie médicale et problèmes posés par le choix d'un marqueur. Ann. Biol. Clin, 55, pp 9-16.
70. **Fifield,F; Haines, P,J. 1995.** Environmental analytical chemistry. Edition Chapman and Hall, pp 320-326
71. **Florence, T.M. 1982.** Development of physico-chemical speciation procedures to

- investigate the toxicity of copper, lead, cadmium and zinc towards aquatic biota. *Anal. Chim. Acta* 141, pp 73-94.
72. **Förstner, U; Wittmann, GTW. 1979.** Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, New-York, pp 475.
73. **François M; Li D; Dubourguier H.C; Douay F. 2002.** Facteurs déterminants de la mobilité des métaux (Pb, Cd et Zn) dans les sols contaminés autour de deux usines métallurgiques du Nord de la France. Journées Nationales de l'Etude des sols, 22-24 octobre 2002, Orléans.
74. **Frendrup Willy. 2002.** Tanneries and Environment 40 Years' Development, Tanweek Seminar, Borås, Sweden 19 November 2002.
75. **Gadd,G.M. 1992.** Metals and microorganisms: a probleme of definition. *FEMS Microbiol Lett*, Volume 79,pp 179-203
76. **Gaid, A. 1984.** Epuration biologique des eaux usées urbaines. Academic publication, édition office, Algiers.
77. **Garabrant,D; Wegman,D. 1984.** Cancer mortality among shoe and leather workers in Massachusetts, *American journal of industrial medicine*, Volume 3 N° 4, pp303-314
78. **Gaujous,D. 1995.** La pollution des milieux aquatiques, aide mémoire. 2^{em} édition, TEC et DOC, Paris.
79. **Géffard, O.2001.** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés: évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, pp 9-21
80. **Gondek,k;Kopec,M. 2006.** Heavy metal binding by organic substance in sewage sludge of various origin. *Electronic journal of polish agricultural universities*, Volume 9, Issue 3, Topic environmental development.

81. **Grabowska,L; Kozłowska,J; Kozłowski, R; Mankowski,I; Szpakowski, B. 2003.** Métaux lourds dans l'environnement menaces et possibilités de riposte. Institut des fibres naturelles, Poznan, Centre de recherche pour l'agriculture et la forêt Pologne.
82. **Grange, D; Mennissier,F; Pescheux, F; Ranchet, G. 1988.** Analyse des eaux. Influence des conditions de conservation des échantillons. Rapport LCPC, Paris, France, N° PC pp 7-22
83. **Gutteridge, J,M; Halliwell, B. 1992.** Comments on review of Free Radicals in Biology and Medicine. second edition, Free Radic Biol Med 12, pp 93-95.
84. **Harrison, R,M. 1996.** Pollution: causes, effects and control. 3eme édition, The royal society of chemistry pp 318-433
85. **Hart, B.T; Davies, S.H. 1976.** Physico-chemical forms of trace metals and the sediment-water interface. Interactions between sediments and fresh water. In Proceedings of an international symposium held, Amsterdam, pp 398-402.
86. **Haton, C. 2005.** Effets des rayonnements ionisants sur la structure et la fonction de la cellule épithéliale intestinale. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, Pierre et Marie Curie, pp 43-58.
87. **Hébrard-Labit, C; Meffray, L. 2004.** Comparaison de méthodes d'analyses des éléments traces métalliques et HAP sur les sols et les végétaux. CERTU, 120 p
88. **Herbillon,A,J.1994.** Oxyde de fer, gibbsite, oxyde de manganèse et minéraux allophaniques. Tome II, Paris,France,Masson, pp 17-45
89. **Hilgers,K; Stoll,T; Skakun,Y; Coenen,H,H; QUAIM,S,M. 2003.** Cross-section measurements of the nuclear reactions nat Zn(dx)64Cu, 66 Zn (d, alpha)64Cu and 68Zn(p, alphan)64Cu for production of 64 cu and technical developments for small scale production of 67 Cu via the 70Zn(p, alphan)67 Cu process. Appl Radiat Isot,

59(5-6), pp 343-51

90. **Huang, M.T; Xie, J.C; Wang, Z.Y. 1997.** Effect of tea, decaffeinated tea, caffeine on UVB light-induced complete caecemogenesis in SHK-1 mice demonstration of caffeine as a biologically important constituent of tea. *Biol Res*, 13: 2623-2629
91. **Institut national de recherche et de sécurité (INRS). 1990.** Manutention, manipulation et transfert des peaux dans les tanneries-mégisseries (Paris).
92. **Iqbal, M; Izhar-ul-Haque; Berns, J.A.S. 1998.** The leader sector, Environmental report, DRAFT. National environmental consulting (Pvt) Ltd.(NEC), Pakistan.
93. **Iqbal, M; Som, D.S; Ysumasa, O; Massayoshi, F; and Shigero, O. 2003.** Dietary supplementation of curcumin enhances antioxidant and phase II metabolising enzymes in ddy male mice: possible role in protection against chemical carcinogenesis and toxicity-pharmacology and toxicology, 92, pp 35-38.
94. **Iqbal, M; Izhar el haque; Berns, J.A.S. 1998.** The leader sector: environmental technology program for industry. DRAFT, pp 1-27
95. **Jenkins, R.R. 2000.** Exercise and oxidative stress methodology: a critique. *Am. J. Clin. Nutr*, 72, pp 670S-674S.
96. **Jenne, E.A. 1968.** Control on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In *Trace Inorganics in Water. Advances in Chemistry Series 73*, American Chemical Society.
97. **Josso, Y. 1975.** Etude de la pollution par le plomb du sol et des végétaux le long des grands axes routiers du département de Loire- Atlantique. Thèse de doctorat, université des sciences pharmaceutiques de Nantes, 88p
98. **Jourdan, B; Piantone, P; Guyonnet, D. 2005.** Atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM/RP-54417-fr.

99. **Journal officiel de la république Algérienne N° 26. 2006.** Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents liquides industriels.
100. **Juste, C; Chassin, P; Gomez, A; Linères, M; Mocquot, B; Feix, I; and Wiart J. 1995.** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Convention Ademe/INRA. 209 pp.
101. **Juste,C. 1988.** Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. Science du sol, Volume 26, pp 103-112
102. **Kallenberger, W. 1978.** A study of yeasts in chrome tanning and processing, Journal of the American Leather Chemists Association, volume 73, pp 6-21.
103. **Kanwaljit, C; Sangeeta, P; Naveen, T. 2005.** Hesperidin, a citrus bioflavonoid, decreases the oxydative stresse produced by carbon tetrechloride in rat liver and kidney. BMC Pharmacology, 5, 2p
104. **Karbassi, AR; Nabi-Bidhendi, GH; Bayati. 2005.** Environmental geochemistry of heavy metals in a sediment core off Bushehr, Pursian gulf. Iranian journal of environmental health, Science and engeineering, Volume 2, Num 4, pp 255-260.
105. **Kolowski Rodrigues, M.L, Laquintinie Formoso. M.T. 2005.** Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediment affected by tannery activities. Water, Air, and Soil Pollution .Springer 2006, 169: pp 167-184
106. **Kong,I,C; Bitton, G; Koopman,B; Jung,K,H. 1995.** Heavy metal toxicity testing in the environmentalsamples. Environmental contamination and toxicology, pp 119-142
107. **Lahouel, M. 2005.** Interaction flavonoides-mitochondrie et rôle de la propolis dans la prévention de l'apoptose induite par certains médicaments anticancéreux. Thèse de

- doctorat de l'université de Mentouri de Constantine, Algérie, pp 61-80.
108. **Laib, S. 2003.** Evaluation de la contamination de l'eau, des sédiments et des plantes par les effluents résiduels de la tannerie de Jijel. Thèse de Magister, Université de Jijel, pp 48-49.
109. **Lau S,S,S; Chu, L,M. 1999.** Contamination release from sediment in a coastal wetland. *Wat Res* 33(4), pp 909-918.
110. **Léonard,A. 1990.** Les mutagènes de l'environnement. Masson, Paris, pp 35-39
111. **Lespagnol. G. 2003.** Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne , et l'Université Jean Monnet, pp 40-46.
112. **Long E.R. 2000.** Degraded sediment quality in US estuaries: A review of magnitude and ecological implications, *Ecol Appl* 10(2): pp 338-350.
113. **Loué A.1993.** Oligo-éléments en agriculture. 2ème édition, Editions Nathan, Paris, 577 p.
114. **Lovley,D,R.1993.** Dissimilatory metal reduction. *Annu Rev Microbiol*, Volume 47, pp 263-290.
115. **Lowry, O.H; Rosebrough, N.J; Farr, A.L; Randall, R.J.1951.** Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol chem.*, 193, pp 75-265.
116. **Lubunska,I; Brigden,K; Stringer,R; Johnson,P;Santillo,D; et Ashton,J. 2000.** Identification and environmental significance of the organic pollutants and heavy metals in samples associated with Arlei and Meiner tanneries, Las Toscas, Santa Fe Province, Argentina. *Green peace, Americas Tour*, pp 6-17.

117. **Martignone, G. 1964.** *Treatise on Practical Tanning* (Turin, Levrotto and Bella).
118. **Matés, J.M; Perez-Gomez, C; Nunez de Castro I. 1999.** Antioxidant enzymes and human diseases. *Clin Biochem*, Volume 32 (8), pp 595-603.
119. **Mathieu, C; Pieltain, F. 2003.** *Analyse chimique des sols*. Edition TEC et DOC, Lavoisier, pp 26-28.
120. **Mc lean, J,E; Bledsoc,B,E. 1992.** Behaviour of materials in soils. US. EPA/540/S, 92/0/8, Rober,L,S Kerr laboratory
121. **McCauley D.J; DeGraeve G.M; Linton T.K. 2000.** Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy* 3: pp 133-144.
122. **McGrath, S.P. 1998.** Phytoextraction for Soil Remediation. In: Brooks, R.R. (Ed.). *Plants that hyperaccumulate heavy metals*. CABI Publishing, Wallingford, pp 261-287.
123. **Mercier Béatrice. 1997.** Radicaux libres et stresse oxydant. Aspect biologique et pathologique. Lavoisier ed, 548p.
124. **Miquel, G. 2001.** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques P94-272
125. **NAS/NRC. 1989.** Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington. in **Casas,S. 2005.** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat, Université du sud toulon var, pp 10-35.
126. **Nassali, H; Ben Bouih, H; Srhiri, A; et Dhabbi, M. 2004.** Influence des rejets des

- eaux usées sur la composition des eaux de surface et des sédiments superficiels du lac Merja Fouarate au Maroc. Afrique SCIENCE 01(1) ISSN 1813-548X, pp 145 – 165.
127. **Olive, G. 2005.** Chimie industrielle. Tome II- l'eau. Ecole industrielle et commerciale de la ville de Namur, 3^{em} édition, 37p.
128. **Orala Rahime; Sureyya Meriçb; Elena De Nicolac; Domenico Petruzzellid; Claudio Della Roccab; Giovanni Paganoc. 2006.** Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater. Elsevier, 51p.
129. **Orala, R; Meriçb. S; De Nicolac. E; Petruzzellid. D; Roccab. C.D; Paganoc.G. 2006.** Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater. Elsevier, pp 48-57.
130. **Pagotto, C. 1999.** Etude sur l'émission et le trabsfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaines routier. Thèse de doctorat, université de Poitier, P 48-56, P196-202
131. **Perrono, P. 1999.** les micropolluants métalliques des boues des stations d'épurations urbaines et l'épandage agricole. Mem D.U.E.S.S. D.E.P, Univ Picardie, Amiens.
132. **Phinney J. and Bruland K (1997b).** Trace metal exchange in solution by the fungicides ziram and maneb (dithiocarbamates) and subsequent uptake of lipophilic organic zinc, copper and lead complexes into phytoplankton cells. Environ. Toxicol. Chem. 16:2046-2053. in **Devez, A. 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rurale, des eaux et des forêts, 19p.
133. **Phinney J. and Bruland K. (1997a).** Effects of dithiocarbamate and 8-hydroxyquinoline additions on algal uptake of ambient copper and nickel in South San Francisco Bay water. Estuaries 20:66-76. in **Devez, A. 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rurale, des eaux et des forêts, 19p.

134. **Phinney, J and Bruland, K. (1994).** Uptake of lipophilic organic Cu, Cd and Pb complexes in the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Environ. Sci.Technol.* 28:1781-1790. in **Devez,A. 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rurale, des eaux et des forêts, 16p.
135. **Pichard, A. 2000.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Cadmium et ses dérivés. INERIS-DRC-01-25590-ETSC-API/SD-N° 249, 40p.
136. **Pincemail, J; Defraigne, J.O; Limet, R. 1996.** Oxidative stress in clinical situations-fact or fiction? *Eur. J. Anaesthesiol.*, 13, pp 219-234.
137. **Piron-Frenet,M; Bureau,F; Pineau,A. 1993.** Lead accumulation in surface roadside soil: its relationship to traffic density and meteorological parameters. *The science of the total environment*, Volume 144, pp297-304
138. **Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE). 1991.** Tanneries and the Environment. A Technical Guide, Industry and Environment Office, Technical Report Series No. 4 (Paris).
139. **Ramade, F. 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience.Paris.FRA.785 p
140. **Rasmussen, A,D; Andersen, O. 1999.** Cadmium transfer between water and sediments studied in laboratory experiments and with a computer model. *Bull Environ Contam Toxicol* 63, pp 720-727
141. **Rivière,J,L. 1998.** Evaluation du risque écologique des sols pollués. Edition TEC et DOC,69 p
142. **Robert, M. 1996.** Le sol interface dans l'environnement ressource pour le

- développement. Masson, Paris Milan Barcelone, pp 152-168
143. **Rodier, J. 1996.** L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8^{em} édition DUNOD.
144. **Rodier, J. 2005.** L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 9^{em} édition DUNOD.
145. **Rollin, C; Quiot, F. 2006.** Eléments traces métalliques: Guide méthodologique recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines, INERIS, P 23-56
146. **Sanità di Toppi, L; Gabbrielli, R. 1999.** Response to cadmium in higher plants. Environmental and Experimental Botany 41, pp 105-130.
147. **Schaefer, RT. 1975.** La matière organique du sol. 1^{er} séminaire sur la connaissance du sol du maghreb, Institut national agronomique El Harrache , Alger.
148. **Schäfer U. 2004.** Manganèse. In: Elements and their Compounds in the Environment. Eds. Merian, Anke, Ihnat et Stoeppler. 2ème édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol2, Metals and their Compounds, pp 901-930.
149. **Schneider,G. 2005 .**Le curage des sédiment des cours d'eau.INRA-Meet S, pp 197-199
150. **SCS Engineers. 1967.** Assessment of Industrial Hazardous Waste Practices in Leather Tanning and Finishing Industry the U.S. EPA.
151. **Singer, P.C. 1977.** Influence of dissolved organic on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. In : Fate of pollutants in the air and water environment. Part I. Edited by I.H. Suffet. New York, pp 155-188.
152. **Soldo D; Behra R. 2000.** Long-term effects of copper on the structure of freshwater

- periphyton communities and their tolerance to copper, zinc, nickel and silver. *Aquatic Toxicol.*47: pp 181-189.
153. **Sposito, G.**1989. *The chemistry of soils*. Oxford,UK,Oxford university press, 277 p
154. **Stolz,J,F; Basu,P; Oremland,R,S.** 2002. Microbiol transformation of elements: the case of arseni and selenium. *Int Microbiol*, Volume 5,pp 201-207
155. **Stumm,W; Sulzberger,B.**1992. The cycling of iron in natural environments: considérations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochemica et Cosmochemica acta*, Voloume 56,pp 3233-3257
156. **Tailuan,N; Andrew,D; Sutton; Marcin; James,C; Gary,J; Philip,P.** 2005. Synthesis of a stable compound with five fold Bouding between two chromium cebters. *Science*,Volume 10,Issue 5749, pp 796-797
157. **Tessier, A; Turner, D.R. (Eds.)**.1995. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New York : John Wiley and Sons, 679 pp.
158. **Thorstensen, T,C.** 1993. *Practical leather technology* ,Malabar, Floride, Robert E. Krieger Publishing Company.
159. **Tonneau, J.** 2003. D'un bout à l'autre de la chaine . *Pringtemps des sciences*, 10 p
160. **Tricot, A.** 1999. *Le cadmium*. *Encyclopedia Universalis*, France
161. **Truhaut, R.** 1977. *Ecotoxicology : objectives, principles, and perspectives*. *Ecotox Envir Saf* 1, pp 151-173.
162. **Valsecchi, M; et Fiorio, A.** 1978. Operating cycle in the tanning industry and related risks, *Securities*, volume 63, pp 132-144.
163. **Vigyan.** 1993. *Assessment of Information Available_Through State & Local Air*

Pollution Control Agencies to Support NESHAP Development .the U.S. EPA

164. **Webber,MD; Singh,SS. 1999.** Contamination des sols agricoles. Centre de recherche de l'est sur les céréales et les oléagineux (CRECO), Canada, Chapitre 9.
165. **Wolin,M,S; Ahmad,S; Gupte,S,A. 2005.** Oxydant and redox signaling in vascular oxygene sensing mechanisms: basic concepts, current controversies, and potential importance of cytosolic NADPH, *Am J Physiol lung cell Mol Physiol*, Volume 289 (2), pp 159-173
166. **Wuthrich. S. 2001.** Effect of copper on the Gluthation metabolism in *Oocystis marssonii*. *Ecotoxicology of algal communities and populations* pp 6-6.
167. **Yong,R,N; Mohamed,A; Warkentin,B.1992.** Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam, Netherlands. Elsevier sciences, 327 p. *Developments in geotechnical engineering, volume 7B.*
168. **Zhang, L; Ye. Feng, H; Jing, Y; Guyang, T; Liang, R; Gation, C; Chen, W. 2007.** Heavy metal contamination in western xiamen Bay sediment and its vicinity, china. Elsevier.
169. **Zhon,F; Guo, H; Hao,Z. 2007.** Spatial distribution of heavy metal in Hong Kong's marine sediments and their human impacts: AGIS based chemometric approach. Elsevier.
170. **Zini, R; Morin, C; Bretelli,A,A; Tillement, J.P.1999.** Effects of resveratrol on the rat brain respiratory chain. *Drugs example clin Res.*25, pp 87-97.
171. **Zoumis, T; Schmidt, A; Grigorova, L; Calmano, W. 2001.** Contaminants in sediments: remobilization and demobilisation. *The Science of the Total Environment* 266, pp 195-202.

Annexes

ANNEXES

OFFICE NATIONAL DE LA MÉTÉOROLOGIE
STATION MÉTÉOROLOGIQUE : JIJEL AÉROPORT

Données climatologiques de l'année 2007

	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sept	Octo	Nov	Déc
Cumule mensuel des précipitations [millimètre]	12.3	74.5	268.5	70.6	14.4	26.4	3.3	4.8	70.8	142.9	291.4	211.3
Moyenne mensuelle des Températures max journalières [°C]	17.79	18.07	17.54	20.76	25.10	27.82	30.00	32.31	28.39	24.16	19.56	16.39
Moyenne mensuelle des Températures min journalières [°C]	6.84	9.02	8.44	12.49	14.29	17.82	19.89	21.34	18.63	16.27	10.39	8.29
Moyenne mensuelle des humidités [%]	79.5	81.0	73.7	79.8	71.9	75.4	73.0	70.3	75.4	80.3	76.4	77.3

ANOVA Station (eau)

pH

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,43971875	3	0,14657292	0,84493257	0,49535492	3,49029482
A l'intérieur des groupes	2,081675	12	0,17347292			
Total	2,52139375	15				

Conductivité

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1303184,19	3	434394,729	7,84149357	0,00367084	3,49029482
A l'intérieur des groupes	664763,25	12	55396,9375			
Total	1967947,44	15				

Eh

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	263659,25	3	87886,4167	18,6950942	8,0989E-05	3,49029482
A l'intérieur des groupes	56412,5	12	4701,04167			
Total	320071,75	15				

MES						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	460233,25	3	153411,083	66,559394	9,4944E-08	3,49029482
A l'intérieur des groupes	27658,5	12	2304,875			
Total	487891,75	15				
DCO						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	2419844,35	3	806614,782	471,91895	1,03E-12	3,49029482
A l'intérieur des groupes	20510,6775	12	1709,22313			
Total	2440355,02	15				
DBO						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	205290,688	3	68430,2292	7,01598148	0,00557556	3,49029482
A l'intérieur des groupes	117041,75	12	9753,47917			
Total	322332,438	15				
Cr						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,34101646	3	0,11367215	1,01942429	0,41828504	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1,33807467	12	0,11150622			
Total	1,67909113	15				
Pb						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,02673349	3	0,00891116	6,78063068	0,00631533	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,01577051	12	0,00131421			
Total	0,042504	15				
Cd						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,0038981	3	0,00129937	3,38504102	0,05409759	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,00460626	12	0,00038386			
Total	0,00850436	15				

<i>Mn</i>						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	2,05934451	3	0,68644817	1,61055832	0,23875975	3,49029482
	5,11461024	12	0,42621752			
Total	7,17395475	15				

<i>Zn</i>						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	0,44743352	3	0,14914451	6,94257169	0,00579493	3,49029482
	0,25779123	12	0,0214826			
Total	0,70522474	15				

<i>Cu</i>						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	0,00138919	3	0,00046306	1,83928984	0,19375621	3,49029482
	0,00302114	12	0,00025176			
Total	0,00441032	15				

ANOVA Compagne (eau) pH						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	1,51771875	3	0,50590625	5,98336824	0,0098242	3,49029482
	1,014625	12	0,08455208			
Total	2,53234375	15				

Conductivité						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	56451,1875	3	18817,0625	0,11780035	0,94791721	3,49029482
	1916842,75	12	159736,896			
Total	1973293,94	15				

<i>Eh</i>						
<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes A l'intérieur des groupes	27976,75	3	9325,58333	0,38311851	0,76707717	3,49029482
	292095	12	24341,25			
Total	320071,75	15				

MES						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	10283,25	3	3427,75	0,08612284	0,96630808	3,49029482
A l'intérieur des groupes	477608,5	12	39800,7083			
Total	487891,75	15				
BCO						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1158,2475	3	386,0825	0,0018994	0,99987888	3,49029482
A l'intérieur des groupes	2439192,07	12	203266,006			
Total	2440350,32	15				
DBO						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	62667,6875	3	20889,2292	1,03758852	0,41100222	3,49029482
A l'intérieur des groupes	241589,75	12	20132,4792			
Total	304257,438	15				
Cr						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,29681089	3	0,09893696	0,85844891	0,48890476	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1,38301017	12	0,11525085			
Total	1,67982106	15				
Pb						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,00389246	3	0,00129749	0,40324349	0,75333878	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,03861154	12	0,00321763			
Total	0,042504	15				
Cd						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,0021805	3	0,00072683	1,3792184	0,29639401	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,00632386	12	0,00052699			
Total	0,00850436	15				

Mn

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,93892763	3	0,31297588	0,60235673	0,62581528	3,49029482
A l'intérieur des groupes	6,23502712	12	0,51958559			
Total	7,17395475	15				

Zn

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,10771786	3	0,03590595	0,72111541	0,55841714	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,59750689	12	0,04979224			
Total	0,70522474	15				

Cu

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,00271424	3	0,00090475	6,40117181	0,00776274	3,49029482
A l'intérieur des groupes	0,00169609	12	0,00014134			
Total	0,00441032	15				

ANOVA Station (sédiment)
pH

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	0,64815	3	0,21605	1,2232996	0,34375912	3,49029482
A l'intérieur des groupes	2,11935	12	0,1766125			
Total	2,7675	15				

Conductivité

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	3696266,69	3	1232088,9	37,6379146	2,2081E-06	3,49029482
A l'intérieur des groupes	392823,75	12	32735,3125			
Total	4089090,44	15				

CaCO₃

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1056,32727	3	352,10909	21,3883035	4,1714E-05	3,49029482
A l'intérieur des groupes	197,552325	12	16,4626938			
Total	1253,87959	15				

CEC

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	216,831875	3	72,2772917	8,74123813	0,00239954	3,49029482
A l'intérieur des groupes	99,2225	12	8,26854167			
Total	316,054375	15				

Matière organique

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	26,0144188	3	8,67147292	96,2895181	1,1602E-08	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1,080675	12	0,09005625			
Total	27,0950938	15				

Cr

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	914210,466	3	304736,822	23,8814951	2,3944E-05	3,49029482
A l'intérieur des groupes	153124,495	12	12760,3746			
Total	1067334,96	15				

Pb

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	4001,25385	3	1333,75128	8,1662271	0,00313784	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1959,90329	12	163,325275			
Total	5961,15714	15				

Cd

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	1,8356945	3	0,61189817	2,59736036	0,10067611	3,49029482
A l'intérieur des groupes	2,8270155	12	0,23558463			
Total	4,66271	15				

Mn

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	57341,6995	3	19113,8998	14,4984023	0,00027055	3,49029482
A l'intérieur des groupes	15820,1431	12	1318,34525			
Total	73161,8426	15				

Zn

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	26965,0504	3	8988,35014	1,06302712	0,4010242	3,49029482
A l'intérieur des groupes	101465,146	12	8455,42882			
Total	128430,196	15				

Cu

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1417,29648	3	472,432159	9,31594826	0,00185612	3,49029482
A l'intérieur des groupes	608,546307	12	50,7121922			
Total	2025,84278	15				

ANOVA Compagne (sédiment)
pH

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1,6082	3	0,53606667	5,54886569	0,0126758	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1,1593	12	0,09660833			
Total	2,7675	15				

Conductivité

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	140231,188	3	46743,7292	0,14204729	0,93280125	3,49029482
A l'intérieur des groupes	3948859,25	12	329071,604			
Total	4089090,44	15				

CaCO₃

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	59,996523	3	19,998841	0,20106294	0,89365146	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1193,58689	12	99,4655743			
Total	1253,58342	15				

Matière organique

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	60,5253688	3	20,1751229	0,8082223	0,51329867	3,49029482
A l'intérieur des groupes	299,548125	12	24,9623438			
Total	360,073494	15				

CEC

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	46,626875	3	15,5422917	0,69223632	0,57417891	3,49029482
A l'intérieur des groupes	269,4275	12	22,4522917			
Total	316,054375	15				

Cr

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	60032,4021	3	20010,8007	0,23838876	0,86789773	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1007302,56	12	83941,8799			
Total	1067334,96	15				

Pb

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1227,97561	3	409,325203	1,03775915	0,41093444	3,49029482
A l'intérieur des groupes	4733,18153	12	394,431794			
Total	5961,15714	15				

Cd

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	1,0220445	3	0,3406815	1,12292052	0,3785221	3,49029482
A l'intérieur des groupes	3,6406655	12	0,30338879			
Total	4,66271	15				

Mn

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	7348,49383	3	2449,49794	0,44662634	0,72417311	3,49029482
A l'intérieur des groupes	65813,3488	12	5484,44573			
Total	73161,8426	15				

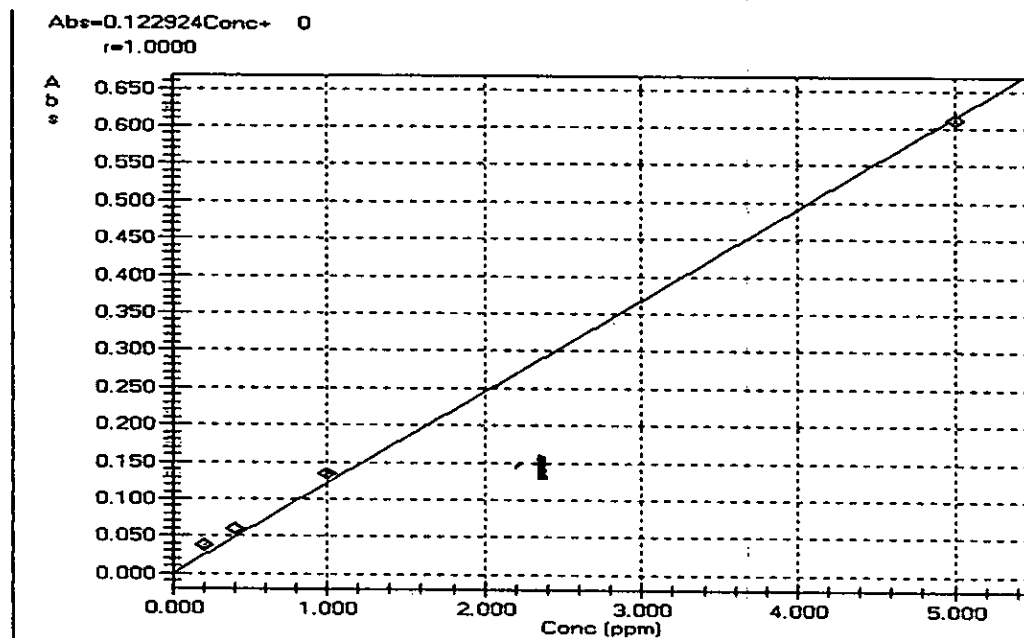
Zn

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	79625,0848	3	26541,6949	6,52596275	0,00724785	3,49029482
A l'intérieur des groupes	48805,1114	12	4067,09262			
Total	128430,196	15				

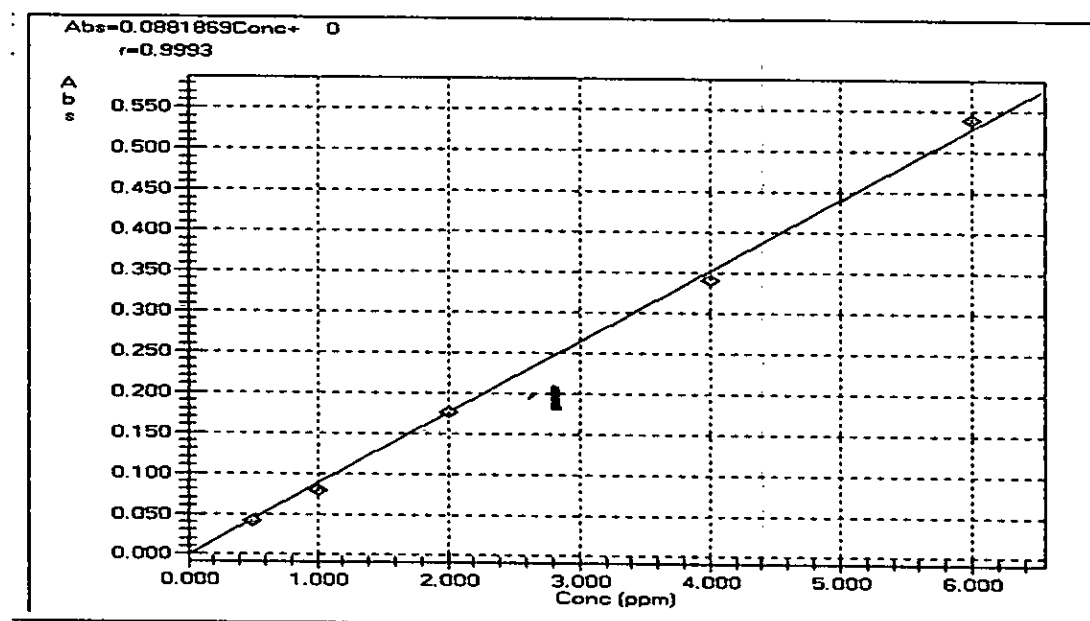
Cu

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	488,793189	3	162,931063	1,27202971	0,32813085	3,49029482
A l'intérieur des groupes	1537,04959	12	128,087466			
Total	2025,84278	15				

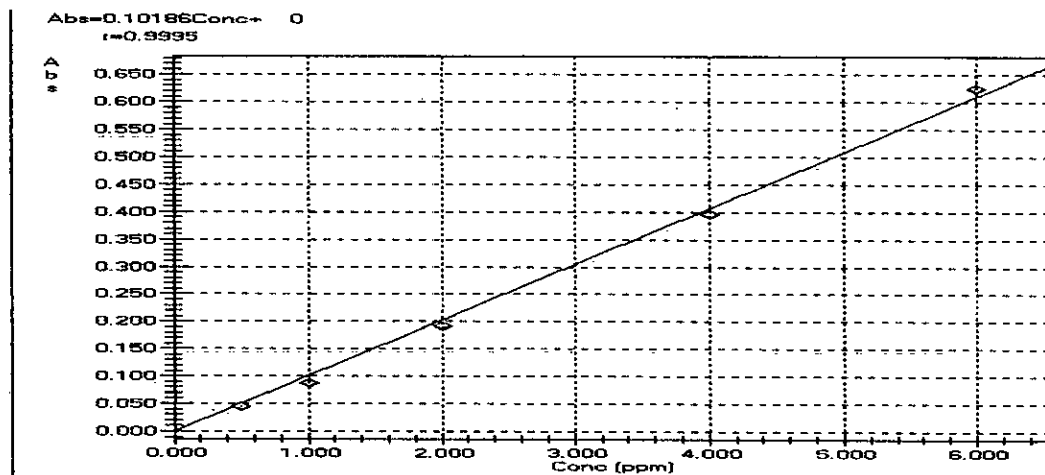
Courbe d'étalonnage du Cd utilisée en SAA:



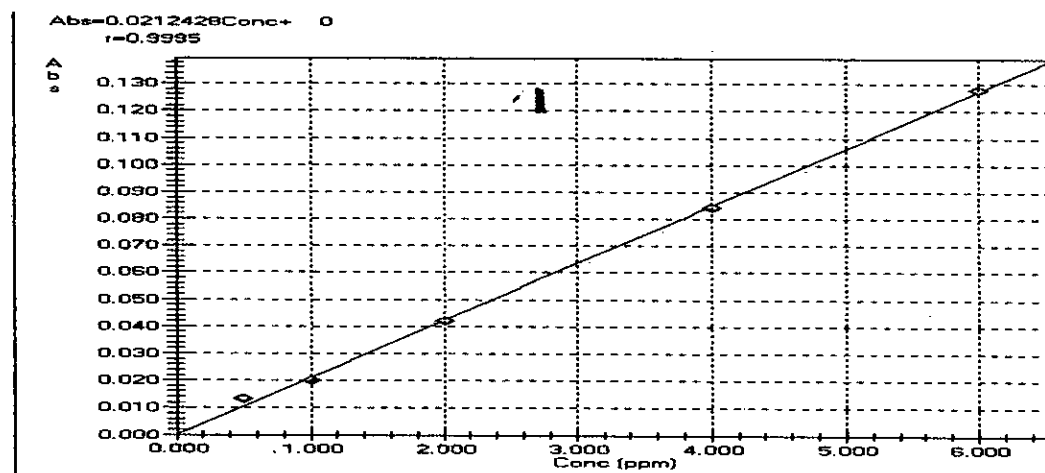
Courbe d'étalonnage du Mn utilisée en SAA:



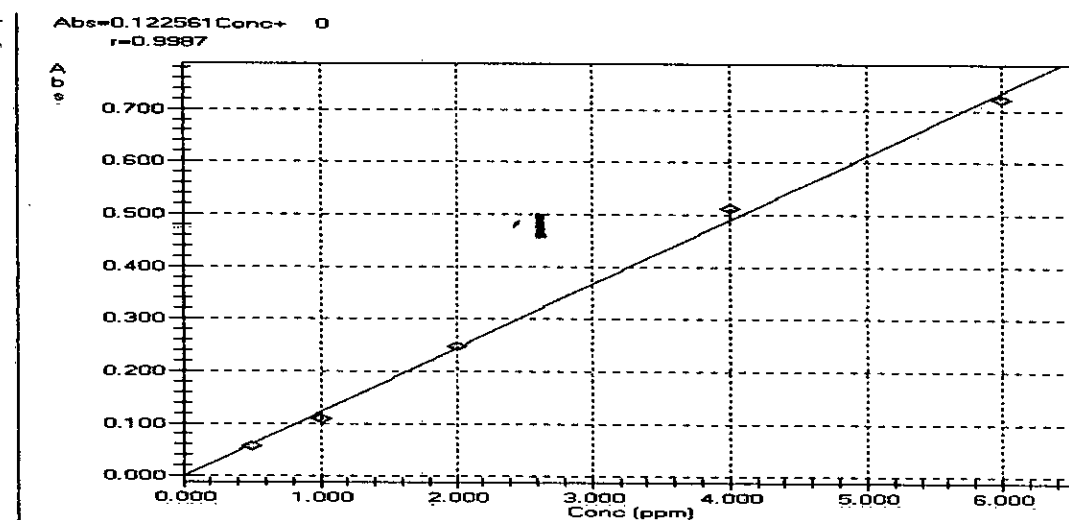
Courbe d'étalonnage du Cu utilisée en SAA:



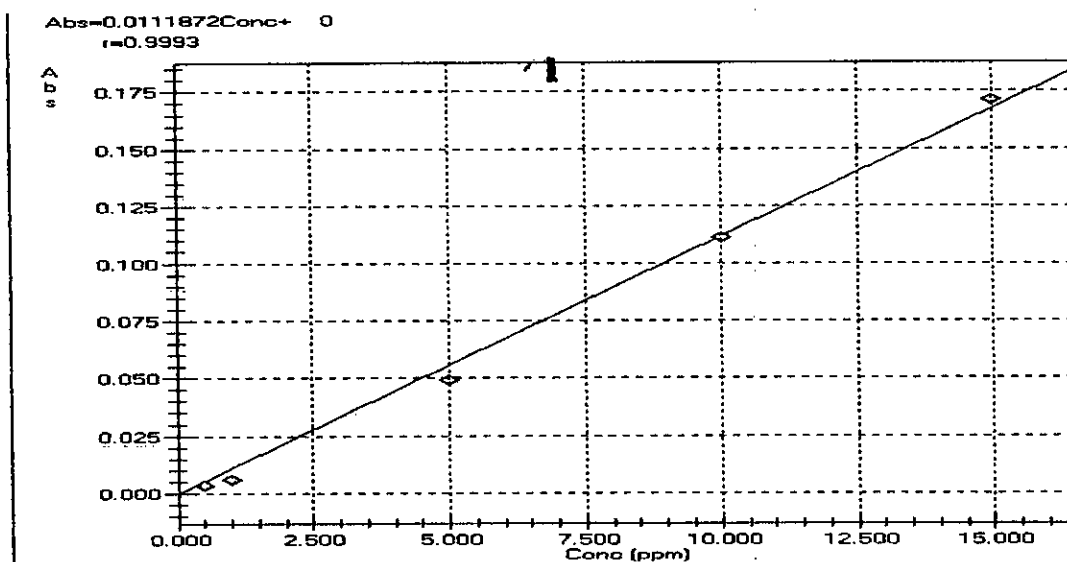
Courbe d'étalonnage du Cr utilisée en SAA:



Courbe d'étalonnage du Zn utilisée en SAA:



Courbe d'étalonnage du Pb utilisée en SAA:



Tampon TS: QSP 500 ml

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

Tampon TSE: QSP 500 ml

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

Solution hypotonique: QSP 10 ml

KH ₂ PO ₄	0.49g
Mgcl ₂	0.047g
pH 7.2	

Composition du milieu réactionnel pour le dosage de la SOD QSP 10ml du tampon

phosphate NaH₂PO₄

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

Evaluation biotoxécologique du risque de contamination de sols et d'eaux naturelles par les métaux lourds
susceptibles d'être présents dans des effluents de tannerie

RESUME

Dans le but d'évaluer le risque de contamination environnementale par les éléments traces métalliques susceptibles d'être présents dans les effluents rejetés par la tannerie de Jijel, des prélèvements d'eau et des sédiments ont été réalisés en différents points en amont et en aval de la tannerie. Des séries de prélèvements ont été effectuées afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'activité de la tannerie. Sur des prélèvements un dosage des éléments traces métalliques (Cr, Pb, Cd, Mn, Zn, et Cu) a été réalisé, ainsi qu'un suivi de quelques paramètres physico-chimiques, un aliquot des échantillons a été réservé à la mise en œuvre de tests biotoxécologiques de laboratoire en relation avec le stress oxydatif. Les résultats obtenus montrent des concentrations de Cr, Pb, Cd, et Zn dans l'eau élevées à l'aval qu'en amont de la tannerie, et des concentrations très élevées pour tous les éléments dans les sédiments en aval de la tannerie, ces concentrations dépassent largement les normes internationales. Les eaux prélevées en aval de la tannerie augmentent le taux du MDA mitochondrial, augmentent l'activité enzymatique de la SOD cytosolique et mitochondriale, et réduisent l'activité enzymatique de la CAT cytosolique et mitochondriale, ce qui prouve leur effet pro-oxydant.

Mots clés: métaux lourds, tannerie, Jijel, spectrométrie d'absorption atomique, stress oxydatif, eau, sédiments.

SUMMARY

In the goal to value the risk of environmental contamination by elements metallic traces susceptible to be present in sewages rejected by the tannery of Jijel, samples of water and sediments have been achieved in different points in uphill and downstream the tannery. Sets of samples have been done in order to get of the representative results of the activity of the tannery. On samples a dosage of elements metallic traces (Cr, Pb, Cd, Mn, Zn, and Cu) has been achieved, as well as a follow-up of some physico-chemical parameters, an aliquot of samples has been reserved to the implementation of laboratory biotoxécological tests in relation with oxydative stress. The obtained results show concentrations of Cr, Pb, Cd, and Zn in water raised to the downstream of the tannery, and of the very elevated concentrations for all elements in sediments downstream the tannery, these concentrations pass the international norms extensively. Waters appropriated downstream the tannery increase the rate of MDA mitochondrial, increase activity enzymatique of SOD cytosolique and mitochondrial, and reduce activity enzymatique of CAT cytosolique and mitochondrial, what proves their effect proxydant.

Key words: Heavy metals, tannery, Jijel, absorption atomique spectrometry, oxidative stress, water, sediment

المخلص

بهدف تقييم خطر التلوث البيئي الناتج عن المعادن الثقيلة التي يمكن أن تتواجد في مياه مجاري مدينة جيجل، تم القيام بالأخذ عينات من الماء و الرواسب من نقاط مختلفة قبل و بعد المدينة بهدف الحصول على نتائج ممثلة لنشاط المدينة على هذه العينات قمنا بقياس كمية المعادن الثقيلة (Cr, Pb, Cd, Mn, Zn, Cu) و كذلك متابعة لبعض المعايير الفيزيوكيميائية. بعض هذه العينات تم تخصيصها للقيام بالاختبارات البيوسمية ذات علاقة بالإجهاد المؤكسد. النتائج المحصل عليها بينت تراكيز ل Cr,Pb,Cd,Zn مرتفعة في الماء و جد مرتفعة في الرواسب بعد المدينة، هذه التراكيز تعدت المعايير الدولية. المياه التي تم أخذها بعد المدينة قامت برفع تراكيز المالونديالدهيد الميتوكوندري، و النشاط الإنزيمي للسوبر أكسيد ديسموتاز الميتوزولي و الميتوكوندري، و خفض النشاط الإنزيمي للكاتالاز الميتوزولي و الميتوكوندري. و هذا يثبت فعاليتها المؤكسدة.

الكلمات المفتاح: المعادن الثقيلة، المدينة، جيجل، طيف الامتصاص النري، الإجهاد المؤكسد، الماء، الرواسب.