

THÈSE en cotutelle

Pour obtenir le grade de
Docteur



Délivré par

**L'UNIVERSITÉ DE MOSTAGANEM
ABDELHAMID IBN BADIS, et L'UNIVERSITÉ DE
PERPIGNAN VIA DOMITIA**

Préparée au sein de l'école doctorale **ED305** et des
unités de recherche :

- Science et Technologie de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA)
- Biocapteur-Analyse-Environnement, Laboratoire de Biodiversité et
Biotechnologies Microbiennes (BAE-LBBM USR 3579)

Filière :

Génie des procédés

Spécialité :

Génie analytique et environnemental

Présentée par

Batoul BENKADDOUR

Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie)

Soutenue le 26/11/2019 devant le jury composé de

Mr. Ahmed ADDOU Professeur, Université de Mostaganem

Président

Mr. Mouffok Redouane GHEZZAR, Professeur, Université de
Mostaganem

Examineur

Mr. Dominique AUBERT, Maître de Conférences (HDR), Université de
Perpignan Via Domitia

Examineur

Mme. Fatiha ABDELMALEK, Professeur, Université de Mostaganem

**Directrice de
thèse**

Mr. Thierry NOGUER, Professeur des Universités, Université de
Perpignan Via Domitia

**Directeur de
thèse**

Mme. Florence Vouvé, Maître de Conférences, Université de Perpignan
Via Domitia

**Co-directrice de
thèse**

Mr. Abed HAMMOU, Docteur, Université de Perpignan Via Domitia

Membre invité

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement ma directrice de thèse en Algérie, madame Abdelmalek Fatiha, Professeur à l'Université de Mostaganem et directrice du laboratoire STEVA pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer mon travail de thèse. Je lui suis reconnaissante pour le temps qu'elle a consacré pour diriger mes travaux de recherche et pour participer aux prélèvements sur le terrain. Je lui remercie aussi pour son aide, son soutien moral et ses conseils tout au long de ces années.

Je souhaiterai exprimer ma gratitude à monsieur Thierry Noguer, mon directeur de thèse en France, Professeur des universités et responsable du laboratoire BAE-LBBM à l'Université de Perpignan de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de me retrouver dans de bonnes conditions de travail. Je le remercie également pour ses remarques constructives, son ouverture d'esprit et ses multiples encouragements, notamment lors de ma première communication orale en langue anglaise à la 6^{ème} Conférence Internationale Environmental Chemistry and Engineering organisée à Rome, Italie.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à madame Florence Vouvé ma Co-directrice de thèse, Maître de Conférences à l'Université de Perpignan, toujours là, prête à partager son savoir et ses qualités scientifiques, je la remercie pour toutes les heures qu'elle a consacrées pour corriger mon article, mes travaux scientifiques et ma thèse !! « Batoul il ne faut pas mettre une liste de marché dans un travail scientifique » je n'oublierai jamais cette expression. Merci pour votre disponibilité, votre écoute, votre compréhension et votre rigueur scientifique. J'ai appris avec vous ce que signifie un chercheur. Assurez-vous que je serai toujours reconnaissante à ce que vous avez fait pour moi, je ne vous en remercierai jamais assez.

Mes sincères remerciements vont à monsieur Ahmed Addou Professeur à l'Université de Mostaganem et Responsable de la formation doctorale pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être le président de mon jury, je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte pour ce travail.

Je tiens à remercier monsieur Mouffok Redouane Ghezzer, Professeur au laboratoire STEVA à l'Université de Mostaganem pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être examinateur

de mon travail, pour le temps qu'il a consacré à la lecture de cette thèse. Je le remercie également pour sa participation aux différentes campagnes de prélèvement.

Je sais infiniment gré à monsieur Dominique Aubert, Maître de Conférences et membre au laboratoire CEFREM à l'Université de Perpignan, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour réaliser les différentes analyses de métaux par ICP-MS qui se sont toujours passées dans une bonne ambiance. Je le remercie également de m'avoir fait bénéficier de ses conseils et de ses connaissances scientifiques sans la moindre hésitation, pour sa gentillesse permanente, pour ses discussions scientifiques toujours intéressantes. Merci pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant d'être parmi les membres de jury de ma thèse en qualité d'examineur, je tiens à vous assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt que vous portez à ce travail. Merci également à monsieur Bruno Charrière Ingénieur au laboratoire CEFREM pour son aide technique et sa gentillesse.

Je tiens tout particulièrement à remercier monsieur Abed Hammou, Docteur à l'Université de Perpignan, d'avoir partagé ses compétences scientifiques à travers l'apprentissage du logiciel PARAFAC. Je le remercie profondément pour ses qualités humaines, pour être toujours là comme un deuxième papa pour moi : merci pour votre écoute, votre disponibilité quand il le faut, et surtout pour vos encouragements.

Je souhaiterais aussi adresser ma gratitude à madame Roselyne Buscail, Chercheur en Océanologie/Biogéochimie des sédiments au laboratoire CEFREM à l'Université de Perpignan ainsi qu'à monsieur Christophe Menniti, Ingénieur dans le même laboratoire pour avoir effectué les analyses de COP de mes échantillons. Je remercie encore madame Buscail pour ses conseils scientifiques toujours parfaits.

Je remercie également monsieur Régis Rouillon Professeur des universités à l'Université de Perpignan et membre de laboratoire BAE-LBBM pour son aide, pour ses remarques constructives lors de mes séances de travail, et pour sa bonne humeur.

Un grand merci à monsieur Christophe Canal, Technicien au laboratoire BAE-LBBM à l'Université de Perpignan pour son aide à réaliser mes analyses de fluorescence. Merci Christophe pour tes conseils techniques et scientifiques, pour ta gentillesse et pour ta bonne humeur « allez ne me fais pas ça Tony ! »

Je remercie le programme TASSILI N°15MDU937 "Contribution à amélioration de la qualité environnementale de l'Oued Chélif (Algérie)" pour le financement de mes séjours en France et pour l'appui logistique fourni.

Mes remerciements vont également au Fonds Départemental de Coopération Extérieure des Pyrénées-Orientales (France) pour son soutien financier en crédits de fonctionnement.

Je remercie le Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique d'Algérie de m'avoir accordé une bourse de séjour en France (9 mois) dans le cadre du Programme National Exceptionnel (PNE).

Je souhaite exprimer mes remerciements aux membres de la Direction d'Hydraulique de la wilaya de Mostaganem (Algérie), et de l'Office National d'Assainissement (ONA) de la wilaya de Relizane pour m'avoir fourni les données permettant d'interpréter mes résultats de recherche.

Je remercie Monsieur Tobal Abderrezak, Enseignant à l'Université de Chlef (Algérie) pour son aide précieux à réaliser ma carte de prélèvement.

Mes remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à mon cousin Djelloul pour sa participation dans toutes mes campagnes de prélèvement et toutes mes missions permettant de recueillir les données nécessaires pour ce travail de recherche. Je remercie aussi mes deux oncles Morad et Belkacem pour leur participation dans ma dernière campagne de prélèvement qui n'était pas du tout facile !!

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire STEVA et plus particulièrement à Ali et Fatima pour leur aide, leur soutien et leur ambiance permanente dans le laboratoire.

A la fin je remercie chaleureusement et à titre personnel mes très chères parents pour leur amour, leur soutien moral dans les moments difficiles que j'ai endurés pendant ces années de thèse, à mes sœurs et frères pour leurs prières pour moi.

Merci à mes amis : Moumy, Asma, Belkacem, Omar, Abdelhamid pour leur présence, toujours prêts à m'aider et à me conseiller. Un merci tout particulier à Tamime pour sa présence quand j'en ai besoin, pour sa compréhension et pour sa compagnie précieuse pendant la rédaction de thèse malgré la distance, je n'oublierai jamais les nuits blanches qu'il a passées juste pour être là.

TABLE DES MATIERES

ملخص.....	9
Résumé	9
Absract	9
Introduction générale	11
Chapitre I : Généralités sur la pollution des milieux aquatiques	15
I.1. La pollution des eaux de surface.....	16
I.2. Types de pollution.....	16
I.2.1. Pollution physique.....	16
I.2.2. Pollution chimique.....	16
I.2.3. Pollution microbiologique.....	17
I.3. Les eaux usées.....	17
I.4. Impact sur l'environnement et la santé humaine.....	17
I.5. Evaluation de la qualité des eaux de surface.....	18
I.5.1. Paramètres physico-chimiques.....	18
I.5.2. Composition élémentaire.....	20
I.5.3. Paramètres globaux.....	22
I.5.4. Les éléments traces métalliques (ETM).....	23
I.5.5. La matière organique dissoute.....	24
I.6. Réglementation relative à l'eau.....	24
I.7. Les sédiments.....	25
I.8. La pollution métallique des sédiments.....	27
I.8.1. Les sources des métaux.....	27
I.8.2. La biodisponibilité des métaux dans les sédiments	30
I.9. Réglementation relative aux sédiments.....	31
I.10. La matière organique naturelle dans les sédiments.....	31
I.10.1. Les biopolymères.....	31
I.10.2. Les géopolymères ou les substances humiques (SH).....	31
I.11. Problématique.....	34
Références bibliographiques.....	36
Chapitre II : Présentation de la zone d'étude et matériels & méthodes.....	44
II.1. Présentation de la zone d'étude.....	45

II.1.1	Présentation de l'Oued Cheliff.....	45
II.1.2	Les usages des eaux de l'Oued Chélif.....	45
II.1.3	Bassin Cheliff Zahrez	47
II.1.4	Localisation et caractéristiques du bassin de Bas Chélif et de la Mina	48
II.2	Contexte de l'étude.....	50
II.3	Echantillonnage.....	51
II.3.1	Les campagnes de prélèvement	51
II.3.2	Stations de prélèvement.....	51
II.4	Méthodologie de prélèvement et préparation des échantillons.....	57
II.5	Paramètres d'analyses.....	59
II.5.1	Dosage des anions.....	59
II.5.2	Les matières en suspension (MES).....	60
II.5.3	Mesure de la demande chimique en oxygène.....	60
II.5.4	Mesure de demande biochimique en oxygène.....	61
II.5.5	Détermination du carbone organique dissous.....	61
II.5.6	Analyse des éléments traces métalliques.....	62
II.5.7	Analyse de la matière organique dissoute par fluorescence.....	63
II.6	Traitement de données par l'algorithme PARAFAC.....	65
	Références bibliographique.....	67
Chapitre III	Etude de la Contamination des eaux de l'Oued Chélif et de ses deux affluents.....	69
III.1	Variation spatio-temporelle des paramètres physico-chimiques.....	70
III.1.1	Les rejets.....	70
III.1.2	Les cours d'eau (S1, R1, R4, M1, M3, S2, S3, S4, S5, S7, S8).....	71
III.2	Variation spatio-temporelle des éléments traces métalliques.....	77
III.2.1	Les rejets.....	77
III.2.2	Les cours d'eau (S1, R1, R4, M1, M3, S2, S3, S4, S5, S7, S8).....	80
III.3	Origine de Li et Sr dans les eaux de Oued Chélif et de ses affluents l'Oued Rhiou et l'Oued Mina.....	82
III.4	Etudes comparatives.....	83
	Références bibliographique.....	85
Chapitre IV	Contamination métallique des sédiments de l'Oued Chélif et ses deux affluents.....	88
IV.1	Variation spatio-temporelle des métaux traces dans les sédiments.....	90

IV.2. Calcul de facteurs et d'indices de contamination métallique de sédiments.....	94
IV.2.1 Facteurs d'Enrichissement (FE).....	94
IV.2.2. Facteur de contamination (CF).....	96
IV.2.3 Indice de géo-accumulation (I_{geo}).....	98
IV.2.4. Indice de risque écologique potentiel (RI).....	99
IV.3. Traitement statistique des données (ACP).....	102
IV. 4. Etudes comparatives.....	104
Références bibliographiques.....	107
Chapitre V : Caractérisation de la matière organique fluorescente dans l'Oued Chélif et de ses deux affluents.....	111
V.1. Les matières organiques fluorescentes dissoutes des eaux.....	112
V.1.1. Signatures spectrales des matières organiques des eaux et des rejets des cours d'eau.....	113
V.1.2. Les résultats de traitement des MEEFs par PARAFAC.....	116
V.1.3. Variations spatio-temporelles des concentrations en acides aminés et indole.....	118
V.1.4. Calcul d'indices.....	120
V.2. Analyse statistique des données : Analyse en composantes principales (ACP).....	124
V.3. Les matières organiques fluorescentes extraites des sédiments.....	127
V.3.1. Présentation des MEEFs des fractions SH des sédiments.....	127
V.3.2. Les fluorophores des fractions SH issus de traitement PARAFAC.....	130
V.3.3. Variations spatio-temporelles des acides aminés de type tryptophane, tyrosine, indole, phénylalanine et de type l'indole dans la fraction SH des sédiments	133
V.3.4. Calcul d'indice.....	135
Références bibliographiques.....	137
Conclusion générale.....	141
Perspectives.....	145
Annexe 1 : Cartes géologiques.....	147
Annexe 2 : Normes d'évaluation de la qualité de l'eau.....	150
Annexe 3 : Méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques.....	158
Annexe 4 : Résultats des traitements PARAFAC des échantillons d'eau des cours d'eau...	167
Annexe 5 : Les fluorophores définis par PARAFAC dans les échantillons d'eau.....	172
Annexe 6 : L'identification des 4 fluorophores.....	174
Annexe 7 : Droites d'étalonnage des composés purs.....	177

Annexe 8 : Résultats des traitements PARAFAC des extraits de sédiments	180
Annexe 9 : Les fluorophores définis par PARAFAC des extraits de sédiments.....	183
Annexe 10 : Tableaux de Pearson.....	185
Liste des abréviations.....	188
Liste des figures.....	189
Liste des tableaux.....	192

ملخص

أجري هذا العمل في إطار عقد الشراكة لمشروع "طاسيلي" بين جامعة عبد الحميد ابن باديس بمستغانم وجامعة باربينيان بفرنسا.

الهدف الرئيسي لمذكرة الدكتوراه المشتركة هو دراسة درجة تلوث مياه واد شلف و كذا مياه واد رهيو و واد مينا اللذان يصبان فيه و تم هذا بأخذ عينات من المياه والترسبات لتحليلها و دراسة النتائج.

تمت هذه الدراسة عن طريق أخذ عينات موسمية خلال فترتين مختلفتين، فترة الرطوبة وفترة الجفاف في 15 محطة على طول مياه الواد. لتحديد نوعية مياه و ترسبات واد شلف تم تحليل المعايير الفيزيوكيميائية و المعادن والكواشف المفلورة.

أبرزت النتائج المتحصل عليها نسبة تلوث عالية لكل من الناقلية و DBO_5 و DCO في فترة الرطوبة و Cl^- و MES في فترة الجفاف.

كشفت نتائج تحليل المعادن وجود نسبة عالية لتركيز Al و Fe و Ni خاصة على مستوى واد شلف و رافده واد رهيو في الفترة الجافة، بينما واد مينا أبرز تراكيز عالية لـ Li و Sr . كما أظهرت تراكيز مركبات من نوع التربتوفان و التيروسين و الإندول نسب عالية على مستوى مياه محطات الصرف الصحي.

أثبت تقييم نوعية الترسبات لواد شلف و رافده واد رهيو وجود تراكيز جد عالية لـ Al و Mn و Fe و Cr و Ni و Pb على مدى الفترتين.

من خلال هذه الدراسة و مختلف النتائج المتحصل عليها استنتجنا أن نوعية المياه والترسبات لواد شلف و رافديه واد رهيو و واد مينا تأثرت سلبا بمختلف الأنشطة الصناعية و الظواهر الطبيعية التي تتميز بها المنطقة.

الكلمات المفتاحية :

واد شلف، الرافد، مياه الصرف، التلوث، المقاييس الفيزيوكيميائية، الترسيبات، العناصر المعدنية، الكواشف المفلورة.

Résumé

Le présent travail rentre dans le cadre du projet Hubert-Curien Tassili (PHC) entre l'université de Mostaganem et l'université de Perpignan, c'est une thèse de doctorat en cotutelle qui a comme objectif la contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif et de ses deux affluents Oued Rhiou et Oued Mina.

Cette étude a été abordée par un prélèvement saisonnier réalisé pendant deux périodes distinctes période humide et période sèche au niveau de 15 stations le long des cours d'eau. La qualité des eaux et des sédiments des cours d'eau a été déterminée par l'analyse des paramètres physico-chimiques, des métaux et des traceurs fluorescents.

Les résultats obtenus ont montré une forte contamination en conductivité, DCO , DBO_5 pendant la période humide et en Cl^- et MES pendant la période sèche. Les résultats des métaux ont montré des concentrations importantes en Al , Fe et Ni particulièrement au niveau de l'Oued Chélif et son affluent Oued Rhiou en période sèche. Cependant, Oued Mina présente des valeurs élevées de Li et de Sr . Les concentrations de types tryptophane, tyrosine et indole montrent des valeurs élevées au niveau des stations de rejets.

L'évaluation de la qualité des sédiments de l'Oued Chélif a montré que l'Oued Chélif et son affluent Oued Rhiou sont caractérisés par la présence de fortes concentrations de Al , Mn , Fe , Cr , Ni , Pb pendant les deux périodes.

Cette étude nous a permis de déduire que la qualité de l'eau et des sédiments de l'Oued Chélif et de ses deux affluents a été altérée par les activités anthropiques et les phénomènes naturels.

Mots clés : Oued Chélif, affluent, rejets, contamination, paramètres physico-chimiques, sédiment, éléments métalliques, traceurs fluorescents.

Abstract

The present thesis was carried out in co-tutelle between University of Mostaganem (Algeria) and University of Perpignan Via Domitia (France), it was partially funded through a PHC TASSILI project (15MDU937). It aims to study the quality of waters and sediments of

Cheliff river and its two important tributaries Oued Rhiou and Mina rivers. During this work, seasonal samplings were performed for both water and sediment in 15 different stations along the watercourses during wet and dry.

In order to evaluate the water and sediment quality of watercourses, several parameters were analyzed: the physicochemical parameters, fluorescence amino acids and trace metals. The study reveals a significant organic contamination along the watercourses with high concentrations of conductivity, COD, BOD₅ during the wet period and Cl⁻, TSM during the dry period. The results of trace metals showed high concentrations of Al, Fe and Ni, particularly along the Cheliff and Oued Rhiou rivers during the dry period. On the other hand, Mina river presented high concentrations of Sr and Li. The presence of tryptophan like, tyrosine like and indole like in water samples revealed the impact of untreated urban discharges rejected into watercourses.

Another part of the work is devoted to assess the quality of sediments of Cheliff river and its tributaries. The results show that the Cheliff river and its tributary Oued Rhiou are characterized through the presence of high concentrations of Al, Mn, Fe, Cr, Ni, Pb, during wet and dry periods.

The present study has shown that the Cheliff river and its tributaries were strongly impacted by anthropogenic pollution and natural phenomenon.

Keywords: Cheliff River, tributary, wastewater discharge, contamination, physicochemical parameters, sediment, metallic elements, fluorescent tracers.

Introduction générale

L'eau est un élément précieux indispensable à la vie, cette ressource naturelle recouvre les trois quarts de notre planète, avec seulement 0,014% d'eau douce [1], il s'agit des eaux superficielles (rivières, lacs et étangs). De plus, sa répartition étant non homogène à la surface du globe, cette ressource représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. En effet, l'eau a un rôle fondamental dans de nombreux domaines comme la potabilisation, l'agriculture, l'industrie, la production d'électricité ainsi que les usages domestiques.

D'après des études récentes réalisées par l'Organisation des Nations Unies (ONU), près de la moitié de la population des pays méditerranéens se trouvera en situation de tension ou de pénurie d'eau en 2025 [2]. Aujourd'hui, les ressources en eau douce sont exposées à diverses pollutions d'origine multiples : industrielle, urbaine et agricole, générant des dommages pour l'homme et pour son environnement (la faune et la flore). Cette menace a déclenché une prise de conscience dans le monde entier, et a poussé les chercheurs à s'intéresser à l'étude de l'état de contamination des milieux aquatiques.

Pour compléter l'étude de la pollution des milieux aquatiques, des recherches antérieures [3–6] s'intéressaient à l'étude de la contamination des sédiments. La phase sédimentaire est généralement composée de matières particulaires de diverses origines terrigènes, organogènes et/ou authigènes. Un sédiment est considéré comme un support de transport et d'accumulation de plusieurs polluants tels que les éléments métalliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), etc.... En effet, il représente une source endogène de contamination des écosystèmes aquatiques.

L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et de l'agriculture (FAO 2015) a classé l'Algérie comme l'un des pays semi-arides affectés par le stress hydrique avec un seuil de rareté de 500 m³/hab/an [7]. Cela est dû à plusieurs facteurs parmi lesquels (i) les changements climatiques (ii) le manque d'ouvrages d'immobilisation des ressources hydriques (iii) l'altération de la qualité de l'eau des ressources naturelles en Algérie à cause de la croissance démographique (11 millions habitants en 1960, 40 millions habitants en 2015) [8] et (vi) le développement des activités anthropiques (industrielles, urbaines et agricoles) générant un volume important d'eaux usées non traitées rejetées directement dans le milieu naturel.

Le présent travail rentre dans le cadre du projet Hubert-Curien Tassili (PHC) de coopération franco-algérienne entre l'Université de Mostaganem et l'Université de Perpignan. Cette thèse de doctorat en cotutelle a pour thème l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de

l'Oued Chélif et de ses deux affluents Oued Mina et Oued Rhio. L'Oued Chélif est le plus important cours d'eau d'Algérie avec une longueur de plus de 750 km et un bassin versant de l'ordre de 43 750 km². Ce fleuve est considéré comme une source d'eau essentielle destinée principalement à l'irrigation et l'alimentation en eau potable. L'Oued Chélif est caractérisé par une forte pollution en raison de l'augmentation de la population de son bassin versant qui est passée de 5 221 800 habitants en 2008 à 8 596 527 habitants en 2012 [9]. En plus, cette région compte 228 unités industrielles et une superficie agricole importante de l'ordre de 2 021 465 ha [10]. Les eaux usées issues de toutes ces activités anthropiques sont la plupart du temps rejetées dans l'Oued Chélif sans aucun traitement préalable, ce qui implique des conséquences négatives pour l'homme et son environnement.

A ce jour, peu d'études ont été réalisées sur ce fleuve. La pollution de l'Oued Chélif a été évaluée à travers le compartiment eau et les résultats des paramètres mesurés (conductivité, turbidité, DBO₅, oxygène dissous, nutriments, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺) [11] et la contamination métallique des sédiments superficiels de la partie aval du fleuve ont été exposés [3].

Dans le but de compléter ces études, nous présentons dans ce travail de thèse une évaluation de la qualité des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif dans sa partie aval et de ses deux affluents Oued Rhio et Oued Mina. Cette évaluation est basée sur le suivi spatio-temporel de l'impact de rejets urbains et industriels sur les trois cours d'eau. Pour cela des analyses des composants organiques, minéraux et métalliques ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées dans les rejets bruts (urbains et industriels) identifiés et non traités, ainsi que dans les cours d'eau (eau et sédiment) en amont et en aval des points de rejet pendant les deux périodes climatiques humide et sèche de l'année 2015.

Les objectifs de cette étude étaient de caractériser la composition organique, minérale et métallique des rejets non traités, et d'estimer leur impact sur la qualité des eaux et des sédiments le long du Chélif et de ses deux affluents. De plus, une étude statistique a été réalisée pour mettre en évidence la relation potentielle entre les différents indicateurs de pollution, l'origine de la pollution et leur distribution spatiale.

Ce mémoire de thèse est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique concernant la pollution des milieux aquatiques en exposant les points suivants :

- Les types de pollution de l'eau et leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine ;
- Les paramètres d'évaluation de la qualité de l'eau ainsi que les normes Algériennes existantes afin de contrôler le rejet des eaux usées dans le milieu naturel ;

- La phase sédimentaire, sa composition et son rôle dans l'accumulation et le transfert des polluants vers la colonne d'eau ;
- La contamination métallique et organique des sédiments dans les milieux aquatiques.

Le deuxième chapitre comprend la description des caractéristiques climatiques et géographiques de l'Oued Chéouli et de ses deux affluents Oued Mina et Oued Rhiou. La localisation des sites de prélèvement, les techniques d'échantillonnage, le matériel et les méthodes d'analyses utilisées dans le cadre de cette étude sont ensuite décrits.

Dans le troisième chapitre sont abordés les résultats des analyses physico-chimiques et métalliques en fonction de deux périodes humide et sèche, obtenus dans le compartiment eau le long des stations de prélèvement. À la fin de ce chapitre nos résultats sont comparés avec ceux d'études menées sur d'autres fleuves.

Le quatrième chapitre est dédié à la variation spatio-temporelle des éléments traces métalliques dans les sédiments prélevés le long de l'Oued Chéouli et dans ses deux affluents Oued Mina et Oued Rhiou. Le degré de contamination métallique des sédiments est évalué en calculant les indices et les facteurs appropriés : facteur d'enrichissement (EF), facteur de contamination (CF), indice de géo-accumulation (I_{geo}) et indice de risque écologique potentiel (RI). Une analyse statistique par ACP est appliquée sur les métaux pour les sédiments pour montrer les grandes tendances de métaux dans les sédiments. Les résultats d'analyse sont comparés avec ceux des études antérieures sur l'Oued Chéouli et d'autres cours d'eau dans le monde, et avec les concentrations moyennes de la croûte terrestre.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la matière organique fluorescente présente dans les eaux et les sédiments prélevés le long de la zone d'étude. Au début de ce chapitre, les composants fluorescents sont présentés. Les variations spatio-temporelles des concentrations des fluorophores présents dans les différents échantillons sont discutées. La qualité de la matière organique est caractérisée par le calcul de différents indices. Un traitement statistique de tous les résultats sur l'eau est effectué en utilisant l'analyse en composantes principales (ACP) pour montrer les différentes corrélations entre les paramètres analysés et les stations de prélèvement.

Le manuscrit s'achève par une conclusion reprenant les principaux résultats et interprétations et dégage les perspectives futures qui permettront de compléter ce travail et d'établir certaines corrélations utiles pour cerner la problématique de la pollution des cours d'eau étudiés, et proposer des solutions d'amélioration de leur qualité.

Une partie des résultats de la thèse a fait l'objet d'une publication internationale : Benkaddour, B., Abdelmalek, F., Addou, A. et al. Assessment of Anthropogenic and

Natural Factors on Cheliff River Waters (North-West of Algeria) at two contrasted Climatic Seasons. *Int J Environ Res* (2019). <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00223-7>

Références bibliographiques

- [1] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014, 359 p.
- [2] Raïs MT, Xanthoulis D. Amélioration de la qualité microbiologique des effluents secondaires par stockage en bassins. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*. 1999;3:149–157.
- [3] Belhadj M, Ghezzar M, Abdelmalek F, et al. Assessment of the sediment contamination by heavy metals of the Chélif river, Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin* 3. 2006;186–192.
- [4] Benbouih H, Nassali H, Leblans M, et al. Contamination en métaux traces des sédiments du Lac Fouarat (Maroc). *Africa Science*. 2005;10–125.
- [5] Hamzeh M. Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1 (France), 2012, 263 p.
- [6] Yang M, Sañudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary Science Letters*. 1998;160:403–418.
- [7] Naimi Ait-Aoudia M, Berezowska-Azzag E. Water resources carrying capacity assessment : the case of Algeria's capital city. *Habitat International* 58. 2016;51–58.
- [8] world data bank - Recherche Google [Internet]. [cited 2017 Dec 6]. Available from: <https://www.google.com>
- [9] ONS : Office National des Statistiques [Internet]. [cited 2017 Nov 11]. Available from: <http://www.ons.dz/-population-et-demographie-.html>.
- [10] Cadastre hydraulique du bassin hydrographique du Chélif-Aval du barrage de Boughzoul. Deuxième partie : Bas Chélif et Mina. 2004.
- [11] Benson-Evans K, Randerson P, Al-Asadi MS. Ecological studies of three west Algerian rivers: The river Cheliff and its tributary the river Mina. *Mesopotamian Journal of Marine Science*. 2006;21:175–196.

Chapitre I

Généralités sur la pollution des milieux aquatiques

Un milieu aquatique est soumis à l'ensemble des interactions entre les trois compartiments de la biosphère (eau, sol, air).

Ce chapitre I traite plus particulièrement l'étude de la pollution de l'eau et des sédiments. D'abord, les principales sources de cette pollution sont présentées ainsi que leurs impacts sur l'environnement. Ensuite, nous exposons les différents paramètres utilisés pour évaluer l'état de contamination de l'eau ainsi que, la caractérisation des sédiments qui sont considérés comme des pièges pour de nombreux polluants. A la fin, nous présentons notre problématique.

I.1. La pollution des eaux de surface

La pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants ont fait l'objet de nombreux travaux [1–4] .

Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique [5], les principales sont :

- ✓ Urbaines (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...)
- ✓ Agricoles (engrais, pesticides)
- ✓ Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...)

I.2. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

I.2.1. Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels.

On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [6].

I.2.2. Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn,

Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc...

I.2.3. Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [7].

I.3. Les eaux usées

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...) [8].

Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégories :

- **Les eaux usées domestiques** : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc...). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.
- **Les eaux usées industrielles** : Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles ; ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr, etc ...), des solvants, des colorants, etc...
- **Les eaux usées agricoles** : Elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux [9].

I.4. Impact sur l'environnement et la santé humaine

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peuvent occasionner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes.

- Sur l'environnement

Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre un phénomène appelé eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité

d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc...) [10].

La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses, provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction) [10].

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines [9].

- Sur la santé humaine

L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80% des maladies sont dues à l'eau [11,12]

Les maladies hydriques peuvent être classées selon six catégories différentes :

- Maladies transmises par l'eau (parasites, bactéries, virus) ;
- Infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau ;
- Maladies causées par un organisme aquatique invertébré ;
- Maladies causées par un insecte fourmillant à proximité de l'eau.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. Chaque année, il y a 1,7 million de personnes qui meurent à la suite de diarrhées, la plupart étant des enfants âgés de moins de cinq ans. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau [13,14].

I.5. Evaluation de la qualité des eaux de surface

La qualité d'une eau de surface est évaluée en mesurant différents types de paramètres.

I.5.1. Paramètres physico-chimiques

I.5.1.1. Température

La température est un facteur écologique important pour les milieux aqueux. Elle est liée d'une part, aux variations saisonnières et journalières de la température ambiante et d'autre part, aux rejets des activités anthropiques (eaux de refroidissement). Sa perturbation peut influencer la vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans les processus bactériens comme la nitrification et la dénitrification [15]. La nitrification est optimale pour des températures variant de 28 à 32°C, par contre elle est fortement diminuée pour des températures comprises entre 12 et 15°C. Les températures inférieures à 5°C sont défavorables à ce phénomène. Plusieurs paramètres dépendent de la température de l'eau comme le pH et l'oxygène dissous [16].

I.5.1.2. Potentiel d'hydrogène (pH)

C'est un paramètre qui permet la mesure de la concentration des protons H^+ dans un milieu aqueux en déduisant sa nature (acide, basique ou neutre) [17], ce paramètre joue un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. De plus, le pH influe sur le comportement de certains éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la mise en solution et donc la toxicité en rendant les métaux biodisponibles. Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 [18].

I.5.1.3. Oxygène dissous

C'est une grandeur importante de l'écologie des milieux étudiés. Elle est essentielle pour la respiration des organismes vivants hétérotrophes. La concentration d'oxygène gazeux qui se trouve à l'état dissous dans l'eau est exprimée en mg/l. Le dioxygène dissous provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. L'oxygène dissous disponible est limité par la solubilité de l'oxygène (maximum 9 mg /l à 20°C) [19]. Il dépend de nombreux facteurs comme la température de l'eau, le taux des éléments dissous dans le milieu, ainsi que la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère [17]. De plus, la présence des quantités importantes de matières organiques dans les eaux souvent d'origine anthropique, peut provoquer un déficit d'oxygène dissous dans le milieu aquatique. Cela est lié à la consommation de l'oxygène du milieu par les microorganismes qui dégradent des matières organiques [20,21].

I.5.1.4. Turbidité

C'est un paramètre indiquant la réduction de la limpidité de l'eau. Cela est dû à la présence des matières en suspension non dissoutes (MES) provenant de l'érosion et du lessivage des sol, ou des matières particulaires issues de la dégradation de la matière animale

et végétale [22]. Elle est exprimée généralement en NTU (Néphelométric Turbidity Unit) ou FTU (Formazin Turbidity Unit) [17].

I.5.1.5. Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) sont des particules d'origine minérale et organique caractérisées par une faible taille et/ou densité, ce qui leur permet de se déplacer dans les cours d'eau sans toucher au fond [23]. La teneur et la composition des matières en suspension dans les eaux sont très variables selon les cours d'eau (sables, boues, particules organiques, plancton, etc...). Elles dépendent de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, des rejets, du développement des microorganismes. D'une façon générale, les matières en suspension interviennent dans la composition de l'eau par leurs effets d'échanges d'ions ou d'adsorption, aussi bien sur les éléments chimiques à l'état de traces que sur les micro-organismes. Des teneurs élevées en matières en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous, ce qui engendre des conséquences graves sur l'état biologique des cours d'eau telles que la mort des végétaux [24,25].

I.5.1.6. Conductivité électrique (CE)

Elle s'exprime généralement en mS/cm, sa mesure indique le taux des sels dissous présents dans une eau et par conséquent son pouvoir conducteur. Elle est peut-être utilisée comme indicateur de pollution dans les études environnementales, pour montrer les apports importants en sels d'origine naturelle (basin versant) et/ou anthropique (i.e. rejets des usines de dessalement et rejets industriels).

I.5.2. Composition élémentaire

✓ Le carbone

Le carbone est présent dans les milieux aquatiques sous multiples formes : le carbone organique particulaire (COP), le carbone inorganique particulaire (CIP), le carbone organique dissous (COD) et le carbone inorganique dissous (CID).

Le carbone inorganique a plusieurs origines dont les principales sont : l'érosion des roches sédimentaires, la dissolution de CO₂ atmosphérique, la dissolution des minéraux carbonatés, la dégradation des matières organiques par l'activité des micro-organismes.

En outre, le carbone organique a trois sources: le carbone organique allochtone « naturel », telle que la matière humique issue du lessivage des sols d'un bassin versant, le carbone organique autochtone qui provient de la production primaire du milieu aquatique tels que les végétaux supérieurs, algues benthiques et phytoplancton, et le carbone organique allochtone d'origine anthropique (rejets domestiques, industriels et agricoles traités ou non) [24].

✓ L'azote

L'azote se trouve naturellement dans l'environnement (air, eau et sol). Il joue un rôle primordial dans de nombreux processus biologiques, grâce à son cycle qui permet son assimilation par les producteurs primaires et sa régénération après dégradation par les bactéries hétérotrophes. Dans le milieu aquatique, l'azote est présent sous trois formes gazeuse, organique et minérale.

La forme gazeuse ou azote atmosphérique (N_2) provient principalement de l'atmosphère terrestre contenant 78% d'azote [26]. L'azote atmosphérique ne peut pas être utilisé par la plupart des organismes, seuls certaines bactéries et quelques algues unicellulaires sont capables de le fixer. Cette fixation permet de convertir l'azote atmosphérique en azote minéral (NH_4 , NH_3). L'azote minéral peut être également originaire de la décomposition de l'azote organique composé de protéines, de l'urée des acides humiques, etc... La minéralisation de l'azote organique donne lieu à la formation d'ammonium (NH_4^+) qui sera transformé en nitrites (NO_2^-) et après en nitrates (NO_3^-) (figure I.1).

- L'ammonium (NH_4^+) est un bon traceur de la pollution domestique (rejets humains) [6].
- Les nitrites (NO_2^-) est la forme intermédiaire entre l'ammonium et les nitrates, issus de processus de nitrification. Sa présence dans le milieu aquatique est à l'origine d'un déséquilibre d'oxygénation de la flore bactérienne dans le milieu aquatique, ou à des températures faibles ralentissant les processus bactériens.
- Les nitrates (NO_3^-), représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitrification correspondant à la transformation des NO_2^- en NO_3^- . Les concentrations élevées de ce composé proviennent principalement du lessivage des sols agricoles (engrais), des rejets urbains et industriels [6].

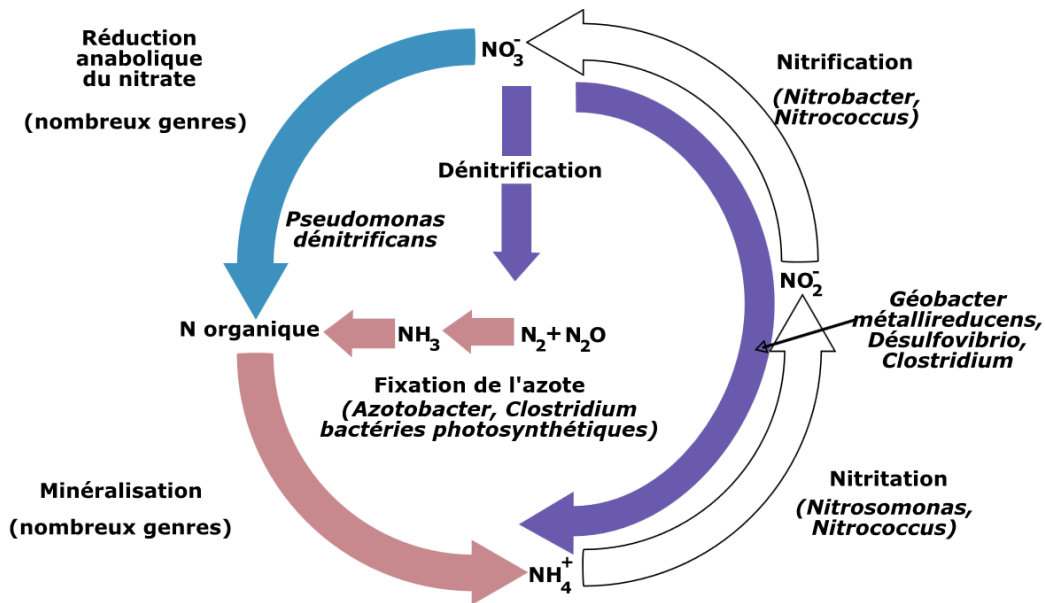


Figure I.1. Cycle de l'azote [27]

✓ Le phosphore

Le phosphore est un élément indispensable à la vie des organismes notamment les plantes, il participe par exemple à la composition des phospholipides et des nucléotides. Contrairement à l'azote le phosphore n'existe pas sous forme gazeuse, par contre il est considéré comme élément majoritaire dans les roches volcaniques et sédimentaires [22]. Il provient principalement de roches composées en phosphates de calcium. D'où, les processus de lessivage et d'érosion facilitent son transfert vers les cours d'eau.

Le phosphore se trouve dans le milieu aquatique sous deux formes dissoute et particulaire. La forme particulaire présente les composés phosphorés associés à la matière organique et aux minéraux du sol grâce à la forte affinité de PO_4^{3-} pour les minéraux argileux et les oxyhydroxydes. La forme dissoute correspond principalement aux phosphates (PO_4^{3-}) qui constitue la forme minérale directement disponible pour les végétaux aquatiques.

L'enrichissement des eaux des milieux aquatiques en azote, en phosphore et en apports de matière organique peut engendrer un phénomène appelé « eutrophisation ». Il consiste à une prolifération excessive de la végétation aquatique, ce qui entraîne une augmentation de la turbidité et un appauvrissement en oxygène dans le milieu aquatique. En conséquence, il présente des risques pour les organismes vivants du milieu (mortalité) [28]. L'utilisation abusive des fertilisants chimiques pour l'agriculture, les activités d'élevage intensives ainsi que les rejets anthropiques sont à l'origine de ce phénomène d'eutrophisation [29].

I.5.3. Paramètres globaux

✓ La demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre permet de quantifier la matière oxydable contenue dans l'eau par la mesure du taux d'oxygène nécessaire pour la dégrader. La DCO est exprimée en mg d'O₂/l. Les valeurs élevées de la DCO indiquent la présence d'une forte contamination liée à la présence de polluants réfractaires d'origine organique et minérale issus des activités anthropiques ou naturelles [30].

✓ **La demande biochimique en oxygène (DBO₅)**

La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique par voie biologique (bactéries), cette analyse s'effectue à une température de 20°C pendant 5 jours à l'obscurité. Les valeurs de la DBO₅ montrent la teneur des polluants biologiquement dégradables dans les milieux aquatiques. Elle est exprimée en mg d'O₂/L.

✓ **La biodégradabilité**

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les microorganismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux.

Le rapport DCO/DBO₅ donne une première estimation de la biodégradabilité de la matière organique d'un effluent. On convient généralement des limites suivantes [2]:

- **DCO/DBO₅ < 2** : l'effluent est facilement biodégradable ;
- **2 < DCO/DBO₅ < 3** : l'effluent est biodégradable ;
- **DCO/DBO₅ > 3** : l'effluent n'est pas ou très peu biodégradable.

I.5.4. Les éléments traces métalliques (ETM)

Les éléments traces métalliques (ETM) sont des éléments naturellement présents dans les sols dont certains sont indispensables aux plantes [31]. Les plus connus pour leur dangerosité par rapport aux organismes vivants sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), l'arsenic (As). Ces éléments sont très intéressants à étudier vue leur impact écologique et biologique. Toutefois, ils présentent des risques pour l'homme ainsi que pour l'environnement s'ils dépassent certains seuils [32]. Ces éléments peuvent être d'origine naturelle : altération des roches, émissions volcaniques..., ou anthropiques : activités minières et métallurgiques [33], agricoles [34], urbaines.

Les ETM sont présents dans les milieux aquatiques par le biais du ruissellement de l'eau et du lessivage des sols, ils peuvent être sous formes dissoute, colloïdale et particulaire. Leurs transferts dépendent des paramètres physicochimiques des milieux ainsi que de leur degré de mobilité, on distingue les groupes suivants [35] :

- Les éléments très mobiles (As, Sb, Mo, Cd)
- Les éléments modérément mobiles (U, Co, Cu, Ni)
- Les éléments « non-mobiles » (Zn, Cr, V, Th, Pb)

- Les éléments les plus immobiles (Zr, Ti, Ta)

I.5.5. La matière organique dissoute

La matière organique (MO) est considérée comme un autre paramètre important permettant l'évaluation de la qualité de l'eau, elle est originaire de plusieurs sources mais principalement de l'humus. La matière organique est présente dans les sols du bassin versant, mais elle se trouve aussi dans la colonne d'eau à l'état dissous par l'effet de deux processus : la lixiviation et le lessivage [36]. La matière organique dissoute (MOD) est omniprésente dans tous les systèmes aquatiques, elle peut être d'origine allochtone ou pédogénique (dérivée du lessivage des sols et de processus géologiques), et autochtone ou aquagénique (activité biologique, productivité des algues) [37]. Elle est peut être divisée en deux groupes : (i) les substances non humiques, et (ii) les substances humiques (SH) [38]. Les SH représentent un complexe macromoléculaire comprenant les acides humiques, les acides fulviques extractibles, et l'humine inextractible [36].

Récemment, de nombreuses études ont montré que la matière organique peut être utilisée comme indicateur de la qualité de l'eau en raison de sa labilité et de sa réactivité [39–41]. Les activités anthropiques affectent la fraction de la matière organique présente dans les eaux naturelles, ce qui entraîne généralement une perturbation de leur concentration et de leur composition. Cela provoque la détérioration du système aquatique [42]. La spectrométrie de fluorescence est considérée comme un outil d'analyse potentiel pour analyser et caractériser la matière organique dans les systèmes aquatiques, en utilisant la technologie des matrices d'excitation et d'émission en 3D (MEEF) [42]. En général, les principaux composants fluorescents observés dans les rivières et les eaux usées sont attribués aux substances humiques (SH), comprenant les acides humiques (AH) et fulviques (AF) mais aussi aux acides aminés fluorescents issus de protéines aromatiques qui correspondent aux résidus tryptophane, tyrosine et phénylalanine [43]. Ces trois acides aminés peuvent être considérés comme traceurs des eaux usées et de l'activité microbienne, ils sont souvent utilisés pour suivre l'impact des rejets domestiques dans les cours d'eau [44–46].

I.6. Réglementation relative à l'eau

La détermination des paramètres de pollution est essentielle pour caractériser et suivre la qualité des eaux avant et après traitement. Pour cela, des méthodes analytiques normalisées doivent être utilisées. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs limites notifiées dans les décrets exécutifs inscrits dans les journaux officiels tel que :

- Le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Il fixe

les normes des paramètres indicateurs de pollution (voir **Tableau 1 Annexe 2**) [47]. Ces normes ont été utilisées pour évaluer la qualité du rejet industriel étudié dans ce travail (voir détails dans le **chapitre 3**).

- Le Décret exécutif n° 11-219 du 10 Rajab 1432, correspondant au 12 avril 2011, fixant les objectifs de la qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations. Il fixe les valeurs limites de différents paramètres pour l'usage des eaux superficielles et souterraines destinées à la consommation humaine (voir **Tableau 2 Annexe 2**) [48]. Les résultats des analyses physico-chimiques et métalliques, effectués sur les échantillons d'eau prélevés dans l'Oued Chélif et ses deux affluents ont été comparés avec ces normes, afin d'évaluer la qualité des eaux de ces cours d'eau (voir détails dans le **chapitre 3**).
- Arrêté interministériel du 8 Safar 1433, correspondant au 2 janvier 2012, fixant les spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation. Il concerne la réutilisation des eaux usées épurées dans le secteur agricole (irrigation des cultures) (voir **Tableau 3 Annexe 2**) [49]. Ces normes ont été utilisées dans ce travail afin d'évaluer la qualité physico-chimique des rejets urbains bruts étudiés (voir détails dans le **chapitre 3**). Parce qu'il n'existe pas de normes pour les rejets urbains non épurés.
- Articles R.1321-1 à R.1321-66 et annexes 13-1 à 13-3, correspondant au 25 décembre 2013, fixant les normes françaises pour l'eau destinée à la consommation humaine (voir **Tableau 4 Annexe 2**) [50]. Les valeurs de 3 métaux (Al, Fe, Ni) ont été utilisées pour les comparer aux valeurs mesurées dans les échantillons d'eau prélevés dans les cours d'eau, en raison de l'absence des valeurs concernant les métaux dans les normes Algériennes des eaux superficielles destinées à la potabilisation (voir détails dans le **chapitre 3**).

I.7. Les sédiments

Au cours de ces dernières années, la contamination du compartiment sédimentaire a fait l'objet d'une attention toute particulière de la part de la communauté scientifique. En effet, ce compartiment est un véritable piège pour de nombreux polluants organiques et métalliques, dont le relargage constitue une véritable menace pour l'environnement [32].

Composition et comportement des sédiments

Un sédiment peut être défini comme étant une matrice complexe et hétérogène composée principalement de :

- L'eau interstitielle : c'est l'eau présente entre les particules sédimentaires. Le pourcentage de cette eau est différent d'un sédiment à un autre, il dépend de la composition et de la granulométrie de la colonne sédimentaire : par exemple dans les boues argileuses, l'eau interstitielle représente plus de 90% du volume total du sédiment [51].
- La phase inorganique : elle est composée de minéraux issus de l'érosion des roches (argiles, carbonates, silicates, hydroxydes métalliques, etc...)
- La phase organique : elle comprend les acides organiques, les amines, les polysaccharides produits par les microorganismes, elle occupe souvent une faible partie du sédiment mais elle joue un rôle primordial dans la mobilité et la biodisponibilité des différents polluants [30].

Certains composés organiques hydrophobes ont la particularité d'avoir des affinités avec la fraction organique présente dans les sédiments, ce qui permet leur transport et leur fixation à la phase particulaire. Ils sont déposés sur le fond et les berges des rivières, des estuaires et des zones côtières peu profondes sous réserve de certaines conditions hydrodynamiques. De plus, les métaux présentent une grande affinité pour la matière organique et les oxy-hydroxydes contenus dans les matières en suspension ou les sédiments [52]. En effet, ces propriétés leur procurent un pouvoir de fixation aux matières en suspension dans la colonne d'eau pour être piégés par la suite dans les fonds sédimentaires. Cependant, les différents polluants stockés dans le compartiment sédimentaire peuvent être remobilisés dans la colonne d'eau soit par les effets naturels comme les tempêtes, les crues... ou par les effets anthropiques comme le trafic fluvial, le dragage...

Les substances toxiques présentes dans les sédiments (métaux, HAP, PCB, pesticides) proviennent généralement des activités industrielles, urbaines et agricoles ainsi que du transport atmosphérique [53]. La contamination des sédiments a plusieurs conséquences parmi lesquelles :

- Des effets néfastes chez les animaux et les plantes associés aux sédiments (croissance, reproduction, fonctions biologiques essentielles) ;
- La bioamplification des produits chimiques chez les organismes tout au long de la chaîne trophique.

Enfin, cette contamination peut également altérer la qualité de l'eau des milieux aquatiques et compromettre certaines utilisations (irrigation, baignade, consommation de l'eau et de

produits aquatiques), ce qui engendre de véritables risques pour l'environnement et la santé humaine.

I.8. La pollution métallique des sédiments

Le sédiment est considéré comme une source endogène de polluants parmi lesquels on trouve les métaux, qui peuvent être classés selon 2 types :

- Les éléments majeurs qui représentent 99% de la croûte terrestre Oxygène (O), Silicium (Si), Aluminium (Al), Fer (Fe), Calcium (Ca), Sodium (Na), Potassium (K), Magnésium (Mg), Titane (Ti), Hydrogène (H), Phosphore (P) et Manganèse (Mn)
- Les éléments traces dont la plupart ont une concentration inférieure à 0,01%, ceux-ci incluent des métaux (Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Chrome (Cr), Nickel (Ni), Plomb (Pb)), des métalloïdes ou des semi-métaux (Bore (B), Sélénium (Se), Arsenic (As)) ou des non-métaux (Azote (N), Fluor (F), Chlore (Cl) ou Brome (Br)). Ces éléments traces peuvent être accumulés et piégés dans les sédiments, ce qui peut induire des effets toxiques lors de la remise en suspension des particules sédimentaires [54], ou bien ils peuvent être présents à l'origine dans la roche mère ce qu'on appelle le fond géochimique.

I.8.1. Les sources des métaux

La contamination métallique des sédiments a deux origines (**Figure I.2**):

- **Origine naturelle**

La principale source naturelle des métaux est l'altération des sols lors de la constitution du fond géochimique [55]. Dans certains cas les sols sont à l'origine riches en métaux, ce qui peut poser un véritable problème écologique.

Il existe d'autres sources naturelles de métaux traces mais qui ont une contribution plus ou moins faible par rapport à la source géologique dont :

- L'absorption des métaux présents dans le sol et l'atmosphère par les plantes, qui peuvent être redéposés après décomposition sur la surface des sols (cycle biogéochimique sols-plantes) ;
- L'érosion et le lessivage des sols qui permettent le transfert des éléments métalliques vers la colonne d'eau ;
- Les émissions volcaniques dans l'atmosphère [56].

- **Origine anthropique**

Au cours de ces dernières décennies, le monde entier a connu un développement important dans les secteurs urbains, industriels et agricoles ; les différents rejets issus de ces activités ont engendré une augmentation remarquable de l'apport des métaux traces dans les sédiments, estimé actuellement dans le monde à 22 000 tonnes de cadmium, 939 000 tonnes de cuivre, 783 000 tonnes de plomb et 1 350 000 tonnes de zinc [57]. Les différentes sources anthropiques responsables de ces teneurs élevées de métaux sont :

- La pollution atmosphérique qui provient essentiellement des rejets d'usine, des gaz d'échappement des véhicules, des poussières et aérosols des chauffages, etc...
- La pollution agricole, qui résulte de l'usage des produits phytosanitaires (pesticides, herbicides,...) destinés à protéger les cultures, et des engrais et boues de stations d'épuration dans le but de fertiliser les sols. Souvent ces produits contiennent des métaux traces comme le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le zinc (Zn)...
- La pollution industrielle concerne les rejets des différents types d'industries (chimique, agroalimentaire...), des activités de métallurgie, minières, etc... On y retrouve plus particulièrement le zinc, le plomb et le cadmium. On peut y ajouter les rejets des centrales nucléaires.

Les métaux issus des différentes activités humaines et naturels citées précédemment sont des éléments non biodégradables. Par conséquence, l'accumulation de certains entre eux comme Cd, Cr, Pb, ... dans la colonne sédimentaire cause de véritables risques pour le milieu naturel et indirectement sur la santé humaine via la consommation des poissons contaminés via la chaîne trophique [58].

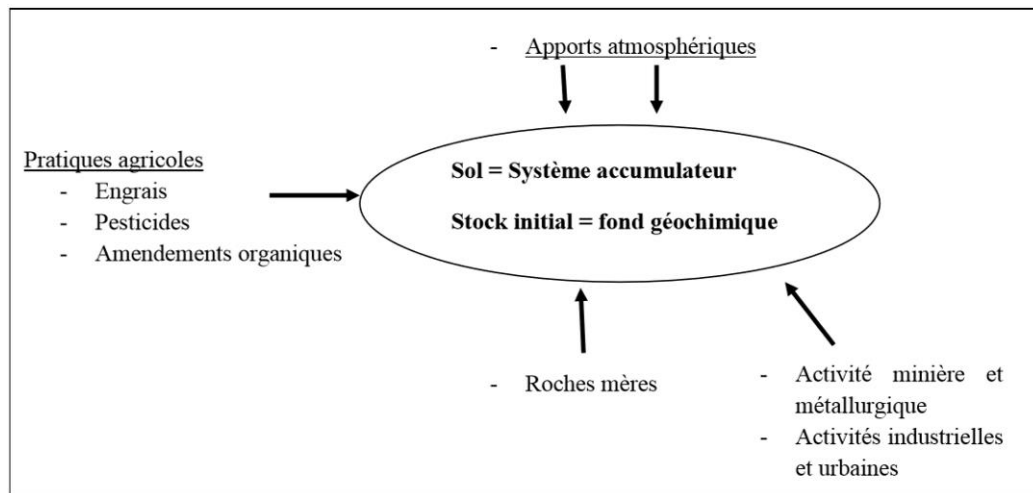


Figure I.2. Origines des métaux traces dans le sol [59]

Parmi les métaux toxiques étudiés dans ce travail on trouve :

- ✓ **Le cuivre (Cu)** : c'est un métal facilement complexé par la matière organique, il dérive principalement des composés agrochimiques (engrais) et des déchets résidentiels (les câbles électriques). La présence d'un excès de cuivre cause des maladies neuro-dégénératives [60].
- ✓ **Le zinc (Zn)** : il forme des complexes avec les ligands organiques, il est souvent d'origine agricole (insecticides, pesticides), ou industrielle (imprimeries, raffinage). A de fortes doses il devient toxique pour le pancréas et peut même causer des problèmes pulmonaires et des perturbations lors de la synthèse de l'hémoglobine [61].
- ✓ **Le plomb (Pb)** : il présente une affinité avec les carbonates, les sulfates et les sulfures, il provient de plusieurs sources : métallurgie, sidérurgie, traitement des minerais, ruissellement sur les toitures, carburants. C'est un élément toxique pour l'être humain, il empêche la synthèse de l'hémoglobine et il provoque des perturbations du système nerveux (saturnisme) [62].
- ✓ **Le chrome (Cr)** : il est sous formes réduites trivalentes ou oxydées hexavalentes, il est issu des traitements de surface, de l'industrie textile, des tanneries. Cet élément est cancérigène sous sa forme oxydée hexavalente [63].
- ✓ **Le cadmium (Cd)** : il est souvent sous forme oxydée, avec les chlorures ou les sulfates, il se trouve dans l'industrie chimique, les produits phytosanitaires, les peintures. C'est un élément très toxique, il est la cause de plusieurs maladies chez l'être humain dont des dysfonctionnements des systèmes rénal et gastro-intestinal [64].

- ✓ **Le nickel (Ni) :** il est souvent associé au fer et au cuivre, il se trouve dans les catalyseurs chimiques, les batteries, les circuits électriques et les fonderies de plomb. Il est considéré comme une substance cancérigène [65].

I.8.2. La biodisponibilité des métaux dans les sédiments

Les métaux sont présents dans les milieux aquatiques sous deux formes : dissoute et particulaire. Ces éléments sont majoritairement associés aux particules et se sont accumulés dans les sédiments [22]. Leur biodisponibilité dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels le pH, le taux de matière organique, le potentiel rédox (Eh), les activités biologiques, etc...

- Le pH est un facteur très important qui influence le comportement des métaux dans le milieu, ce qui permet de contrôler la répartition des ETM entre la colonne d'eau et la phase sédimentaire [66] En milieu acide, les cations métalliques adsorbés à la surface de la matière organique, des particules d'argile et des oxydes de fer et de manganèse sont relargués dans la phase dissoute par compétition entre les cations et les protons [67]. Au contraire un milieu basique favorise l'adsorption des ETM en diminuant la concurrence sur ces mêmes sites réactionnels entre les protons et les ions métalliques.
- Le taux de matière organique joue un rôle primordial dans la mobilisation et la disponibilité des métaux. Les ETM peuvent être complexés par la matière organique en formant des composés organométalliques, ce qui permet l'assimilation des métaux par les organismes vivants. La matière organique peut limiter la toxicité de certains métaux en changeant leurs formes chimiques dans le milieu comme c'est le cas pour le cuivre, le plomb ou le chrome. Ce n'est pas le cas pour d'autres métaux comme le mercure, dont le transfert en phase organique augmente sa toxicité et sa capacité de bioconcentration et bioamplification dans les milieu aquatique [68]
- Le potentiel redox (Eh) : la variation du potentiel d'oxydoréduction peut avoir une influence sur la mobilité des métaux dans la colonne d'eau et dans le sédiment. Par exemple, en conditions réductrices les sulfates sont réduits en sulfures, ce qui permet le piégeage de quelques éléments métalliques comme le plomb, le cadmium et le zinc limitant leur mobilité [69]. Alors que, dans les conditions oxydantes la décomposition de la matière organique sera favorisée entraînant la libération des ETM y sont associés vers la colonne d'eau [70,71]
- Les activités biologiques : elles sont principalement basées sur la dégradation de la matière organique présente dans le sédiment par des microorganismes (populations bactériennes et fongiques). Cette action est considérée comme le moteur principal de

ce qu'on appelle « la diagénèse précoce » [58], qui présente l'ensemble des processus diagénétiques mis en jeu lors de la formation du dépôt sédimentaire [51]. Ces processus s'appuient sur des réactions d'oxydoréductions contrôlées par l'activité bactérienne. L'oxydation de la matière organique libère des espèces réduites dans les eaux interstitielles comme NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} qui peuvent contribuer à d'autres réactions secondaires [72]. Ces mêmes réactions dépendent de la composition ionique des eaux interstitielles ainsi que d'autres paramètres tels que le pH et le potentiel d'oxydoréduction. Tout cela influence le comportement des ETM et leur répartition entre la colonne d'eau par l'effet de relargage et le sédiment par l'effet de piégeage [73,74].

I.9. Réglementation relative aux sédiments

A l'heure actuelle il n'existe pas de normes relatives aux métaux dans les sédiments, généralement les valeurs de métaux analysés sont comparées par rapports à d'autres études antérieures.

I.10. La matière organique naturelle dans les sédiments

La matière organique représente 2 à 8% d'un sol, elle provient principalement de la dégradation et de la condensation des molécules de la biomasse [75,76]. En effet, cette matière organique est définie généralement comme un ensemble de résidus de la synthèse, de la dégradation et des rejets des organismes vivants ainsi que de fragments biologiques sans modification. La masse molaire des éléments composant la matière organique varie entre celle d'une petite molécule (400 Da) et celle de polymères (3 000 Da), ce qui leur permet de contribuer à la formation des colloïdes et des particules.

La matière organique est divisée en deux grandes familles : les biopolymères (25%) et les géopolymères (substances humiques) représentent 50 à 70% [43,77].

I.10.1. Les biopolymères

Les biopolymères ou substances non humiques sont des molécules issues de la dégradation des constituants cellulaires ou de la synthèse microbienne. Elles représentent des éléments bien identifiables : les glucides, protéines et acides aminés, lipides, tanins, lignines et acides organiques. Ces molécules sont généralement connues par leur biodégradabilité par le biais de microorganismes [78].

I.10.2. Les géopolymères ou substances humiques (SH)

Les substances humiques (SH) sont définies comme un mélange complexe et hétérogène, constitué par des molécules organiques, présentes dans les sols, les sédiments ainsi que dans

les eaux naturelles [79]. Elles sont caractérisées par une couleur variant du jaune au noir et un poids moléculaire important (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de daltons) [80]. Ces substances ont une composition chimique variable, ce qui ne permet pas d'identifier leurs voies de synthèse chimique et biochimique [66]. Elles proviennent principalement de la décomposition de la matière organique d'origine animale, végétale ou bactérienne, dont par exemple les fumiers, les lixiviats d'ordures ménagères et les boues de stations d'épuration.

➤ **Formation des substances humiques**

La formation de substances humiques résulte de plusieurs mécanismes physiques, chimiques, biochimiques et microbiologiques qui sont relativement indépendants les uns des autres. Pour ce fait, plusieurs études ont été réalisées au cours de ces dernières décennies pour comprendre les différents processus de formation de ces substances. Les résultats obtenus ont abouti à rejoindre deux principales théories : la première est ancienne, elle concerne l'hypothèse de Waksman en 1936 [81]. D'après son étude, les substances humiques sont issues de la déméthoxylation et de l'oxydation de macromolécules de lignine, ce qui permet la formation des fonctions carboxyliques et phénoliques et favorise la fixation de composés azotés. La deuxième théorie est plus récente, elle considère que les substances humiques dérivent de la polymérisation oxydative, enzymatique ou non de monomères phénoliques auxquels se fixent des composés azotés qui jouent le rôle d'agents portants. Ces composés aromatiques peuvent avoir diverses origines, dont les principales sont la dégradation de la lignine et la néoformation microbienne [82]. En outre, d'après [66], la formation des substances humiques dans le sol est basée sur l'humification des débris animaux et végétaux prenant en compte les deux théories précédentes. Ce processus suit 4 voies (**Figure I.3**) :

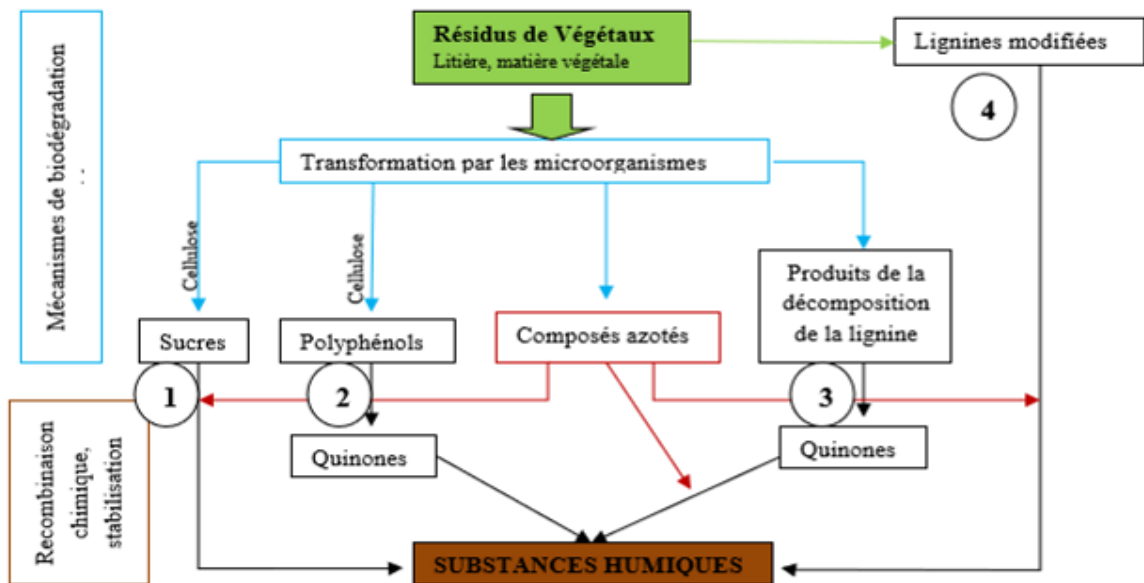


Figure I.3. Les mécanismes de formation des substances humiques (SH) [56]

- ✓ Voie 1 : représente des réactions entre des sucres d'origine animale ou végétale et les composés aminés, appelé « processus de Maillard » [83] ;
- ✓ Voie 2 : concerne la transformation de polyphénols en quinones (oxydation enzymatique) pour produire des SH ;
- ✓ Voie 3 : la dégradation de la lignine en aldéhydes phénoliques et acides qui sont transformés par voie enzymatique en quinones et donne des SH par la suite ;
- ✓ Voie 4 : la dégradation partielle de la lignine par voie microbiologique, les produits issus de cette dégradation forment les substances humiques.

➤ **Composition des substances humiques**

En fonction de leur solubilité dans l'eau ainsi que de la valeur de pH du milieu, les substances humiques peuvent être divisées en trois fractions principales :

- ✓ **L'humine** : fraction caractérisée par sa couleur noire et son insolubilité dans l'eau quel que soit la valeur du pH, ce qui la rend difficile à isoler. A l'heure actuelle les scientifiques n'arrivent pas à l'étudier en raison de ces difficultés ;
- ✓ **Les acides humiques (AH)** : une fraction de couleur noire à brun foncé, soluble essentiellement à un pH alcalin. Elle est constituée de molécules avec un poids moléculaire relativement important qui varie entre 750 et 1230 Da [80] , ils dérivent

partiellement de la polycondensation des acides fulviques. Ces composés proviennent de plusieurs activités humaines : agriculture, industrie et biomédecine [80] ;

- ✓ **Les acides fulviques (AF) :** contrairement aux acides humiques (AH), les acides fulviques (AF) sont solubles quel que soit la valeur du pH, leur poids est inférieur à 450 Da. Ces composés sont considérés comme des électrolytes organiques naturels vue leur capacité d'équilibrer et stimuler les propriétés biologiques des plantes. Ils jouent un rôle très important dans l'assimilation des nutriments et le passage des microéléments à travers les cellules membranaires. Les AF renferment moins de 35% du carbone organique total dans l'environnement [56].

I.11. Problématique

Ces dernières décennies, les ressources en eau sont fortement affectées par les activités anthropiques (industrielles, agricoles) ainsi que l'urbanisme rapide. Par conséquent, une grande partie d'eau douce est contaminée par la présence de différents types de polluants, éléments organiques, métalliques et biologiques. Cette pollution est à l'origine de nombreux problèmes graves pour l'homme (maladies hydriques, augmentation du taux de mortalité, etc...) et pour son environnement (i.e. eutrophisation) dans le monde entier. L'augmentation du nombre de décès et des maladies dus à la pollution de l'eau a poussé de nombreux scientifiques à étudier l'impact de la pollution sur la qualité des milieux aquatiques.

De nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur la relation entre les activités anthropiques et la pollution des eaux et de sédiments dans le monde entier. En Afrique de l'est, Muwanga et al [62] ont établi les effets dangereux de la forte industrialisation et des exploitations minières sur la qualité des eaux et des sédiments du Lac Victoria. En Espagne, Mendiguchia et al [84] ont évalué l'impact des processus naturels et des activités anthropiques sur la qualité des eaux et des sédiments du fleuve « Guadalquivir », en se basant sur les résultats des analyses physico-chimiques (pH, conductivité, oxygène dissous, nutriments, MES) et des métaux (Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, et Pb). En Egypte, un autre travail a été réalisé en 2010 par Elewa [85]. Cette étude a concerné l'état de contamination des eaux et des sédiments d'une zone dite stratégique dans le pays, le Delta de Nil. Les résultats des analyses révèlent une forte contamination organique et métallique due aux rejets de différentes origines (industrielles, agricoles et urbaines). En France, une étude réalisée par Hammou et al en 2012 [86] a fait l'objet d'une caractérisation des eaux et des sédiments de « la Têt », un des trois fleuves côtiers du département des Pyrénées-Orientales. Cette étude a été basée sur des analyses de fluorescence qui ont permis d'évaluer l'impact de la pollution urbaine sur le

fleuve, grâce à un acide aminé appelé « tryptophane », traceur fluorescent lié à l'activité humaine. Au Maroc, Hayzoun et al en 2015 [87] ont effectués des analyses de carbone, de nutriments ainsi que de métaux traces (dissous et particulaires) dans le but, d'étudier l'impact des activités urbaines et industrielles sur la qualité des eaux de la rivière Sebou une des plus grandes rivières au Maroc.

L'Algérie n'a pas fait exception, de nombreuses études ont été menées dans le but d'évaluer l'influence de la pollution sur les ressources hydriques. Hachemi Rachedi et Amarchi [88] ont étudié l'impact des rejets urbains de la ville de Elhadjar sur la qualité de l'eau de l'Oued Meboudja (affluent de l'Oued Seybouse) situé à l'est de l'Algérie. À partir du calcul des indices de pollution, Chaoui et al [89] ont également étudié la qualité des eaux superficielles et souterraines de la région de Bouchegouf (ville de Guelma). Hamaidi-Chergui et al [90] ont réalisé une étude préliminaire sur les paramètres physico-chimiques et le phytoplancton de la rivière Chiffa (ville de Blida). En 2017, Djamai et al [91] ont effectué une étude qualitative et quantitative des eaux superficielles et souterraines de la rivière Sebaou, avec traitement statistique en utilisant l'Analyse des Composantes Principales (ACP). Par contre, d'autres travaux scientifiques ont traité le problème de la pollution dans la phase sédimentaire [92–94], lieu important de piégeage des contaminants à l'état de traces, et de leur transfert vers la colonne d'eau.

La présente thèse traite la même problématique de pollution des milieux aquatiques, elle a pour but de contribuer à étudier l'état de contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif, ainsi que deux de ses principaux affluents sur sa rive gauche : l'Oued Rhiou et l'Oued Mina.

Références bibliographiques

- [1] Adjagodo A, Kelomè NC, Vissin EW, et al. Pollution Physique Et Bactériologique De L'eau Du Fleuve Dans La Basse Vallée De L'ouémé Pendant Les Périodes De Basses Et Hautes Eaux Au Bénin. *European Scientific Journal, ESJ*. 2017;13.
- [2] Bougherira N, Hani A, Toumi F, et al. Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). *Hydrological Sciences Journal*. 2017;62:1290–1300.
- [3] N'guessan YM, Wango TE, Adopo KL, et al. Caractéristiques géochimiques des eaux de surface dans un environnement agricole: cas des bassins versants de la Gascogne (Région Midi Pyrénées, SW de la France)/[Geochemical characteristics of surface waters in an agricultural environment: Case of Gascogne catchments (Midi Pyrénées Region, SW France)]. *International Journal of Innovation and Applied Studies*. 2016;17:394.
- [4] Kpoda NW, Sorgho H, Poda J-N, et al. Endémie bilharzienne à *Schistosoma mansoni* à la vallée du Kou : caractérisation du système de transmission et impact socioéconomique. *Comptes Rendus Biologies*. 2013;336:284–288.
- [5] Mekhalif F. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister. Université de Skikda (Algérie), 2009, 139 p.
- [6] Mekaoussi N. Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien). Mémoire de Magister, Université de Batna (Algérie), 2014, 126 p.
- [7] Lounnas A. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi-Kroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda (Algérie), 2009, 120 p.
- [8] Taghzout F. Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de Magister. Université d'Oran (Algérie), 2015, 170 p.
- [9] Metahri MS. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Université de tizi-Ouzou (Algérie), 2012, 172 p.
- [10] Ivanowsky A. Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1 (France), 2016, 229 p.
- [11] Adjagodo A, Kelomè NC, Vissin EW, et al. Pollution Physique Et Bactériologique De L'eau Du Fleuve Dans La Basse Vallée De L'ouémé Pendant Les Périodes De Basses Et Hautes Eaux Au Bénin. *European Scientific Journal, ESJ*. 2017;13.

- [12] Sy I, Traoré D, Diène AN, et al. Eau potable, assainissement et risque de maladies diarrhéiques dans la Communauté Urbaine de Nouakchott, Mauritanie. *Santé Publique*. 2017;29:741–750.
- [13] Rouamba J, Nikiema E, Rouamba S, et al. Accès à l'eau potable et risques sanitaires en zone périphérique de Ouagadougou, Burkina Faso. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique*. 2016;64:S211.
- [14] Some YSC, Soro TD, Ouedraogo S. Étude de la prévalence des maladies liées à l'eau et influences des facteurs environnementaux dans l'arrondissement de Nomgr-Masson: cas du quartier Tanghin (Ouagadougou-Burkina Faso). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 2014;8:289–303.
- [15] Leynaud G. Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique B.T.I. Ministère de l'agriculture. 1968.
- [16] Johnson MF, Wilby RL. Seeing the landscape for the trees: metrics to guide riparian shade management in river catchments. *Water Resources Research*. 2015;51:3754–3769.
- [17] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014, 359 p.
- [18] Derwich E, Benaabidate L, Zian A, et al. Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes. *Larhyss Journal*. 2010 Jun;101–112.
- [19] Dufour P, Slepoukha M. l'Oxygène dissous en lagune Ebrié: influences de l'hydroclimat et des pollutions. Documents Scientifiques, Centre de Recherches Océanographiques, Abidjan. 1975;6:75–118.
- [20] Hull V, Parrella L, Falcucci M. Modelling dissolved oxygen dynamics in coastal lagoons. *Ecological Modelling*. 2008;211:468–480.
- [21] Diaz RJ. Overview of hypoxia around the world. *Journal of environmental quality*. 2001;30:275–281.
- [22] Hayzoun H. Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France), 2014, 175 p.
- [23] Tessier L. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse de Doctorat. Ecole des Ponts Paris Tech (France), 2003, 349 p.

- [24] Dutordoir S. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine: part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apport amont (Isère et Drac). Thèse de Doctorat. Université de Grenoble (France), 2014, 383 p.
- [25] Rodier J, Legube B, Merlet N. L'analyse de l'eau. Paris: Dunod; 2009.
- [26] Mariotti A. Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie (France), 1982, 488 p.
- [27] Free Clipart: Cycle de l'azote | laurent [Internet]. [cited 2018 Oct 21]. Available from: <https://www.1001freedownloads.com/free-clipart/cycle-de-l-039-azote>.
- [28] Burford MA, Costanzo SD, Dennison WC, et al. A synthesis of dominant ecological processes in intensive shrimp ponds and adjacent coastal environments in NE Australia. *Marine Pollution Bulletin*. 2003;46:1456–1469.
- [29] Billen G, Garnier J, Nemery J, et al. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of the total Environment*. 2007;375:80–97.
- [30] Diab W. Etude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la rivière Litani, Liban. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2016, 214 p.
- [31] Viard G. L'agronome en action: mobiliser concepts et outils de l'agronomie dans une démarche agroécologique. Edition Ouag. 2006 Paris. 2006.
- [32] Larrose A. Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1 (France), 2011, 400 p.
- [33] Coynel A, Blanc G, Marach A, et al. Assessment of metal contamination in a small mining and smelting affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental monitoring*. 2009;
- [34] Devez A, Gomez E, Gilbin R, et al. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Journal of Total Environment*. 2005;
- [35] Drever JI. *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry*. Elsevier; 2005.
- [36] Kononova M. *Soil Organic Matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. 2nd english edition. Oxford: Pergamon; 1966.
- [37] Vouvé F, Cotrim da Cunha L, Serve L, et al. Spatio-temporal variations of fluorescence properties of dissolved organic matter along the River Têt (Pyrénées-Orientales, France). *Chemistry and Ecology*. 2009 Dec;435–452.

- [38] Schnitzer M, Khan .U. Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, Inc. New York; 1972.
- [39] Baigorri R, Fuentes M, González-Gaitano G, et al. Simultaneous Presence of Diverse Molecular Patterns in Humic Substances in Solution. *J. Phys. Chem. B.* 2007;111:10577–10582.
- [40] Hudson N, Baker A, Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications.* 2007;23:631–649.
- [41] Battin TJ, Kaplan LA, Findlay S, et al. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience.* 2008;1:95.
- [42] Baker A, Inverarity R, Charlton M, et al. Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution.* 2003;124:57–70.
- [43] Baker A, Spencer RG. Characterization of dissolved organic matter drome source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 333. 2004;217–232.
- [44] Carstea EM, Baker A, Pavelescu G, et al. Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrological Processes: An International Journal.* 2009;23:1937–1946.
- [45] Baker A. Fluorescence excitation- emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental science & technology.* 2001;35:948–953.
- [46] Hudson N, Baker A, Ward D, et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of the total environment.* 2008;391:149–158.
- [47] Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006. Normes Algériennes pour les rejets industriels. *Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.*
- [48] Décret exécutif n°11-219 du 20 Rabie El Aouel 1432, correspondant au 12 avril 2011. Normes Algériennes de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. *Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.*
- [49] Arrêté interministériel du 8 safar, correspondant au 2 janvier 2012. Spécifications des Eaux Usées Epurées Utilisées à des Fins d'Irrigation. *Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.*

- [50] Articles R.1321-1 à R.1321-66 et annexes 13-1 à 13-3, correspondant au 25 décembre 2013. Normes françaises de l'eau destinée à la consommation humaine. 2013.
- [51] Négrel P, Rigollet C. Dynamique de l'eau, de l'érosion à la sédimentation. *Geosciences*. 2011;13:64–71.
- [52] Chapman P M, Wang F, Janssen C, et al. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 55. 1998;2221–2243.
- [53] Bombardier M. Développement d'outils écotoxicologiques pour l'évaluation de sédiments. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2007, 217 p.
- [54] Strachan S. Trace elements. *Current Anaesthesia and Critical Care*. 2010;21:44–48.
- [55] Bourrelier P., Berthelin J. Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. Lavoisier, Paris. CR, *Acc Sci*, 42; 1998.
- [56] Mouloubou OR. Développements spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans des extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux: application à un sol agricole amendé par du compost. Thèse de Doctorat. Université Aix-Marseille (France), 2015, 246 p.
- [57] Singh O., Labana S, Pandey G, et al. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Appl Microbiol Biotechnol*. 61. 2003;405–412.
- [58] Huynh TMD. Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de Doctorat. Université de Paris Est (France), 2009, 170 p.
- [59] Robert M, Juste C. Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN; 1999.
- [60] Abdel-Mageed AB, Oehme FW. A review on biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron: IV. Interactions. *Veterinary and human toxicology*. 1990;32:456–458.
- [61] Zerahn B, Kofoed-Enevoldsen A, Jensen BV, et al. Pulmonary damage after modest exposure to zinc chloride smoke. *Respiratory medicine*. 1999;93:885–890.
- [62] De Burbure C, Buchet J-P, Leroyer A, et al. Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence of early effects and multiple interactions at environmental exposure levels. *Environmental health perspectives*. 2005;114:584–590.
- [63] Keegan GM, Learmonth ID, Case C. A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants. *Critical reviews in toxicology*. 2008;38:645–674.

- [64] Nishijo M, Nakagawa H, Morikawa Y, et al. Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up. *Occupational and environmental medicine*. 1995;52:181–184.
- [65] Hamzeh M. Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1 (France), 2012, 263 p.
- [66] Stevenson J. *Humus chemistry: Genesis, composition, Reactions*. John Wiley and Sons (second edition), New York. 1994.
- [67] Förstner U, Ahlf W, Calmano W. Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. 1989;
- [68] Bensefa-Colas L, Andujar P, Descatha A. Mercury poisoning. *Revue de Médecine Interne*. 2011;32:416–24.
- [69] Deneux-Mustin S, Roussel-Debet S, Mustin C, et al. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol. Tec and Doc, Paris, 2003, 282 p.
- [70] Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water science and technology*. 1993;28:223–235.
- [71] Stephens SR, Alloway BJ, Parker A, et al. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*. 2001;114:407–413.
- [72] Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 1970.
- [73] Canavan RW, Van Cappellen P, Zwolsman JJG, et al. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field results and diagenetic modeling. *Science of the total environment*. 2007;381:263–279.
- [74] Audry S, Blanc G, Schäfer J. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*. 2006;363:216–236.
- [75] Buffle M. *Complexation reactions in aquatic systems (an analytical approach)* Ellis Ltd. 1998.
- [76] Desouza Sierra MM, Arend K, Fernandez AN, et al. Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. *Analytica Chmica Acta*.5445. 2001;86–98.

- [77] Zhao H. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France), 2011, 164 p.
- [78] Calvet R, Chenu C, Houot S. Les matières organiques des sols: rôles agronomiques et environnementaux. Editions France Agricole; 2011.
- [79] Front Matter. Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings. 1990;acsesspublicati:i–xvii.
- [80] Ni Nyoman R, Pandit B. ^Humic substances: structure, function, effects and applications. Asian journal of water, environment and pollution.5. 2008;39–47.
- [81] Waksman S. Humus, origin chemical composition and importance in nature. London: Ballière, Tindall and Cox; 1936.
- [82] Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. Soil Science.166. 2001;810–832.
- [83] Hassouna M. Développement et validation des méthodes spectroscopiques d'absorbance UV et de fluorescence appliquées à la caractérisation spatiotemporelle de la matière organique du sol extractible à l'eau (MOEE). Thèse de Doctorat. Université de Provence Aix-Marseille 1; 2006.
- [84] Mendiguchía C, Moreno C, García-Vargas M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. Chemosphere. 2007;69:1509–1517.
- [85] Elewa HH. Potentialities of Water Resources Pollution of the Nile River Delta, Egypt. The Open Hydrology Journal. 2010;1–13.
- [86] Hammou A. Caractéristiques de la fluorescence des eaux du fleuve côtier Tet (Pyrénées-Orientales) en relation avec la matière organique naturelle du bassin versant: utilisation de l'algorithme PARAFAC. Thèse de Doctorat. Université de Perpignan Via Domitia, 2012, 271 p.
- [87] Hayzoun H, Garnier C, Durrieu G, et al. Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). Science of the Total Environment. 2015;502:296–308.
- [88] Hachemi Rachedi L, Amarchi H. Impact of Urban Waste Water Reject on the Quality of watercourses "case of Oued Meboudja est of Algeria. Energie Procedia. 2012; 18: 587-593.

- [89] Chaoui W, Bousnoubra H, Chaoui K. Etude de la vulnérabilité à la pollution des eaux superficielles et souterraines de la region de Bouchegouf (nord-est Algérien). *Nature et Technologie* 8. 2013;33–40.
- [90] Hamaidi MS. Preliminary study on physico-chemical parameters and phytoplankton of Chiffa River (Blida, Algeria). *Journal of Ecosystems*. 2013;
- [91] Djemai M, Saibi H, Mesbah M, et al. Spatio-temporal evolution of the physico-chemical water characteristics of the Sebaou river valley (Great Kabylia, Algeria). *Journal of Hydrology*. 2017. 12: 33-49.
- [92] Afri-Mehennaoui F-Z, Sahli L, Mehennaoui S. Assessment of sediment trace metal level and biological quality of Rhumel river by using multivariate analysis. *Environmetrics*. 2004;15:435–446.
- [93] Dali-Youcef N, Ouddane B, Derriche Z. Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria). *Journal of hazardous materials*. 2006;137:1263–1270.
- [94] Sifi K, Chouahda S, Soltani N. Biosurveillance de l'environnement par la mesure de biomarqueurs chez *Donax trunculus* dans le golfe d'Annaba (Algérie). *Mésogée*. 2007;63:11–18.

Chapitre II

Présentation de la zone d'étude et Matériels & méthodes

Beaucoup d'eaux superficielles et/ou de bassins fluviaux dans le monde sont sérieusement polluées par les effluents industriels et urbains riches en polluants de natures différentes libérés dans le milieu aquatique. L'évaluation qualitative et quantitative de cette pollution devient nécessaire.

L'objectif principal de ce chapitre est de montrer les caractéristiques de la zone d'étude ainsi que les différentes stations de prélèvement, avant d'exposer les techniques d'analyse utilisées dans le présent travail.

II.1. Présentation de la zone d'étude

II.1.1 Présentation de l'Oued Cheliff

L'Oued Cheliff est le plus important fleuve d'Algérie. Long de plus de 750 km, il prend sa source dans l'Atlas saharien (Wilaya de Laghouat) dans les monts du Djebel Amour et se jette dans la mer Méditerranée à environ 15 km de la ville de Mostaganem, au nord-ouest du pays.

II.1.2 Les usages des eaux de l'Oued Chélif

L'Oued Chélif est une source d'alimentation en eau pour plusieurs barrages. D'après les études réalisées par l'Agence du Bassin Hydrographique Chélif-Zahrez [1], 18 barrages sont en exploitation dans cette région (Figure.II.1) avec une capacité totale de 1 242,8 hm³/an (estimation janvier 2014) destinés essentiellement aux usages suivants :

* **La potabilisation :** La région Chélif-Zahrez est caractérisée par une densité démographique importante, elle est passée de 5 221 800 habitants en 2008 à 8 596 527 habitants en 2012 [2]. Le volume d'eau potable consommée par cette population a été estimé à 510, 3 hm³/an.

* **L'agriculture :** elle représente le secteur le plus consommateur d'eau dans la région hydrographique Chélif-Zahrez. L'étendue de ce périmètre agricole est de l'ordre de 277 693 ha [3] répartis comme suit (tableau II.1) :

Tableau.II.1. Répartition des superficies irrigables

Bassin	Superficie irrigable (ha)
Chélif	241 921
Zahrez	35 772
Total	277 693

En 2008, le volume d'eau mobilisé pour l'irrigation des grands périmètres a été estimé à 729 hm³.

* **Les activités industrielles :** selon les enquêtes menées par l'Agence hydrographique Chélif-Zahrez ce secteur est peu développé dans la région, il englobe 228 unités industrielles implantées le long du Chélif dont la majorité sont concentrés dans les wilayas de Médéa, Ain Defla, Chlef et Relizane. En 2005, le volume d'eau consommé par ces industries a été estimé à 3,5 hm³.

En plus des barrages il existe 65 retenues collinaires actuellement en exploitation et 137 sont entièrement envasées dans la région hydrographique Chélif-Zahrez [3].

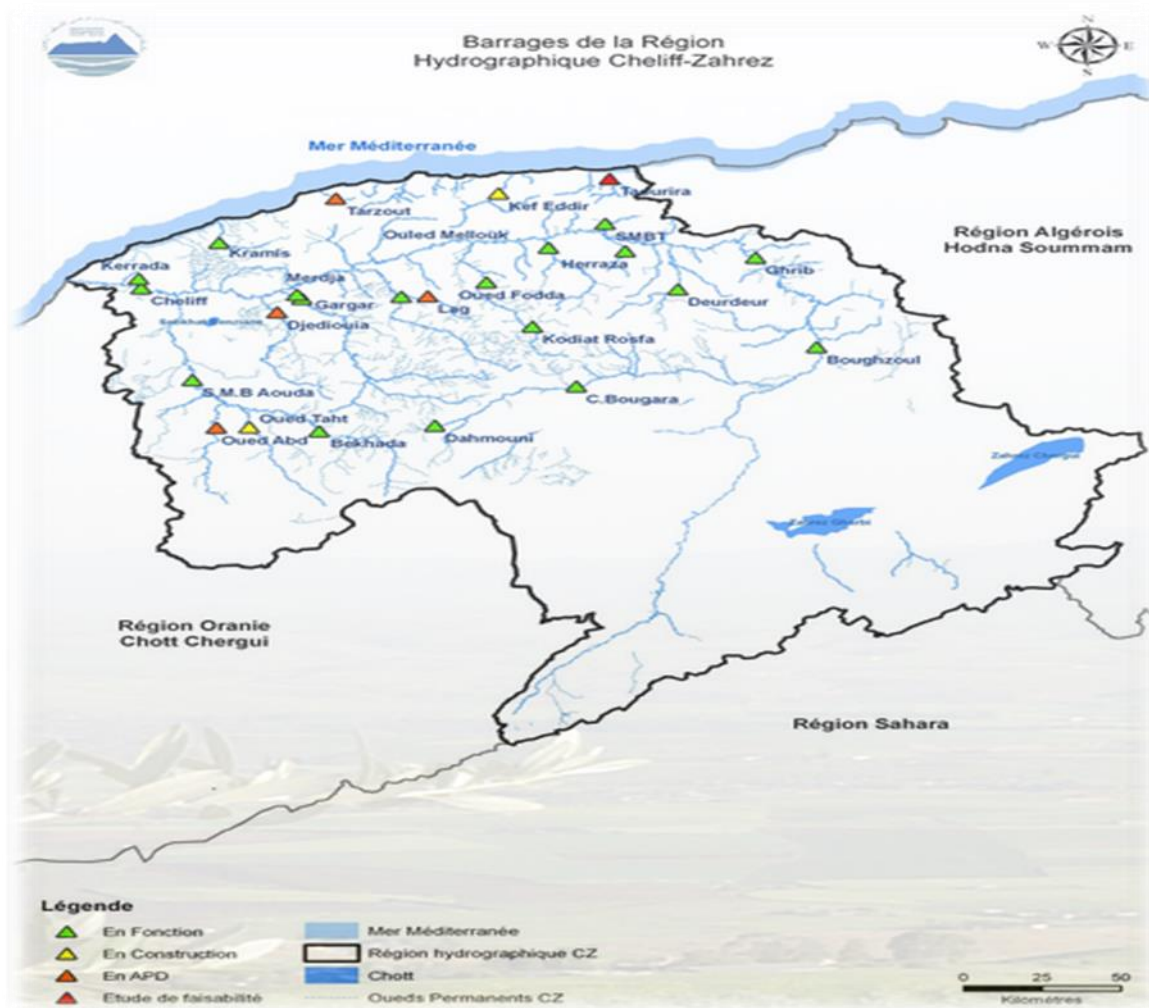


Figure II.1. Carte des barrages de la région hydrographique Chélif-Zahrez [3]

II.1.3 Bassin Cheliff-Zahrez

Le bassin Cheliff-Zahrez s'étend sur une superficie de 56 227 km² et couvre un réseau hydrographique de l'ordre de 6 500 km. Il est délimité par la mer Méditerranée au nord, le Sahara au sud, l'Oranie à l'ouest et à l'est par la région Algéroise.

Il est découpé en trois grands sous-bassins versants (Figure.II.2) :

- Le bassin du Cheliff est le plus grand par la superficie en Algérie, il représente plus de 77 % de la superficie totale du bassin Cheliff-Zahrez. Il comprend au nord la vallée du Cheliff, au sud les hauts plateaux allant de Saïda à Tiaret, les plaines de Nahr Ouassel et Ain Oussera et au centre le massif de l'Ouarensenis.
- Le bassin côtier du Dahra se compose de plusieurs bassins individuels, dont les plus importants, du point de vue pluviométrique, sont l'Oued Damous, l'Oued Kramis et l'Oued Allalah.
- Le bassin Zahrez est une cuvette dans les hauts plateaux et comprend : le Chott-Chergui et le Chott-Gharbi [4] .

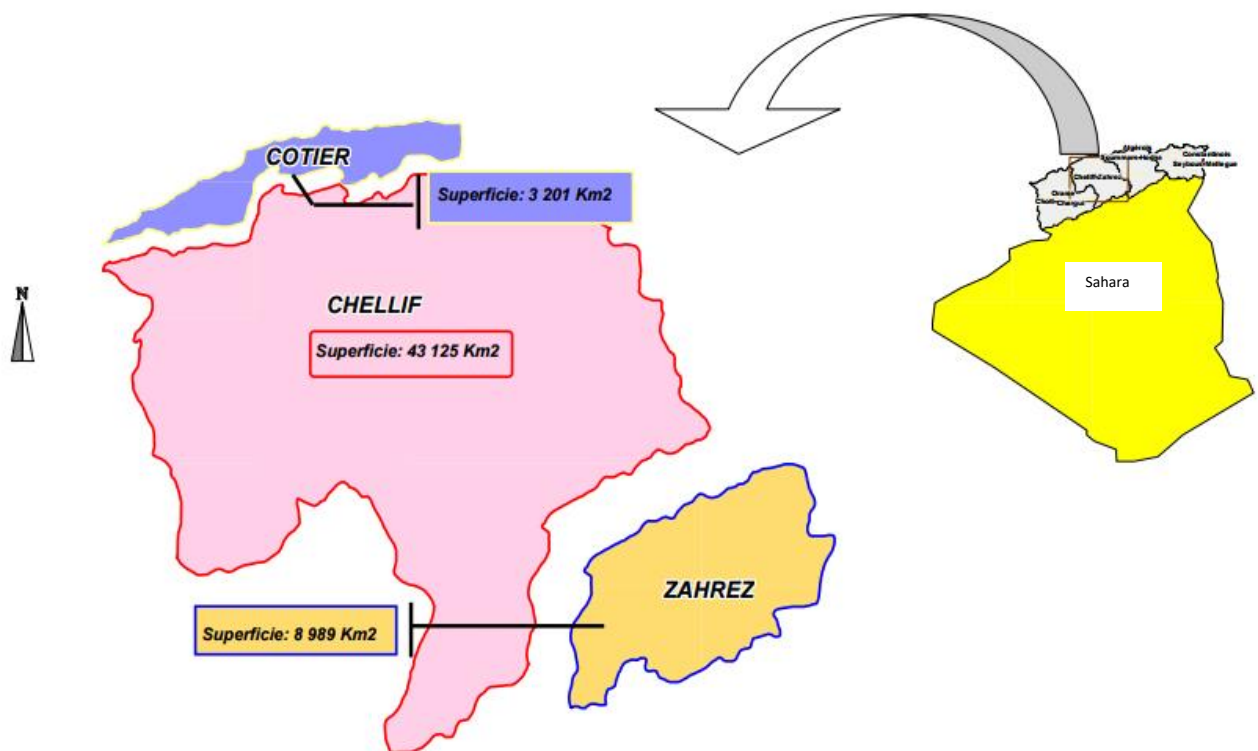


Figure II.2. Bassin hydrographique Cheliff-Zahrez [4]

Cette région hydrographique est alimentée par plusieurs affluents et nappes souterraines dont les trois principales sont :

- 1- La nappe aquifère, qui s'étend entre les plateaux du Chélif et les lignes de crêtes des monts rouges ;
- 2- La nappe des grès aux bordures sud du mont de Dahra. Les formations gréseuses sont importantes et sont exploitées par plusieurs forages ;
- 3- La nappe calcaire au sud qui est un système aquifère karstique de capacité variable suivant la profondeur.

Le régime d'écoulement mensuel et annuel de l'Oued Chélif est permanent mais extrêmement irrégulier. De ce fait, l'apport hydrique de ce fleuve est important généralement de septembre à mai et pratiquement négligeable en période d'été [5].

Le bassin du Cheliff qui s'étend sur 43 125 km², est le plus vaste bassin hydrographique du nord du pays. Il est compartimenté à son tour en trois sous-bassins versants (Figure.II.3):

1. Le sous bassin de Cheliff-amont du barrage de Boughzoul ;
2. Le sous bassin du Haut et du Moyen Cheliff ;
3. Le sous bassin du Bas Cheliff et de la Mina [1].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la partie aval de l'Oued Chélif localisée dans le sous bassin du Bas Chélif et de la Mina.

II.1.4 Localisation et caractéristiques du bassin du Bas Chélif et de la Mina

Le sous bassin du Bas Chélif et de la Mina est situé entre les longitudes 0 ° 40'et 01 ° 06'08 "E et les latitudes 34 ° 03'12" et 36 ° 05'57 "N ; il s'étend sur une superficie de l'ordre de 13 150 km² allant du seuil de Boukadir, qui le sépare du bassin du Haut et du Moyen Chélif, jusqu'aux sources de la Mina (Figure.II.3).

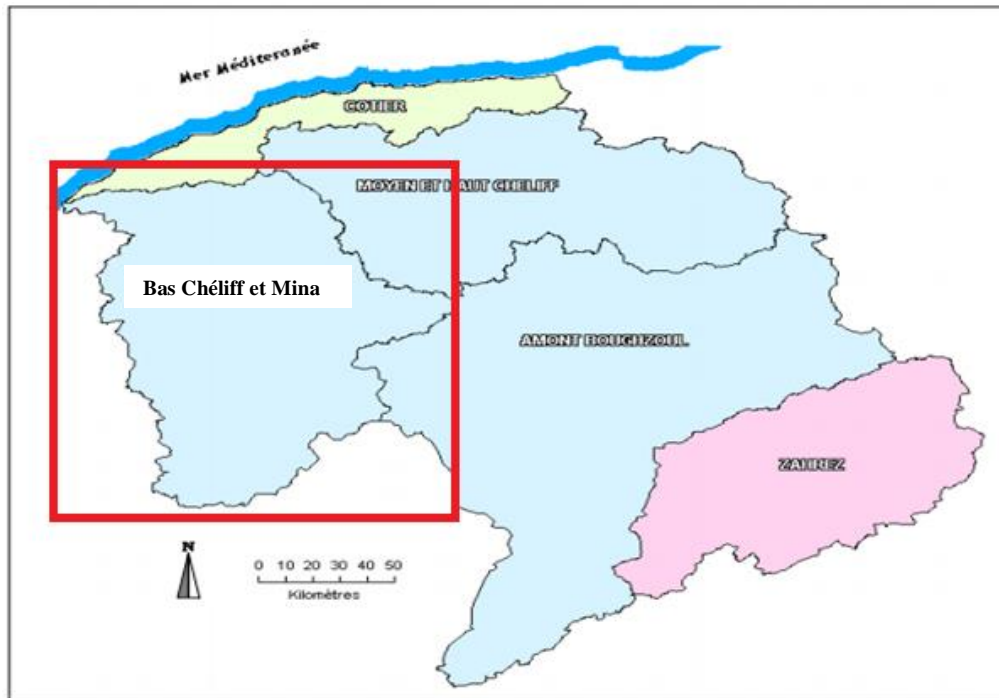


Figure II.3. Les sous-bassins hydrographiques de Cheliff-Zahrez [4]

La croissance démographique sur ce bassin est de plus en plus importante au cours de ces dernières années avec une évolution de 878 582 habitants en 1998 à 4 721 399 habitants en 2008. [2].

Ce sous-bassin est caractérisé par un climat semi-aride avec une pluviométrie annuelle de 260 à 300 mm, estimée au cours de la période comprise entre mars et octobre, et des températures varient entre 18 et 40°C, dont les plus élevées sont enregistrées durant juillet et août [6].

D'après les études pédologiques menées par [7–11], les sols de cette région sont de nature calcique avec une texture argileuse (Annexe 1 carte 1), ils présentent des niveaux distincts de sodicité (Na, Mg) dans les dépressions salines locales appelées Sebka, qui peuvent être débordées en période de crue. Le sous bassin de bas Chéloff et de la Mina est l'une des régions les plus affectées par le problème de la salinité (Annexe 1 carte 2) qui pose problème pour l'agriculture. Malgré cela elle est considérée comme une région à vocation agricole avec une superficie de l'ordre de 678 688 ha [1], avec des cultures assez diversifiées :

- 1) des vergers d'agrumes et d'oliviers cultivés souvent dans les périmètres de l'Oued Rhiou, Djédiouia et Ouarizane ;
- 2) des cultures maraîchères (melon, pastèque, artichaut, oignon...) localisées au bord des lits des Oueds ;
- 3) des cultures céréalières présentes généralement sur les sols calcimagnésiques [12].

Le bassin étudié compte 47 unités industrielles à multiples et différentes productions, implantées particulièrement dans les deux zones industrielles de Relizane et Tiaret et autour des grandes agglomérations. Ces activités industrielles sont principalement destinées à la production agroalimentaire (produits laitiers, jus de fruits, semoulerie, etc...), les fonderies, les tanneries ainsi que la production des pièces métalliques, Ces industries rejettent annuellement un volume d'eaux usées de 197 625 m³ directement dans la nature [1].

II.2. Contexte de l'étude

L'Oued Chélif est le principal cours d'eau qui traverse le sous-bassin du Bas Chélif et de la Mina sur 166 km. L'Oued Mina et l'Oued Rhiou sont les principaux affluents de sa rive gauche. Cette zone est caractérisée par une forte densité de population qui génère d'importantes quantités d'eaux usées (domestiques, agricoles et industrielles). Ces effluents sont rejetés directement dans le milieu naturel sans traitement préalable. Jusqu'à présent, il y a eu seulement deux études réalisées sur l'Oued Chélif en 2006. La première étude a concerné la pollution métallique des sédiments superficiels de l'Oued Chélif et la deuxième s'est intéressée à la qualité physico-chimique des eaux de l'Oued Chélif et de son affluent Oued Mina (déjà mentionné dans l'introduction). Afin de compléter ces études une évaluation de la qualité des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif et de ses deux affluents Oued Mina et Oued Rhiou a été réalisée dans ce travail. Dans le but de caractériser les apports de pollution par les différents rejets, et de montrer l'impact de ces rejets sur la qualité des cours d'eau.

Tout d'abord, il a fallu faire des repérages sur le terrain pour trouver les tuyaux des différents rejets le long des berges des cours d'eau. Ces tuyaux étaient parfois camouflés par la végétation, ces repérages ont été difficiles à réaliser.

Les rejets détectés ont été prélevés directement à la sortie du tuyau avant d'atteindre l'eau des cours d'eau pour caractériser le type de pollution qu'ils apportent.

L'impact de ces rejets sur les cours d'eau a été évalué en effectuant des prélèvements d'eau et de sédiment en amont et en aval de ces rejets.

Dans le but d'estimer la contribution des apports de chaque affluent dans l'Oued Chélif, des prélèvements d'eau et de sédiment ont également été réalisés en amont et en aval de chaque confluence.

II.3. Echantillonnage

II.3.1. Les campagnes de prélèvement

Pour étudier l'impact des rejets étudiés sur la qualité des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif et de ses deux principaux affluents, des prélèvements d'eau et de sédiments ont été réalisés pendant deux périodes climatiques caractéristiques de la zone d'étude :

- **Période humide** : les prélèvements ont été effectués en Février 2015 et 2016.
- **Période sèche** : les prélèvements ont été effectués en en Août et en Décembre 2015.

II.3.2. Stations de prélèvement

Les différentes stations de prélèvement de la zone d'étude sont présentées dans la Figure.II.4 avec un schéma indiquant les distances entre chaque station.

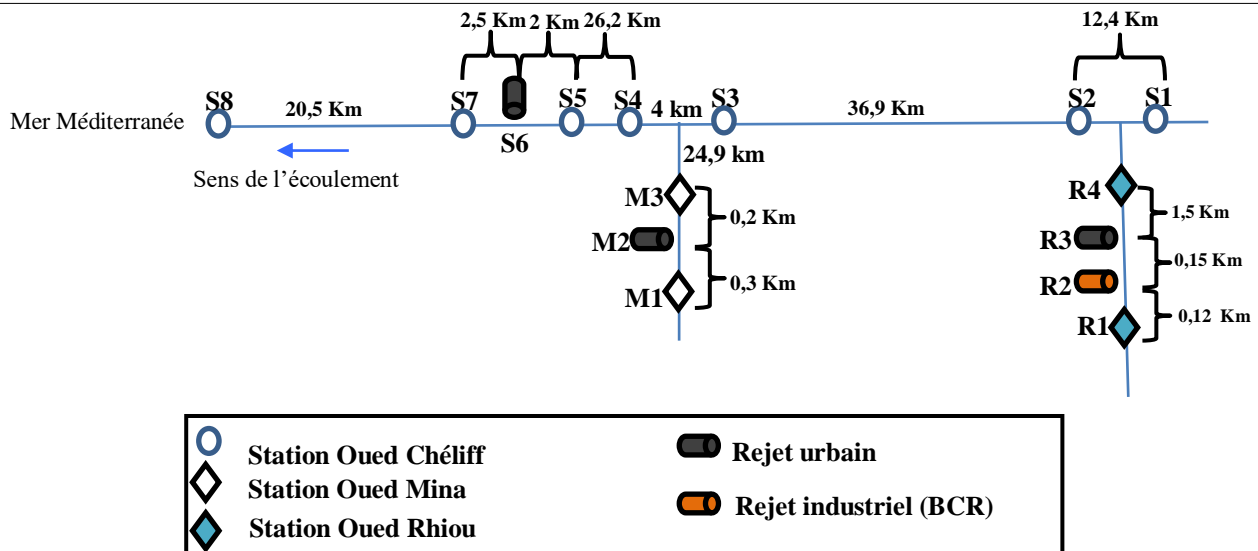
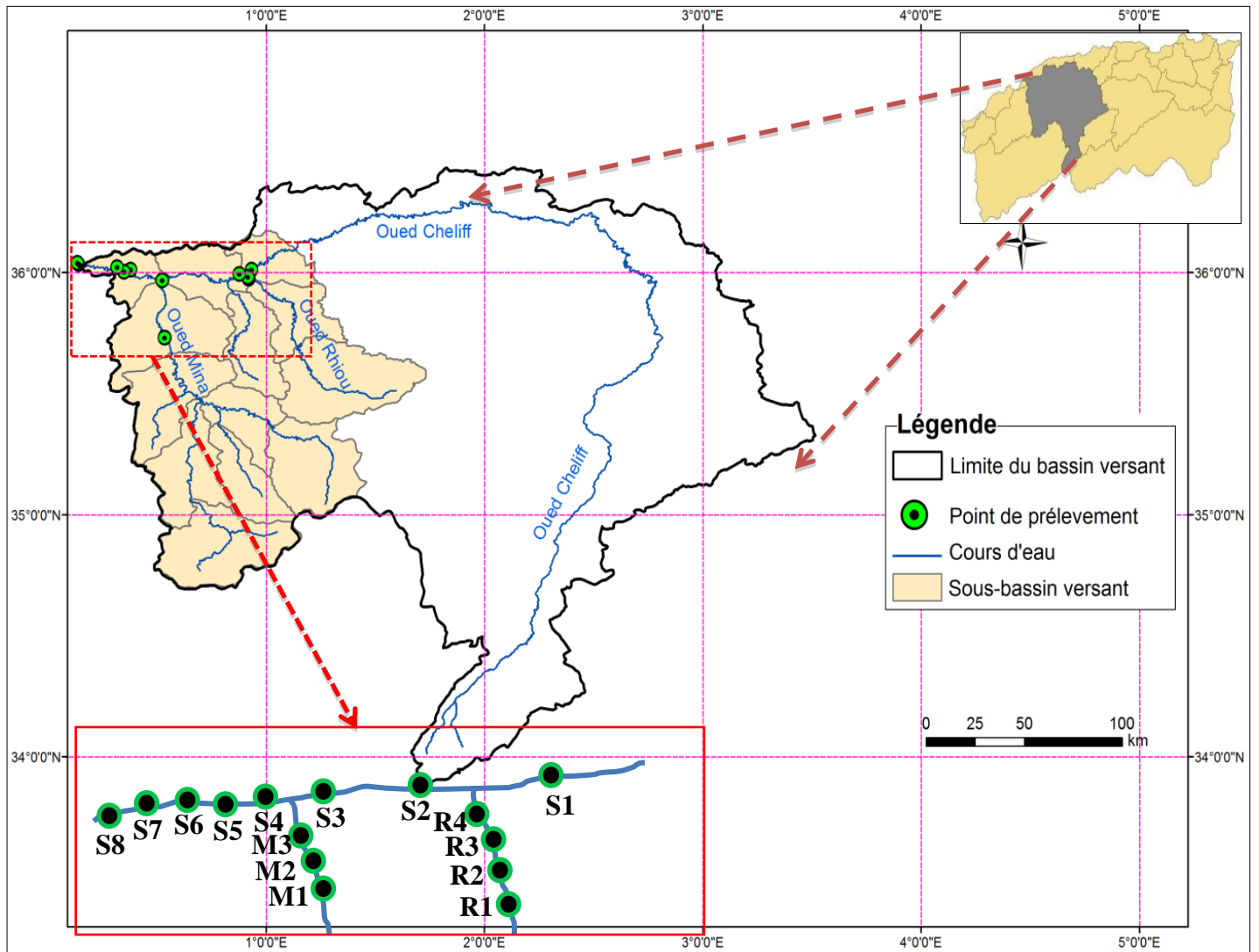


Figure II.4. Localisation des stations de prélèvement dans la zone d'étude

II.3.2.1. Sources des rejets étudiés

- **Affluent Oued Rhiou**

Le premier affluent appelé Oued Rhiou traverse la ville de Oued Rhiou, qui s'étend sur une superficie de l'ordre de 98 km² et comptait 86 762 habitants en 2013. L'Oued Rhiou reçoit deux rejets (**R2** et **R3**) avant de rejoindre l'Oued Chélif.

Le rejet industriel (R2) est issu de l'entreprise **O.R.S.I.M (Société des Industries Mécaniques et Accessoires de Oued Rhiou, groupe BCR (Boulonnerie Coutellerie Robinetterie)**, située dans la commune de Oued Rhiou. Actif dans la production de boulonnerie et robinetterie, ses capacités de production sont importantes. La pollution organique et métallique générée affecte la qualité de l'affluent de l'Oued Cheliff à proximité (Oued Rhiou). Ce qui justifie l'étude des rejets de ce site (**R2**), d'autant plus que le volume rejeté dans l'Oued est estimé à 540,2 m³/an [1].



Figure II.5. Photographie du point de rejet industriel de l'Oued Rhiou (R2)

Le rejet urbain (R3) : l'agglomération d'Oued Rhiou est dotée d'un réseau d'assainissement avec un taux de raccordement de 98%, et rejette 31 800 m³/j d'eaux usées non traitées directement dans l'Oued Rhiou.



Figure II.6. Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Rhiou (R3)

- **Affluent Oued Mina**

L'Oued Mina reçoit un rejet urbain (M2) : la commune de Relizane avec une population de 17 832 habitants (recensement 2014) possède un réseau de collecte long de 135 793 mètres (taux de raccordement de 98%). Cette agglomération génère un volume de 3 351 m³/j d'eaux usées non traitées, rejetées directement dans l'Oued Mina.



Figure II.7. Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Mina (M2)

- **Cours d'eau principal : l'Oued Chélif**

L'Oued Chélif reçoit un rejet urbain (S6) : en s'approchant de l'embouchure, l'Oued Chélif traverse une agglomération appelée Sour avec une population de l'ordre de 4 475 habitants (estimée par la direction d'hydraulique de Mostaganem, 2013) produisant un volume de 429,6 m³/j d'eaux usées non traitées, rejetées directement dans le Chélif.



Figure II.8. Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Chélif (S6)

II.3.2.2. Stations sur les cours d'eau

✓ **Affluent Oued Rhiou**

Station R1 : elle représente la station amont des deux points de rejets R2 et R3. Cette station est située à 21,9 km de la ville de Oued Rhiou, elle a la particularité de sa localisation à 500 m du barrage Gargar un des plus importants barrages de la région.

Station R4 : localisée à 20 km de la ville de Oued Rhiou en aval des deux rejets R2 et R3.

✓ **Affluent Oued Mina**

Station M1 : située dans la ville de Relizane en amont du rejet M2.

Station M3 : située dans la ville de Relizane en aval du rejet M2.

✓ **Cours d'eau principal Oued Chélif**

Station S1 : située en amont de la confluence entre l'Oued Rhiou et l'Oued Chélif.

Station S2 : située en aval de la confluence entre l'Oued Rhiou et l'Oued Chélif.

Station S5 : localisée à 1 km de la ville de Sour en amont du rejet S6

Station S7 : localisée à 1,5 km de la ville de Sour en aval du rejet S6.

Ces deux stations (**S5** et **S7**) se situent à proximité d'un centre d'enfouissement technique (CET).

Station S8 : localisée à 300 m de l'embouchure de l'Oued Chélif vers la Méditerranée pas loin d'une usine de dessalement (à environ 2 km), cette station permet d'évaluer les apports de l'Oued Chélif vers la mer. Quelques photos des stations de prélèvement sont présentées sur la Figure. II.9.

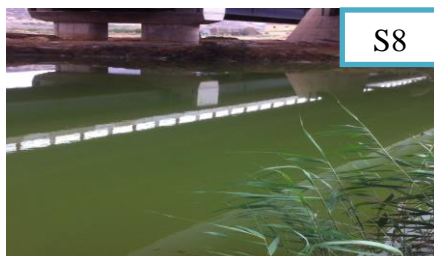
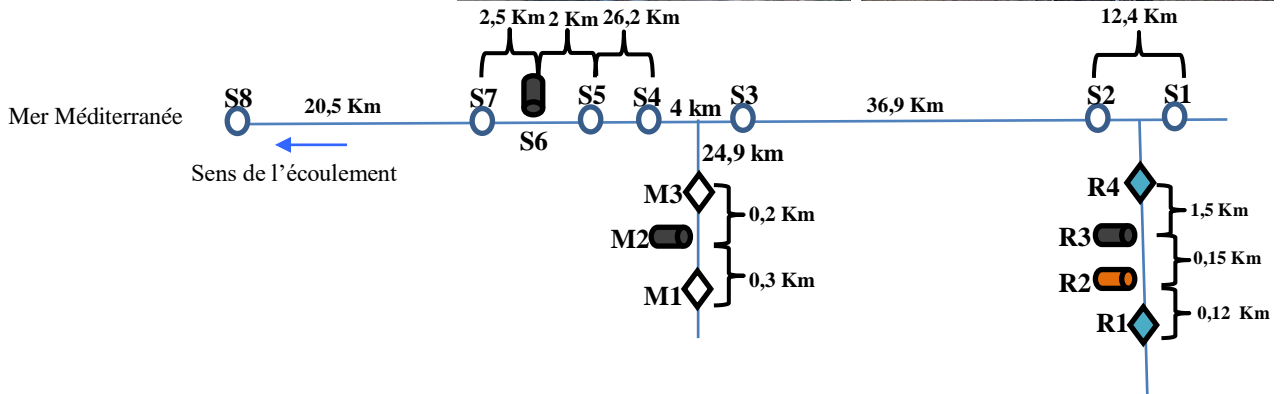


Figure. II.9. Quelques photos de prélèvement

II.4. Méthodologie de prélèvement et préparation des échantillons

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des bouteilles en polyéthylène de 1,5 L préalablement nettoyées. Pour chaque station, une carotte de sédiment de 30 cm de longueur et 10 cm de diamètre a été prélevée à l'aide d'un tube en PVC.

Le protocole de prélèvement suivi au cours de notre étude est basé sur :

- Un prélèvement dans les différents rejets bruts notés **R2, R3, M2, S6**.
- Un prélèvement 3 bouteilles d'eau et une carotte sédimentaire dans les berges du cours d'eau en amont, situé à quelques mètres avant chaque rejet (**R1, M1, S5**). Seul le prélèvement de sédiments à la station **R1** n'a pas pu être réalisé à cause d'un problème d'accessibilité.
- Un prélèvement de 3 bouteilles d'eau et une carotte sédimentaire dans les berges du cours d'eau en aval, situé à quelques mètres après chaque rejet (**R4, M3, S7**).

D'autre part, l'impact des deux affluents étudiés (Oued Rhiou Telta et Oued Mina) sur la qualité de l'Oued Chélif sera évalué par :

- Un prélèvement de 3 bouteilles d'eau et une carotte sédimentaire dans les berges du cours d'eau en amont de la confluence de chaque affluent avec le Chélif (**S1** et **S3**) ;
- Un prélèvement de 3 bouteilles d'eau et une carotte sédimentaire dans les berges du cours d'eau en aval de la confluence de chaque affluent avec le Chélif (**S2** et **S4**).

Les prélèvements d'eau et de sédiment n'ont pas pu être réalisés aux stations **S3** et **S4** en période sèche parce que la rivière était totalement à sec et la dureté du sédiment ne permettait pas de réaliser de carottage.

Un dernier prélèvement de 3 bouteilles d'eau et d'une carotte sédimentaire a été réalisé sur les berges au niveau de la station **S8**, non loin de l'embouchure du fleuve dans la mer Méditerranée.

Les différents prélèvements d'eau ont été réalisés dans les berges des cours d'eau à 3 distances différentes sur la largeur afin d'avoir un échantillon représentatif de la station.

Tous les échantillons ont été transportés rapidement au laboratoire afin d'être conservés à 4°C et à l'obscurité avant analyse.

Concernant les données hydrographiques, nous avons fait des démarches auprès de l'Agence Nationale des Ressources Hydriques pour avoir les données de débit des cours d'eau mais aucune donnée n'ont été divulguées.

- **Préparation du compartiment « eau »**

Au laboratoire, 3 bouteilles ont été mélangées afin d'obtenir un échantillon composite. Ensuite, les échantillons composites ont été divisés en 3 parties : la première pour les analyses physico-chimiques qui a été filtrée à travers des filtres en cellulose (alpha-cellulose Grade 589/3) ; la seconde partie a été filtrée pour l'analyse des métaux traces sur des filtres en nitrate de cellulose (\varnothing 0,45 μm) et acidifiée avec de l'acide nitrique concentré jusqu'à 2% ; la dernière partie destinée aux analyses de fluorescence a été filtrée sur des filtres en nitrate de cellulose (\varnothing 0,45 μm) et conservée avec 1% d'azoture de sodium (1M), un inhibiteur de l'activité bactérienne.

- **Préparation du compartiment « Sédiment »**

Au laboratoire, nous avons procédé au découpage des carottes par tranche de 10 cm d'épaisseur. Les analyses ont concerné les premiers 10 cm. Pour l'analyse de métaux traces les sédiments ont été séchés sous une hotte à flux laminaire pendant 24 heures puis tamisés à 63 μm . Pour les analyses de fluorescence les sédiments ont été séchés à l'étuve à 40°C pendant 24 heures, suivi d'un tamisage à 2 mm en vue d'une extraction.



Figure II.10. Technique de carottage des sédiments

II.5. Paramètres d'analyses

Les paramètres Température, conductivité et pH ont été mesurés *in situ* grâce à un analyseur multiparamétrique de type **Consort 562** (Figure.1. Annexe 3).

II.5.1 Dosage des anions [13]

- **Principe du dosage des sulfates**

Les sulfates sont dosés par néphélométrie selon la méthode **AFNOR (T90-040)**. Les ions sulfates réagissent en présence de chlorure de baryum en milieu acide chlorhydrique pour former un précipité de sulfate de baryum, qui est stabilisé à l'aide d'un agent stabilisant qui absorbe à la longueur d'onde de 650 nm (Annexe 3). Pour ce paramètre on a réalisé 3 réplicats de mesure.

- **Principe du dosage des nitrites**

Les nitrites ont été dosés selon la méthode **AFNOR (T90-013)**. L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites et qui absorbe à la longueur d'onde de 435 nm (Annexe 3). Pour ce paramètre on a réalisé 3 réplicats de mesure.

- **Principe du dosage des nitrates**

La méthode **AFNOR (T90-012)** a permis de doser les nitrates. En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium de couleur jaunâtre. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée par colorimétrie à la longueur d'onde de 415 nm (Annexe 3). Pour ce paramètre on a réalisé 3 réplicats de mesure.

Dans notre étude, nous avons analysé les sulfates, les nitrites et les nitrates à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible (OPTIZEN 3220 UV) (Figure II.11).



Figure II.11. Spectrophotomètre UV/Visible

- **Principe du dosage des chlorures**

Les chlorures ont été analysés selon la méthode **AFNOR (T90-014)**. La méthode de Mohr est un dosage par précipitation en milieu neutre. Elle est basée sur le titrage des chlorures en milieux neutre par une solution de nitrate d'argent (0,1 N) en présence d'un indicateur coloré qui est le chromate de potassium (Annexe 3) Pour ce paramètre on a réalisé 3 réplicats de mesure.

II.5.2. Les matières en suspension (MES)

Les MES ont été mesurées dans les échantillons d'eau prélevés le long des cours d'eau selon le protocole décrit dans l'annexe 3.

II.5.3 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre a été analysé selon la méthode normalisée **AFNOR T90-101**. Cette méthode est basée sur une ébullition à reflux (Figure II.12) d'une prise d'essai d'un échantillon en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures (Annexe 3) Pour ce paramètre on a réalisé 3 réplicats de mesure.



Figure II.12. Montage expérimental pour la mesure de la DCO

II.5.4 Mesure de la demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO₅)

La méthode avec OxiTop® (Figure II.13) repose sur une mesure de la pression dans un système clos. Les micro-organismes qui se trouvent dans l'échantillon consomment l'oxygène en formant du CO₂. Celui-ci est absorbé par NaOH et il s'en suit une dépression dont la mesure peut être traduite directement en mg d'O₂/l⁻¹.



Figure II.13. DBO mètre OxiTop®

II.5.5 Détermination du carbone organique dissous (COD)

Les mesures du carbone organique dissous contenu dans les eaux prélevées et les extraits de sédiments ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type TOC-V CSN de Shimadzu (Figure II.14), en utilisant la méthode NPOC qui élimine le carbone inorganique par ajout d'acide (HCl 2M) avant l'analyse. Le principe repose sur une combustion oxydative à 720°C en présence d'un catalyseur en billes d'alumine platinisées, afin d'estimer la quantité de carbone par absorption du CO₂ en infrarouge. La limite de détection pour le COD est de 0,1 mg/l⁻¹.



Figure II.14. Appareil de mesure de carbone organique dissous Shimadzu TOC-V CSN

II.5.6. Analyse des éléments traces métalliques (ETM)

II.5.6.1. Préparation des échantillons

➤ Compartiment eau

Rappelons que les échantillons liquides ont été filtrés avant analyse avec des filtres en nitrate de cellulose (\varnothing 0,45 μ m) et acidifiés avec 2% d'acide nitrique concentré.

➤ Compartiment sédiment

Pour les sédiments, le protocole de minéralisation ci-dessous a été suivi.

Les sédiments ont été minéralisés selon le protocole cité par [14,15] : une masse d'environ 40 mg a été pesée avec précision et placée dans des réacteurs en téflon. Dans un premier temps, 0,5 ml de l'acide nitrique 65% « Suprapur » est ajouté. Cette première attaque permet de détruire les carbonates présents dans les échantillons. Dans un second temps 0,5 ml de l'acide fluorhydrique suprapur est ajouté suivi d'un chauffage à 100°C pendant 12 heures au minimum. Après refroidissement, les échantillons sont évaporés à sec, c'est la phase de minéralisation des silicates. L'acide nitrique est ajouté aux résidus sous une température de 100°C. Après refroidissement, 0,6 ml de H₂O₂ a été rajouté afin de dégrader la matière organique présente dans les échantillons. Après évaporation à sec, les échantillons limpides ont été repris dans 0,5 ml de l'acide nitrique Suprapur. Les solutions obtenues ont été diluées avec l'eau Milli-Q. Le standard 1646 a et l'échantillon blanc ont été minéralisés sous les mêmes conditions expérimentales.

II.5.6.2. Mesures

Les mesures des concentrations de métaux traces dans les eaux et les sédiments ont été réalisées par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) de type Agilent 7700X (Figure II.15). Des standards ont été utilisés afin de vérifier la fiabilité des analyses : les deux standards 1640 a et le SLRS 6 pour les eaux et le standard 1646 a pour les sédiments

dont les pourcentages de récupération varient entre 80 et 105% en fonction de l'élément dosé. Pour chaque échantillon l'appareil a réalisé 100 répliqués de mesure.



Figure II.15. ICP-MS type Agilent 7700X

II.5.7. Analyse des matières organiques dissoutes par fluorescence

II.5.7.1. Principe de la fluorescence

Une molécule fluorescente est une molécule capable de réémettre des photons après en avoir absorbé sous l'effet d'une source lumineuse, cette particularité a été observée chez certaines molécules ayant des structures aromatiques [16]. L'énergie d'émission est toujours inférieure à l'énergie absorbée, de ce fait les longueurs d'onde d'émission sont supérieures aux longueurs d'onde d'absorption [17].

II.5.7.2. Préparation des échantillons

➤ Compartiment eau

Rappelons que les échantillons liquides ont été filtrés avant analyse avec des filtres en nitrate de cellulose (\varnothing 0,45 μm) et conservés avec l'azoture de sodium (1M).

➤ Compartiment sédiment

Pour les sédiments, le protocole d'extraction ci-dessous a été suivi.

Extraction des substances humiques (SH) [18]

Dans des godets propres, une masse de 2,5 g d'échantillon solide ont été pesés pour ajouter par la suite un mélange de soude 20 ml pyrophosphate 30 ml afin d'extraire la matière organique naturelle fortement liée aux particules des sédiments après une agitation de 24 h [19]. Après extraction, les surnageants obtenus ont été filtrés en utilisant des filtres en

microfibres de verre (\varnothing 0,7 μm), passés préalablement au four à 450°C pendant 4 heures pour enlever toute trace de matière organique, ce qui permet d'éliminer les particules fines et les colloïdes qui pourraient perturber les mesures. Chaque extrait a été acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré (HCl) pur afin d'assurer la solubilisation des colloïdes humiques et pour être au voisinage d'un pH des eaux naturelles ($\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$).

II.5.7.4. Mesures par la méthode des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF)

Les échantillons d'eau et des extraits de sédiments (substances humiques SH) ont été analysés par la méthode des MEEFs (3D). Les échantillons d'eau M1, M2, M3, S5, S6, S7 et S8 ont été analysés avec un spectrofluorimètre SAFAS de type flx (Figure. II. 16). Suite à la panne de cet appareil, un nouveau spectrofluorimètre Jasco modèle FP-8300 (Figure.II.17) a été acheté et a permis d'analyser les autres échantillons.



Figure II.16. Spectrofluorimètre de type SAFAS



Figure II.17. Spectrofluorimètre de type Jasco

Les mesures ont été réalisées sur quelques millilitres de solution après filtration sur des filtres seringues en nitrate de cellulose (\varnothing 0,45 μm). Les échantillons ont d'abord été analysés en spectroscopie d'absorption UV-Visible afin de vérifier que l'absorbance de chaque échantillon à $\lambda = 254$ nm soit inférieure à 0,3 [20] avant de passer en fluorescence. Si besoin, des dilutions ont été réalisées afin d'éviter les effets d'écran lors des analyses en fluorescence. Les MEEFs consistent à enregistrer une série de spectres en excitant de 250 à 500 nm avec un pas de 10 nm et en mesurant l'émission de fluorescence entre 210 ($\lambda_{\text{ex}}+10$ nm) et 800 nm avec un pas de 1 nm. L'ouverture des fentes d'excitation et d'émission était de 10 nm et la vitesse de balayage de 300 nm/s. L'intensité de fluorescence est exprimée en unité arbitraire (u.a). Ces spectres forment une matrice de données 3D pour chaque échantillon appelée « Matrice d'émission et d'excitation de fluorescence » (MEEF) (Figure.II.18).

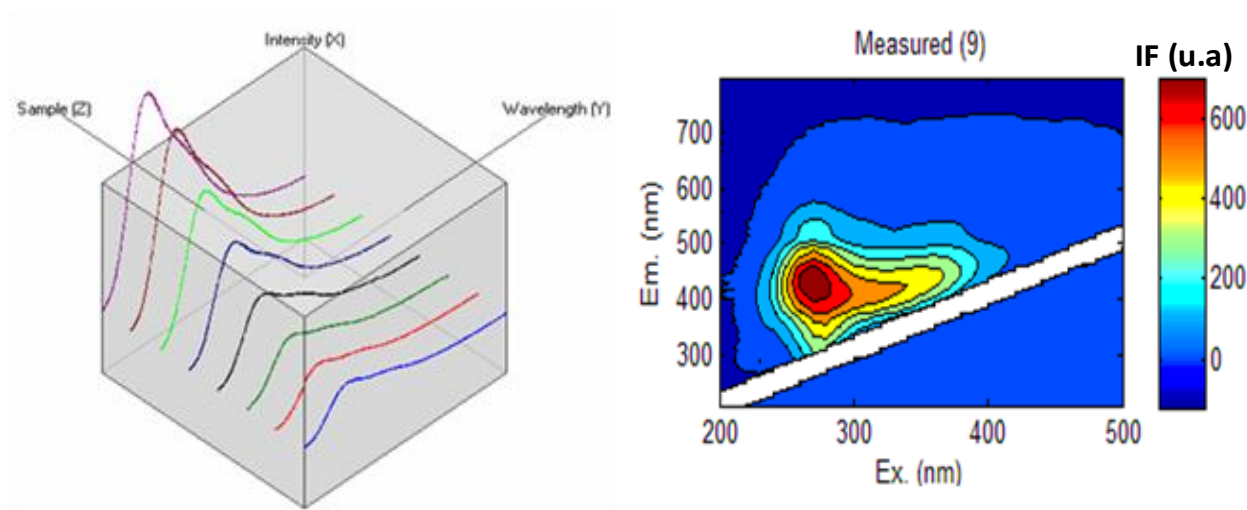


Figure II.18. Représentation d'une MEEF en 3D [21]

II.6. Traitement des MEEFs par l'algorithme PARAFAC

Pour définir la composition des différents échantillons, un traitement mathématique de données des MEEF a été réalisé par l'algorithme PARAFAC sous environnement MATLAB pour Windows TM version 7.1 (The Math Works Inc.) [16].

PARAFAC (**P**arallel **F**actor **A**nalysis) est un algorithme de décomposition trilineaire, il a été employé pour la première fois en 1970 dans une étude de recherche en psychométrie par Harshman [22]. Actuellement, il est largement utilisé dans les différents domaines scientifiques notamment en fluorescence, afin de caractériser la composition de la matière organique fluorescente présente dans les échantillons analysés. Dans le cadre de notre travail l'algorithme PARAFAC utilisé intègre la boîte à outils « DOMFluor » développée par [23] et optimisée par [24–26].

L'objectif principal du traitement des données de fluorescence est de séparer les différents composants fluorescents (fluorophores) présents dans un jeu de données (MEEFs) ainsi que de quantifier la contribution de chacun dans la fluorescence globale de l'échantillon. Ce traitement est relié aux méthodes de résolution de courbes multivariées basées sur l'analyse factorielle [27,28].

Les traitements des MEEFs par PARAFAC ont été réalisés après soustraction de la MEEF d'eau purifié et correction des raies Raman et harmonique par la méthode Zeep [18].

Le nombre de fluorophores a été testé entre 3 et 10 fluorophores. Le choix du meilleur modèle a été déterminé d'après la forme des spectres des fluorophores et la valeur de la fonction

« CORE CONSistency DIAGnostic (CORCONDIA) » qui doit être supérieur à 60% pour valider le modèle [29]

Les résultats obtenus en utilisant le traitement PARAFAC sont présentés selon le modèle ci-dessous (Fig. II-19).

Chaque figure comprend 3 parties. La partie gauche montre de haut en bas les MEEFs mesurées, les MEEFs modélisées et enfin la différence entre les deux premiers modèles. La partie centrale présente les spectres d'émission et d'excitation des fluorophores sources déterminés par le traitement PARAFAC. La partie à droite montre les contributions de fluorescences de chacun des fluorophores dans l'échantillon et la validation du modèle par rapport à la mesure.

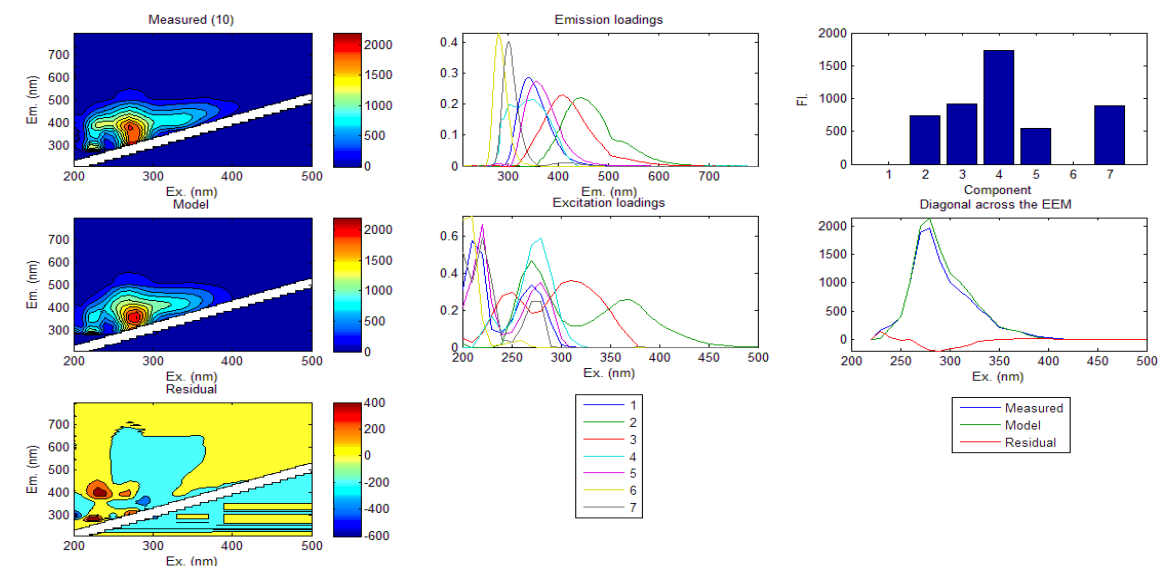


Figure. II.19. Exemple d'un résultat de traitement de MEEFs par PARAFAC

Références bibliographiques

- [1] Cadastre hydraulique du bassin hydrographique Chélif-Aval du barrage de Boughzoul. Deuxième partie: Bas Chélif et Mina. Ministère des Ressources en Eau. Agence du Bassin Hydrographique Cheliff Zahrez; 2004.
- [2] ONS : Office National des Statistiques [Internet]. [cité 11 Nov 2017]. Available from: <http://www.ons.dz/-population-et-demographie-.html>.
- [3] agence de bassin hydrographique cheliff zahrez - <http://www.abh-cz.com.dz>. [cité 6 Dec 2017].
- [4] MEHAIGUENE M. Bilan hydrologique et ressources en eau de surface du bassin Cheliff-Zahrez. Mémoire de Magister. Université de Chlef, 2005, 142 p.
- [5] Belhadj M. Etude de la pollution des eaux du bassin de Chélif et son impact sur l'environnement. Université de Mostaganem (Algérie); 2001.
- [6] S.L TN. El Tiempo - 15 Días [Internet]. www.tutiempo.net. [cité 14 Nov 2018]. Available from: <https://www.tutiempo.net/>.
- [7] Boulaine MJ. Etude des sols des plaines de Chélif. Thèse de Doctorat. Université d'Alger, 1957, 230 p.
- [8] Daoud Y. Contribution à l'étude des sols des plaines de Chélif. Le phénomène de salinisation, conséquences sur les propriétés physiques des sols argileux. Thèse de Doctorat. Université d'Alger, 1993, 232 p.
- [9] Douaoui A, Walter C, Gouar A, et al. Assessment of the topsoil structural degradation of the lower Cheliff Valley (Algeria)-application of multivariate analysis. 4th conference of the Working Group on Pedometrics (WG-PM). 2001a;
- [10] Durand JH. Les sols de la station d'étude des sols salins de Hamadena et de ses activités. Revue « terres et eaux »28. 1958;2-17.
- [11] Saidi D, Douaoui A, Le Bissonnais Y, et al. Sensibilité de la surface des sols des plaines du Chélif à la dégradation structurale. Etude et gestion des sols. 1999;6:15-25.
- [12] Douaoui A, Hervé N, Walter C. Detecting salinity hazards within a semiarid context by means of combining soil and remote-sensing data - ScienceDirect. Geoderma. 2006;217-230.
- [13] Association française de normalisation. Qualité de l'eau: recueil, environnement. Paris-La Défense: AFNOR; 1999.
- [14] Dumas C, Ludwig W, Aubert D, et al. Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). Applied Geochemistry. 2015;58:14-25.
- [15] Dumas C, Aubert D, De Madron XD, et al. Storm-induced transfer of particulate trace metals to the deep-sea in the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). Environmental geochemistry and health. 2014;36:995-1014.
- [16] Hammou A. Caractéristiques de la fluorescence des eaux du fleuve côtier Tet (Pyrénées-Orientales) en relation avec la matière organique naturelle du bassin versant: utilisation de l'algorithme PARAFAC. Thèse de Doctorat. Université de Perpignan Via Domitia, 2012, 271 p.

- [17] Ferretto N. Etude de la matière organique dissoute fluorescente et évaluation de la pression anthropique en Méditerranée nord-occidentale. Thèse de Doctorat. Université de Provence Aix-Marseille 1, 2014, 231 p.
- [18] El Fallah R, Rouillon R, Vouvé F. Spectral characterization of the fluorescent components present in humic substances, fulvic acid and humic acid mixed with pure benzo (a) pyrene solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018 Mar;71–79.
- [19] Ratsimbazafy C. Protocole de fractionnement et d'étude de la matière organique des sols hydromorphes de Madagascar. *Cahiers ORSTOM. Série Pédologie*. 1973;11:227–236.
- [20] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*. 2002;36:742–746.
- [21] Tauler R. Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*. 1995;30:133–146.
- [22] Harshman RA. Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an "explanatory" multimodal factor analysis. 1970;
- [23] Bro R. Multi-way analysis in the food industry. Models, Algorithms, and Applications. *Academisch proefschrift*. Dinamarca. 1998;
- [24] Luciani X. Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélanges non linéaires. Thèse de Doctorat. Université du Sud Toulon Var, 2007, 238 p.
- [25] Stedmon CA, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*. 2003;82:239–254.
- [26] Stedmon CA, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*. 2008;6:572–579.
- [27] Malinowski ER. *Factor analysis in chemistry*. Wiley; 2002.
- [28] Windig W, Stephenson DA. Self-modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using the SIMPLISMA approach. *Analytical Chemistry*. 1992;64:2735–2742.
- [29] Bro R, Kiers HA. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society*. 2003;17:274–286.

Chapitre III

Etude de la contamination des eaux de l'Oued Chéliff et de ses deux affluents

Les résultats d'analyse des échantillons liquides sont présentés et interprétés dans ce chapitre. Pour plus de détails sur les sites de prélèvement, voir la **figure II.4** (chapitre II).

III.1. Variations spatio-temporelles des paramètres physico-chimiques

III.1.1. Les rejets

Les valeurs de pH mesurées au niveau des stations de rejets (R2, R3, M2 et S6) varient entre 6,5 à la station M2 et 7,8 à la station R2 pendant la période humide, et entre 7,6 à la station R2 et 8,2 à la station M2 pendant la période sèche. Ces valeurs ne dépassent pas les normes Algériennes [1,2](6,5-8,5). Les températures enregistrées au niveau des mêmes stations sont comprises entre 14,3°C à la station M2 et 18,1°C à la station S6 pendant la période humide, et entre 28,2°C à la station M2 et 30,9°C à la station R3 pendant la période sèche (voir Tableau 2 Annexe 3).

La figure III.1 montre les variations des principaux paramètres physico-chimiques mesurés en fonction de deux périodes distinctes, sèche et humide.

Les stations R3, M2 et S6 représentent les rejets urbains déversés sans traitement préalable dans l'Oued Rhiou, l'Oued Mina et l'Oued Chélif, respectivement. Dans ce groupe le rejet R3 est caractérisé par des valeurs élevées de sulfates aux deux saisons (moyenne de 56,2 mg.L⁻¹) et de DBO₅ (35 mg O₂.L⁻¹) particulièrement en période sèche. Le rejet M2 est caractérisé par des valeurs élevées de nitrites aux deux saisons (moyenne de 0,5 mg.L⁻¹), Cl⁻ (887,5 ± 5,0 mg.L⁻¹), DCO (979 mgO₂.L⁻¹) en période humide et des valeurs maximales de MES (960,0 ± 0,1 mg.L⁻¹) en période sèche. Le rejet S6 est marqué par des valeurs élevées de conductivité (8,5 ± 0,2 mS.cm⁻¹), Cl⁻ (575 ± 5 mg.L⁻¹) en période humide et de MES (562,5 ± 0,1 mg.L⁻¹), DCO (1032 mg O₂.L⁻¹), NO₂⁻ (maximum de 0,90 ± 0,09 mg.L⁻¹) en période sèche.

En raison de la superficie importante destinée à l'agriculture dans cette zone d'étude, ces résultats ont été comparés avec les normes Algériennes appliquées aux eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation [1] qui concernent la conductivité (30 mS.cm⁻¹), Cl⁻ (10 mg.L⁻¹), DCO (90 mg O₂.L⁻¹), DBO₅ (30 mgO₂.L⁻¹) et MES (30 mg.L⁻¹). Les valeurs enregistrées de Cl⁻, DCO et de MES au niveau des trois rejets prélevés dépassent largement les valeurs limites fixées par la réglementation Algérienne. En ce qui concerne la DBO₅ seul le rejet de R3 en période sèche est au-dessus de la norme.

La station R2 représente le lieu de déversement du rejet industriel (BCR), il est caractérisé par des valeurs élevées de : conductivité (4,8 ± 0,2 mS.cm⁻¹), Cl⁻ (645 ± 5 mg.L⁻¹), DBO₅ (36 mg O₂.L⁻¹) et des valeurs maximales pour NO₃⁻ (16,0 ± 0,2 mg.L⁻¹), SO₄²⁻ (194,0 ± 0,1 mg.L⁻¹) en période humide. La comparaison de ces valeurs avec les normes Algériennes des paramètres

disponibles pour les rejets industriels [2] ($DCO = 120 \text{ mgO}_2.L^{-1}$, $DBO_5 = 35 \text{ mgO}_2.L^{-1}$) montre que la valeur de la DCO mesurée en période sèche ($249,6 \text{ mg O}_2.L^{-1}$) dépasse largement la valeur limite fixée de $120 \text{ mg O}_2.L^{-1}$. La valeur de DBO_5 mesurée en période humide ($36 \text{ mgO}_2.L^{-1}$) dépasse légèrement la valeur limite de $35 \text{ mgO}_2.L^{-1}$.

III.1.2. Les cours d'eau (S1, R1, R4, M1, M3, S2, S3, S4, S5, S7, S8)

Les valeurs de pH mesurées au niveau des stations des cours d'eau (S1, R1, R4, M1, M3, S2, S3, S4, S5, S7, S8) varient entre 6,5 à la station M1 et 8,6 à la station S3 pendant la période humide, et entre 6,8 à la station S1 et 8,0 à la station S6 pendant la période sèche. Ces valeurs ne dépassent pas les normes Algériennes [3](6,5-8,5). Les températures enregistrées au niveau des mêmes stations sont comprises entre $12,1^\circ\text{C}$ à la station S6 et $14,3^\circ\text{C}$ à la station M1 pendant la période humide, et entre $11,7^\circ\text{C}$ à la station S2 et $29,3^\circ\text{C}$ à la station S6 pendant la période sèche (voir Tableau 2 Annexe 3).

Les variations spatio-temporelles des paramètres physico-chimiques mesurés le long de l'Oued Chélif ainsi que ses deux affluents Oued Rhiou et Oued Mina sont illustrées dans la Figure III.1. Pendant la saison sèche, le cours d'eau était à sec au niveau des deux stations S3 et S4, les prélèvements ont été impossibles à réaliser. Les eaux de l'Oued Chélif étant utilisées principalement pour l'agriculture et la potabilisation, l'évaluation de la qualité de l'eau des différents échantillons prélevés a été réalisée en comparant les résultats obtenus avec les normes Algériennes des eaux superficielles destinées à la potabilisation [3] qui sont indiquées sur la Figure III.1 (traits rouge).

La conductivité est un paramètre qui permet l'évaluation du degré d'ionisation d'une eau. Ce paramètre dépend essentiellement de la présence des différents ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ,...) et aussi de leurs concentrations [4]. D'après les résultats obtenus on remarque que les valeurs de conductivité dépassent largement la norme (fixée à $2,8 \text{ mS.cm}^{-1}$) en période humide dans la partie aval de l'Oued Chélif pour les stations S5 ($9,2 \pm 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$), S7 ($8,90 \pm 0,04 \text{ mS.cm}^{-1}$) et particulièrement à S8 (maximum de $80,0 \pm 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$). Les valeurs enregistrées en période sèche oscillent entre $1,0 \pm 0,02 \text{ mS.cm}^{-1}$ à la station M1 et $2,4 \pm 0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à la station R4, cependant la seule valeur dépassant la norme a été mesurée à la station S2 ($3,40 \pm 0,04 \text{ mS.cm}^{-1}$). L'augmentation de la conductivité en période humide dans les stations localisées en aval de la confluence (S5, S7 et S8) est probablement liée aux précipitations (12 mm) mesurées 2 jours avant la campagne de prélèvement. Ce qui a conduit au lessivage des sols contenant du gypse [5] et à la re-solubilisation du magnésium et du calcium avec des valeurs moyennes de l'ordre de $46440 \pm 211 \text{ mg.L}^{-1}$ et de $107264 \pm 630 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement aux stations S5 et S7. La proximité de la mer Méditerranée révèle aussi

sa forte influence sur la station la plus proche (S8) par l'apport des eaux marines d'une part. Et d'autre part, par les rejets de l'usine de dessalement localisée à environ 2 km de S8. Notamment, l'augmentation des concentrations en sodium qui dépassent largement les limites de détection (700 mg.L^{-1}) pour cette station particulièrement en période humide. Les faibles valeurs de conductivité dans les eaux des cours d'eau obtenues en période sèche s'expliquent par l'absence des apports en sels provenant du lessivage de sols en conséquence du manque de précipitations. Sauf pour la station S2 où la valeur enregistrée ($3,40 \pm 0,04 \text{ mS.cm}^{-1}$) dépasse la norme.

La présence de fortes concentrations de chlorures dans les différentes stations peut être attribuée à la nature saline des sols de la zone d'étude (voir cartes 1 et 2 Annexe 1). En période sèche, les valeurs élevées ont été mesurées dans l'Oued Mina aux stations M1 ($797 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$) et M3 ($797 \pm 12 \text{ mg.L}^{-1}$), et les concentrations les plus élevées dans l'Oued Chélif aux stations S5 ($1269,0 \pm 50,2 \text{ mg.L}^{-1}$), S7 (maximum de $1287 \pm 50 \text{ mg.L}^{-1}$) et S8 ($887 \pm 31 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces concentrations dépassent largement la norme Algérienne (600 mg.L^{-1}). Cet accroissement de concentration des chlorures pendant la période sèche est provoqué par l'évaporation des eaux à cause des températures élevées (de l'ordre de $40 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tableau.2 Annexe 3). Par contre, en période humide les stations S4 et S8 présentent des valeurs de concentrations très basses $166 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $248,0 \pm 50,2 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement.

Les concentrations de sulfates sont largement au-dessous de la norme Algérienne fixée à 400 mg.L^{-1} dans toutes les stations pendant les deux saisons. Les sulfates peuvent être d'origine naturelle (dissolution des roches et de l'oxydation des minéraux sulfurés) et/ou d'origine anthropique (retombées atmosphériques et eaux usées) [6]. Dans cette région, les sulfates pourraient provenir de roches telle que le gypse (roche saline CaSO_4), des engrais (activités agricoles) [7], ainsi que de déchets industriels ou artisanaux (tanneries) [8].

Il n'existe pas de norme pour limiter la présence de MES dans les eaux de surface destinées à la potabilisation en Algérie et évaluer la qualité de ces eaux. Les MES transportent souvent dans la colonne d'eau divers contaminants adsorbés sur les particules. Les valeurs de MES varient entre $21,0 \pm 3,6 \text{ mg.L}^{-1}$ à la station R4 et un maximum de $440 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ à la station S7 en période humide et de $54 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ à la station S2 à un maximum de $645,0 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ à la station S7 en période sèche. Les teneurs en MES sont faibles dans l'Oued Rhiou (R1 et R4) et dans la partie amont de l'Oued Chélif (S1, S2 et S3) alors qu'elles sont élevées dans l'Oued Mina (M1 et M3) et très élevées dans la partie aval de l'Oued Chélif (S5, S7 et S8). Cette différence peut être expliquée par la présence du barrage « Gargar » en amont des stations de prélèvement localisées sur l'Oued Rhiou. Ce barrage piège en partie les MES par

décantation et les lâchers des eaux du barrage entraînent une dilution des eaux de cette rivière. Les principales sources de MES sont les activités anthropiques (agriculture, eaux usées urbaines) [6], ou la lixiviation naturelle des sols, en particulier pendant la période humide. Le débit faible de l'eau et l'évaporation de l'eau pendant la période sèche entraînant une concentration de la phase solide, ce qui induit une augmentation en MES.

En ce qui concerne la DCO, les valeurs mesurées varient de 29 mg O₂. L⁻¹ aux stations S2 et S4 à 3161 mg O₂.L⁻¹ au niveau de la station M1 en période humide. Les charges organiques difficilement dégradables sont particulièrement importantes aux stations de l'Oued Mina M1 (maximum de 3161 mg O₂.L⁻¹), M3 (1056 mg O₂.L⁻¹) et de l'Oued Chélif aval S7 (600 mg O₂.L⁻¹) et S8 (1536 mg O₂.L⁻¹), où elles dépassent largement la norme limite fixée à 30 mg O₂.L⁻¹. Les rejets des eaux usées urbaines non traitées déversées dans les rivières contribuent à l'augmentation des valeurs de la DCO dans les stations M3 et S7. D'autre part, les sources de la forte charge organique au niveau des stations M1 et S8 ne sont pas identifiées (pollution diffuse). Ceci pourrait être expliqué par le lessivage des composés organiques accumulés dans les sols après précipitations [9]. Par contre, en période sèche les concentrations de DCO enregistrées sont plus faibles mais dépassent aussi la norme légèrement avec un maximum de 144 mg O₂. L⁻¹ à la station R4. A cette période, les rejets urbains identifiés ou diffus atteignent rarement les cours d'eau car les débits sont faibles.

Les valeurs de DBO₅ sont élevées dans l'Oued Rhiou et la partie en amont de la confluence entre l'Oued Mina et le Chélif. Les concentrations dépassent la norme Algérienne (7 mg O₂. L⁻¹) aux stations S1, R1, R4 et S3 pendant les deux périodes, avec une valeur maximale de 90 mg O₂. L⁻¹ à la station R1 en période humide et de 70 mg O₂. L⁻¹ à la station R4 en période sèche. En revanche dans l'Oued Mina, seules les charges organiques biologiquement dégradables mesurées aux stations M1 (9,3 mg O₂. L⁻¹) et M3 (12 mg O₂. L⁻¹) dépassent la valeur limite de la norme en période sèche. Ces résultats ne s'expliquent pas avec les rejets urbains seuls et sont susceptibles d'être liés aux rejets des activités agricoles et d'élevage fortement développées dans la partie amont de l'Oued Chélif et autour de l'Oued Rhiou.

Dans le but d'estimer la biodégradation de la matière organique présente dans les différents échantillons d'eau, nous avons calculé le ratio DCO/DBO₅ qui est utilisé souvent dans la littérature pour caractériser les eaux [10]. D'où :

DCO/DBO₅<2 : effluent facilement biodégradable ;

2< DCO/DBO₅<3 : effluent biodégradable ;

DCO/DBO₅>3 : effluent non biodégradable.

Les résultats de calculs de ratio DCO/DBO₅ sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Valeurs de ratio DCO/DBO₅ des eaux en fonction des saisons

Station	Rapport DCO/DBO ₅		Biodégradabilité	
	Période humide	Période sèche	Période humide	Période sèche
S1	2	6	biodégradable	non biodégradable
R1	3	3	biodégradable	biodégradable
R2	2	12	biodégradable	non biodégradable
R3	5	5	non biodégradable	non biodégradable
R4	5	2	non biodégradable	biodégradable
S2	4	17	non biodégradable	non biodégradable
S3	4	à sec	non biodégradable	à sec
M1	31608	4	non biodégradable	non biodégradable
M2	377	315	non biodégradable	non biodégradable
M3	8123	3	non biodégradable	biodégradable
S4	288	à sec	non biodégradable	à sec
S5	128	21	non biodégradable	non biodégradable
S6	266	2064	non biodégradable	non biodégradable
S7	3000	21	non biodégradable	non biodégradable
S8	7680	10	non biodégradable	non biodégradable

Les résultats de calculs montrent sur la majorité des stations un ratio DCO/DBO₅ >3 pour les deux saisons humide et sèche, ce qui indique que la charge polluante contenue dans ces eaux est non biodégradable. Cela confirme que ces eaux sont impropres pour l'irrigation et pour la potabilisation.

Les concentrations de nitrites (NO₂⁻) sont inférieures à la norme recommandée de 0,5 mg. L⁻¹ à toutes les stations sauf pour S7 en période sèche où cette limite est atteinte. Les concentrations de nitrites varient entre 0,10 ± 0,01 mg. L⁻¹ à la station S4 et 0,30 ± 0,01 mg. L⁻¹ à la station S2 en période humide, et de 0,10 ± 0,01 mg. L⁻¹ à la station R1 et 0,50 ± 0,01 mg. L⁻¹ à la station S7 en période sèche.

Les concentrations de nitrates (NO₃⁻) sont comprises entre 0,50 ± 0,01 mg. L⁻¹ à la station S4 et 3,8 ± 0,3 mg. L⁻¹ à la station S5 en période humide et de 0,80 ± 0,08 mg.L⁻¹ à la station S8 à 2,2 ± 0,3 mg.L⁻¹ à la station S5 en période sèche. Toutes les concentrations des nitrates sont largement inférieures à la norme de 50 mg. L⁻¹.

Les concentrations en nitrites et en nitrates sont faibles malgré les activités agricoles assez intensives dans la région. Cela suppose que l'azote dissous pourrait se trouver sous forme organique ou/et ammoniacale.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'Oued Rhiou est caractérisé par des valeurs élevées de Cl⁻, SO₄²⁻, DBO₅ et NO₂⁻ particulièrement en période humide. L'Oued

Mina est caractérisé par des valeurs élevées de DCO, NO_3^- en période humide et de Cl^- , SO_4^{2-} , DBO_5 en période sèche. L'Oued Chélif est caractérisé plus particulièrement dans sa partie aval (après sa confluence avec l'Oued Mina) par des valeurs élevées de conductivité, DCO, NO_3^- en période humide et de fortes concentrations de Cl^- , MES et NO_2^- en période sèche.

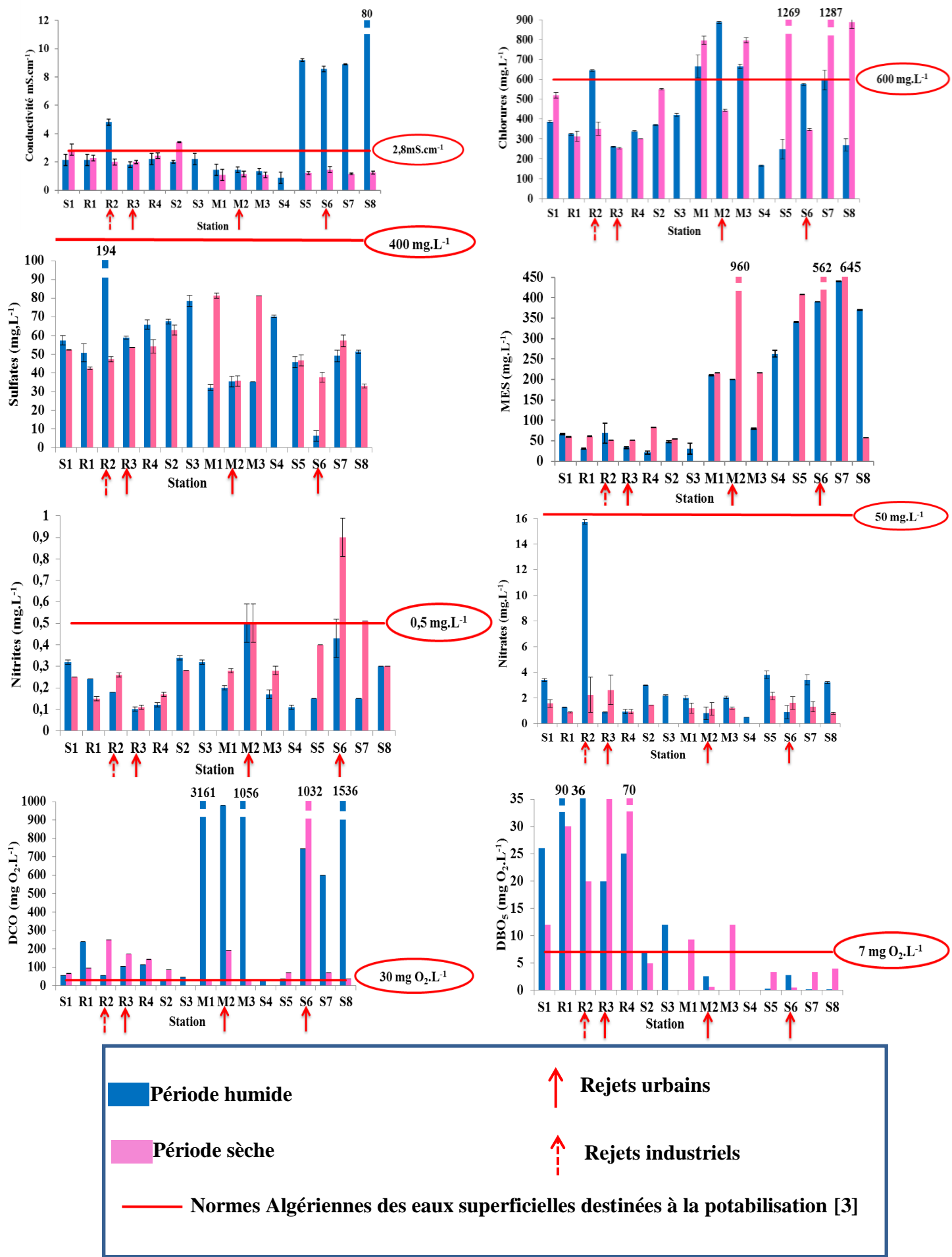


Figure III.1. Variations spatio-temporelles des paramètres physico-chimiques mesurés par station.

Concentration moyenne ± ET (n=3)

III.2. Variations spatio-temporelles des métaux et des éléments traces métalliques (ETM)

III.2.1. Les rejets

La Figure III.2 présente la variation spatio-temporelle des métaux et des éléments traces métalliques (Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, As, Cd, Pb) dans les eaux de l'Oued Chéliff et de ses deux affluents Oued Rhiou et Oued Mina. Les résultats d'analyses obtenues dans les stations R3, M2 et S6 (rejets urbains non traités) sont comparés aux normes Algériennes utilisées à des fins d'irrigation [1]. Les valeurs fixées par cette normalisation sont comme suit :

Cu (5 mg.L^{-1}), Fe (20 mg.L^{-1}), Cr (1 mg.L^{-1}), Ni (2 mg.L^{-1}), As (2 mg.L^{-1}), Cd ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), Pb (10 mg.L^{-1}). D'une façon générale, les concentrations des éléments métalliques au niveau des trois stations citées précédemment (R3, M2, S6) de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ sont largement inférieures aux normes Algériennes.

Des concentrations relativement fortes de Cu, Zn, Al, Fe, Ni et Pb ont été détectées à la station R3 qui augmentent pendant la période sèche pour atteindre les valeurs de ($1,9 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), ($27,6 \pm 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), ($75,5 \pm 1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), ($98,9 \pm 3,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), ($8,0 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), ($0,30 \pm 0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$) respectivement. Une concentration maximale de Cd ($3,6 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) est particulièrement remarquée à cette station en période sèche.

La station M2 présente des concentrations plus élevées de Cu ($6,1 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), Zn ($34,4 \pm 0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$), Ni ($7,6 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), As ($5,30 \pm 0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$), Pb ($0,700 \pm 0,004 \mu\text{g.L}^{-1}$) en période sèche et de Mn ($30,6 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe ($66,2 \pm 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$) en période humide. Comparé aux autres rejets, cette station montre des concentrations maximales de Cu en période sèche et de As aux 2 saisons.

Les résultats enregistrés à la station S6 montrent des concentrations similaires aux 2 saisons pour Cu (moyenne de $1,9 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), Zn (moyenne de $7,9 \pm 0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) et Ni (moyenne de $4,0 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Les concentrations sont plus élevées en période sèche concernant Al ($37,5 \pm 2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), Mn ($39,6 \pm 2,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe (maximum de $375,4 \pm 7,9 \mu\text{g.L}^{-1}$), As ($1,50 \pm 0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$) et Pb ($0,60 \pm 0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$). Seul le Cr atteint une valeur remarquablement élevée (maximum de $119,8 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$) en période humide.

Dans cette région le réseau de collecte est de type unitaire, il s'agit d'un système collecteur de tous les rejets quelque soient leurs natures [11]. La présence des ETM dans les rejets urbains étudiés peut avoir différentes origines liées aux activités domestiques, industrielles, agricoles et artisanales. Les deux stations R3 et M2 sont principalement affectées par les activités agricoles autour de la zone d'étude à cause de l'utilisation intensive des produits

agrochimiques (pesticides et engrais), ce qui peut expliquer la présence de Fe et des ETM (Cu, Ni, As, Cd et Pb) [12]. La station S6 est située à proximité d'une zone urbaine appelée "Sour" où les activités artisanales domestiques de tanneries rejettent des concentrations importantes de Cr [8] qui se mélangent avec les eaux usées domestiques.

Les analyses des rejets industriels de la station R2 indiquent des teneurs inférieures aux normes exigées par la législation Algérienne concernant les rejets industriels [2] avec Cu ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), Zn (3 mg.L^{-1}), Al (3 mg.L^{-1}), Mn (1 mg.L^{-1}), Fe (3 mg.L^{-1}), Cr ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), Ni ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), Cd ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), Pb ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). En période sèche des concentrations plus élevées de Cu ($2,0 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), Al ($73,4 \pm 0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe ($96,1 \pm 1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) et Pb ($0,24 \pm 0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$) sont enregistrées. Seul Mn ($13,0 \pm 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$) présente des concentrations plus fortes en période humide alors que Zn et Ni présentent des concentrations similaires aux 2 périodes (moyenne de $36 \pm 1 \mu\text{g.L}^{-1}$), (moyenne de $9,0 \pm 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$) respectivement.

Ces concentrations sont faibles avec un facteur de 1000 comparées aux normes, ce qui est surprenant pour des rejets industriels non traités. Cela semble indiquer que l'entreprise ne déverse pas ses rejets de production à cette station.

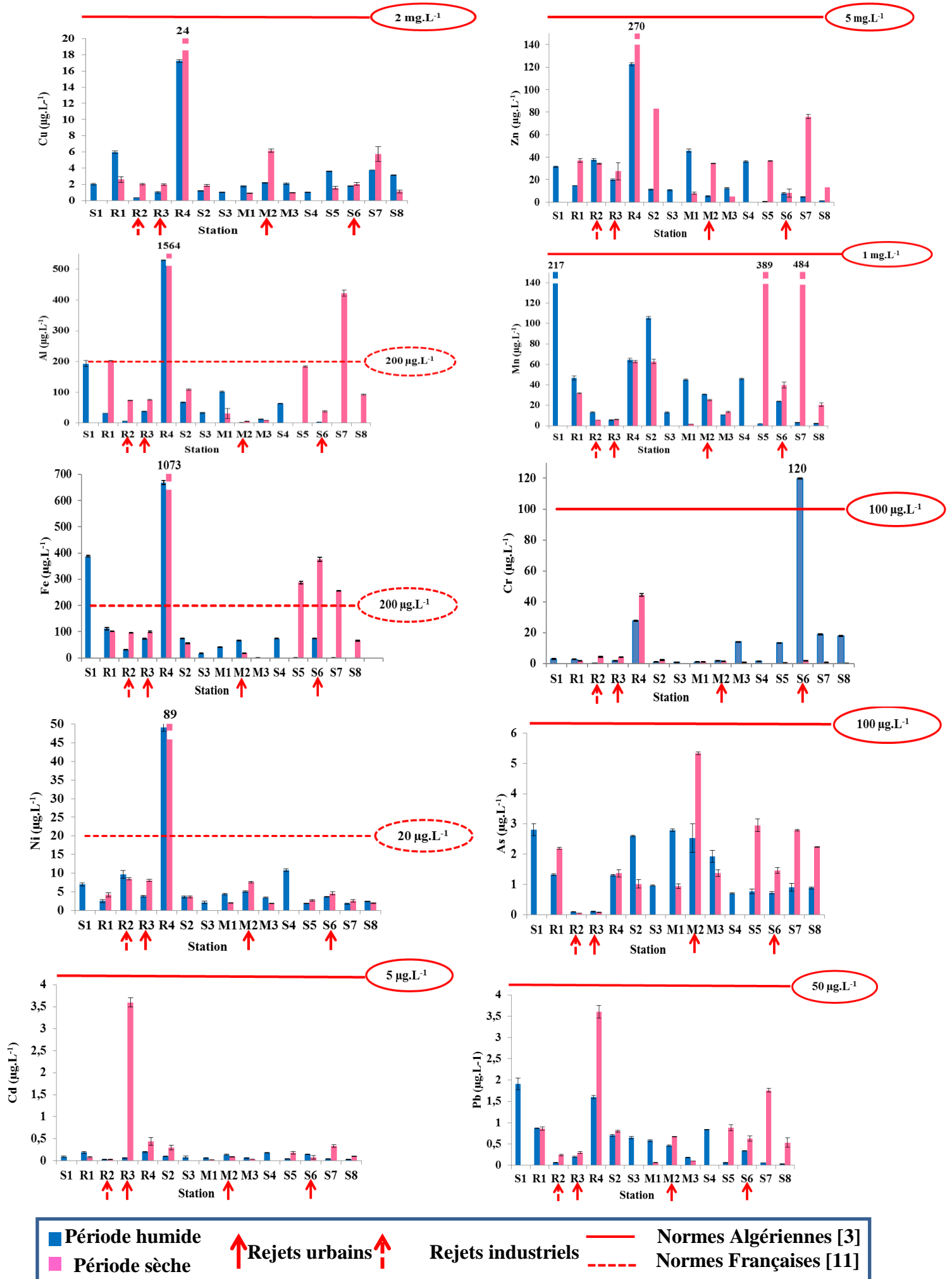


Figure III.2. Variations spatio-temporelles des éléments traces métalliques (ETM).

Concentration moyenne \pm ET (n=100)

III.2.2. Les cours d'eau (S1, R1, R4, M1, M3, S2, S3, S4, S5, S7, S8)

La figure III.2 présente les variations spatio-temporelles des métaux et métaux traces analysés (Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, Cd, As, Pb) dans les cours d'eau. Les prélèvements des stations S3 et S4, n'ont pas pu être réalisés durant la saison sèche car le cours d'eau était à sec. Les résultats obtenus sont comparés avec les normes Algériennes des eaux de surface destinées à la potabilisation [3]. D'autre part, les normes Françaises [13] ont également été utilisées lorsque les normes Algériennes n'étaient pas disponibles. Ces normes ont été notifiées pour chaque métal sur la Figure III.2 (trait rouge).

Les concentrations de métaux montrent des valeurs particulièrement élevées dans l'Oued Rhiau à la station R4 avec des valeurs maximales de : Cu ($24,5 \pm 1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), Zn ($270 \pm 8 \mu\text{g.L}^{-1}$), Al ($1564 \pm 73 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe ($1073 \pm 19 \mu\text{g.L}^{-1}$), Cr ($44,4 \pm 0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), Ni ($89 \pm 3 \mu\text{g.L}^{-1}$), Pb ($3,6 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) en période sèche. Les concentrations en Aluminium (Al), Fer (Fe) et Nickel (Ni) dépassent largement les limites des normes fixées à 200, 200 et 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. La présence de tous ces métaux en fortes concentrations à cette station est probablement liée aux rejets de production de l'industrie (BCR) proche de cette station (1,5 km) dont la localisation exacte du point de rejet brut n'a pas pu être identifiée.

Les rejets urbains contribuent aussi à la dégradation de la qualité de l'eau des cours d'eau [8]. Dans l'Oued Chélif, de fortes concentrations de Zn, Al, Mn, Fe, As, Pb ont été obtenues aux stations S5 et S7 en période sèche. Parmi elles, seules les concentrations de : Al ($422 \pm 9 \mu\text{g.L}^{-1}$) à la station S7, de Fe : ($287 \pm 4 \mu\text{g.L}^{-1}$) à la station S5 et ($255,6 \pm 1,22 \mu\text{g.L}^{-1}$) à la station S7 dépassent la norme recommandée (200 $\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les deux éléments (Al et Fe). Pendant la saison sèche, le débit de la rivière étant très faible, cela entraîne la présence de concentrations élevées de Fe et Al dissous. Un tel phénomène peut s'expliquer par la déstabilisation des colloïdes et la réduction des oxyhydroxydes sédimentaires Fe/Al en conditions hypoxiques [14,15]. Les deux stations S5 et S7 sont localisées dans une zone à vocation agricole et à proximité d'un centre d'enfouissement technique qui rejette ses lixiviats pas loin de ses stations, ce qui peut contribuer à l'augmentation des concentrations de métaux traces (Zn, As, Pb). De plus, la présence excessive de Zn est liée aux activités agricoles (engrais) et aux effluents domestiques [14,16]. D'autre part, la station S1 est caractérisée par des valeurs élevées de : Al ($192,9 \pm 9,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), Mn ($217,5 \pm 1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), Fe ($388 \pm 3 \mu\text{g.L}^{-1}$), As ($2,8 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), Pb ($1,9 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) en période humide, mais seule la concentration de Fer (Fe) dépasse la norme fixée à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A l'heure actuelle, les sources de pollution sont inconnues pour cette station. Tous les rejets déversés le long de l'Oued Chélif influencent la

qualité de l'eau de la zone côtière, cela est observé dans la station S8 (embouchure de l'Oued Chélif vers la mer Méditerranée). Cette station montre des valeurs relativement élevées de Zn ($13,3 \pm 1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), Mn ($20,5 \pm 1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), Al ($92,3 \pm 1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$), As ($2,24 \pm 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$) et Pb ($0,5 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) particulièrement en période sèche. Cela est dû à la concentration de métaux et des ETM pendant cette période en raison de l'évaporation des eaux.

Concernant l'Oued Mina, les stations M1 et M3 montrent de faibles concentrations métalliques pendant les deux saisons et qui sont largement en dessous des normes exigées. Cependant, en période humide cette rivière est caractérisée par la présence de concentrations faibles de Cu (M1 : $1,8 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, M3 : $2,0 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) et de Al (M1 : $101,6 \pm 1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$, M3 : $12,5 \pm 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$); des concentrations modérées de Zn (M1 : $45,8 \pm 1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, M3 : $1,3 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), de Mn (M1 : $45,0 \pm 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$, M3 : $10,6 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), et de Pb (M1 : $0,58 \pm 0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$, M3 : $0,19 \pm 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$). Enfin des concentrations élevées en As sont relevées, respectivement égales à $2,8 \pm 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (station M1) et $1,9 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (station M3). La présence de ces métaux peut être liée aux activités agricoles. Zhaoyong et al [17] ont montré dans leurs travaux que la présence du Pb et Zn est attribuée à l'utilisation de pesticides tels que l'arsenate de zinc ($\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$), l'arsenate de plomb ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) ainsi qu'aux apports d'engrais. La présence d'éléments traces en phase dissoute est probablement due au lessivage des sols en période humide [15]. Pour cette étude le graphe $\text{Zn} = f(\text{As})$ a été tracé mais il n'y avait pas de corrélation entre ces deux éléments.

Les autres stations R1, S2, S3 et S4 montrent des valeurs variables de Cu, Zn, Al, Fe, Mn, Cr, Ni, As et Pb pendant les deux périodes, sans dépasser les normes exigées.

Tous ces résultats révèlent une forte contamination métallique dans les eaux de l'Oued Rhiou au niveau de la station R4 pendant les deux périodes. Il en est de même dans la partie aval de l'Oued Chélif aux stations S5 et S7 en période sèche. L'Oued Chélif apporte donc une pollution métallique dans les eaux côtières méditerranéennes (S8) en période sèche.

III.3. Origine de Li et Sr dans les eaux de l'Oued Chélif et de ses affluents l'Oued Rhiou et l'Oued Mina

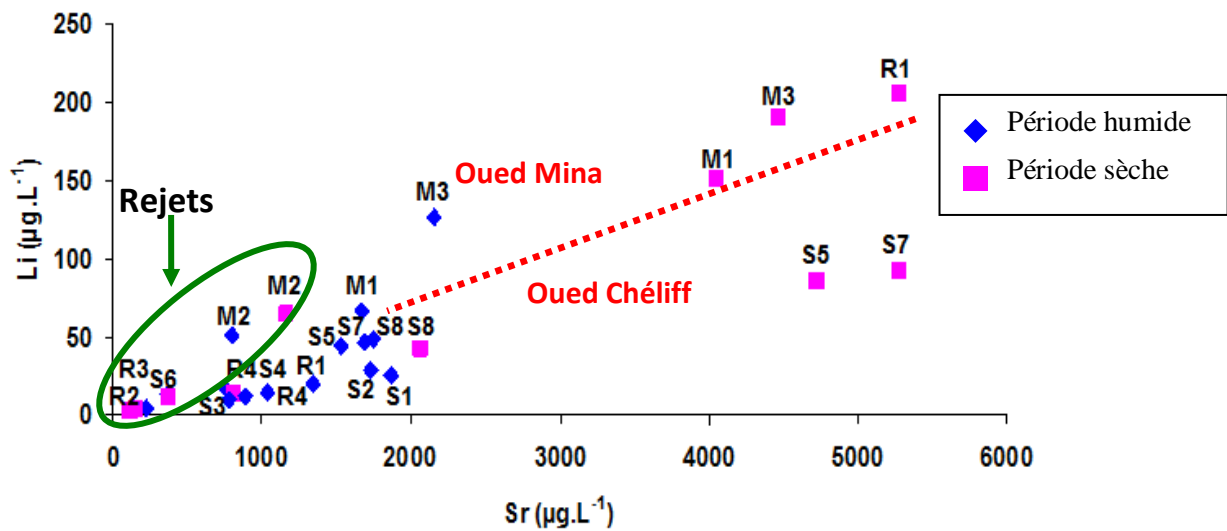


Figure III.3. Relation entre les concentrations de Li et Sr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

La carte pédologique de notre zone d'étude (sous bassin de Bas Chélif et Mina) (carte 1 et 2 Annexe 1), montre que cette région est affectée par la présence des sols salés. Dans le but d'étudier l'influence de ces sols salés sur les eaux de l'Oued Chélif et ses deux affluents, nous avons tracé les concentrations Li/Sr en fonction des deux saisons humide et sèche. La combinaison de ces deux éléments est fortement utilisée pour identifier les zones les plus touchées par le problème de la salinité [18]. La Figure III.3 montre une relation entre les concentrations de Li et Sr dans toutes les stations de prélèvement. En particulier, les stations M1 et M3 de l'Oued Mina présentent des valeurs élevées de Li et de Sr par rapport à celles mesurées sur l'Oued Chélif et l'Oued Rhiou (à l'exception de la station R1 en période sèche) (stations séparées par la ligne continue sur la **Figure III.3**). Ces deux éléments Li et Sr sont susceptibles de provenir des sols salins [19] qui occupent une grande partie du bassin versant de l'Oued Mina. En effet, les concentrations élevées de Li mesurées dans l'Oued Mina sont liées en l'occurrence à la présence des sols de type Solonchak (voir carte 1 et 2 en Annexe 1), qui contiennent souvent cet élément en abondance [20].

Les plus fortes teneurs de Li et Sr sont enregistrées pendant la période sèche dans les trois Oueds Chélif, Mina et Rhiou aux stations R1, M1, M3, S5 et S7. Le phénomène d'évaporation de l'eau pendant cette période et la pollution diffuse provenant des activités agricoles sont les principaux processus responsables de ces concentrations élevées. De plus, la station R1 est située en aval du barrage Gargar, considéré comme le deuxième plus grand

barrage d'Algérie et caractérisé par des eaux salées. Ceci expliquerait que les eaux prélevées au niveau de cette station soient riches en Sr et Li en période sèche [21]. A l'opposé, en période humide les concentrations de Li et Sr sont significativement basses. Les concentrations de Li et Sr augmentent de l'amont vers l'aval sur l'Oued Chélif. Il est donc probable que la source principale de ces deux éléments soit liée à la nature de roches géologiques ou de sols [22].

Les stations R3, M2 et S6 correspondent à des points de rejets urbains et la station R2 correspond à un rejet industriel. Ces quatre stations ne suivent pas les mêmes tendances que le reste des stations, des valeurs faibles de Li et Sr étant obtenues quelque soit la saison. Ces rejets d'origine anthropique ne constituent donc pas une source de Sr et Li des eaux superficielles environnantes. On en déduit que la présence de Li et Sr est dû essentiellement à des apports naturels des sols environnants.

III.4. Etudes comparatives

Le tableau III.2 présente une étude comparative entre les résultats enregistrés au cours de cette étude dans l'Oued Chélif avec d'autres fleuves dans le monde : le Nil en Egypte [23], le Rhône en France [24] plus les données communiquées [25], le Litani au Liban [26] et le Sebou au Maroc [27]

Tableau III.2. Etude comparative entre l'Oued Chélif et d'autres fleuves

Paramètres	Oued Chélif (présente étude)	Nil (Egypte, 2010)	Rhône (France, 2011)	Rhône (France, 2018)	Litani (Liban, 2014)	Sebou (Maroc, 2015)
Conductivité (mS. cm ⁻¹)	0,9-80,0	0,4-7,3	/	/	0,6-0,8	0,7-2,4
Cl ⁻ (mg.L-1)	165,7-1287,0	117,8-218,6	3,5-21,2	/	31,0-800,0	46,0-490,0
DCO (mgO ₂ .L-1)	28,8-3160,8	1,0-30,9	/	/	20,0-53,0	/
DBO ₅ (mgO ₂ .L-1)	0,0-340,0	10,0-143,0	/	/	5,0	/
NO ₂ ⁻ (mg.L-1)	0,1-0,9	2,6-87,0	/	/	0,2-0,3	/
NO ₃ ⁻ (mg.L-1)	0,5-15,7	/	0,1-12,4	/	0,2-39,0	10,0-490,0
SO ₄ ²⁻ (mg.L-1)	6,4-193,6	0,0-8,5	19,2-67,2	/	0,1-29,9	5,1-160,0
MES (mg.L-1)	21,0-960,0	0,8-17,6	/	/	/	63,0-2500,0
Cu (µg.L-1)	0,3-24,5	/	1,0-4,5	/	0,0-0,1	0,4-12,0
Zn (µg.L-1)	0,6-270,1	0,0-0,4	0,-8,4	/	0,0-0,3	1,2-210,0
Al (µg.L-1)	0,0-1563,8	0,0-0,4	/	9,8	0,0-0,1	3,1-310,0
Mn (µg.L-1)	1,6-484,4	/	/	1,3	0,01	1,9-410,0
Fe (µg.L-1)	0,0-1073,0	0,0-0,3	/	6,9	0,1-4,2	5,9-270,0
Cr (µg.L-1)	0,2-119,8	0,1-1,1	/	0,2	0,0-0,1	0,1-210,0
Ni (µg.L-1)	1,5-88,8	/	0,7-1,6	/	0,0	0,6-38,0
As (µg.L-1)	0,0-5,3	0,0-0,1	1,2-4,7	/	/	0,5-3,0
Cd (µg.L-1)	0,0-3,6	/	/	0,006	0,0-0,1	0,0-0,5
Pb (µg.L-1)	0,0-3,6	/	0,0-0,4	/	0,1	0,0-5,8

D'après ce tableau les valeurs de conductivité, Cl⁻, DCO et DBO₅ mesurées dans l'Oued Chélif sont 10 à 100 fois supérieures à celles enregistrées dans les autres fleuves. Par contre,

les valeurs de NO_2^- dans l'Oued Chélif sont du même ordre de grandeur que les valeurs du Litani et 80 fois plus faibles par rapport aux valeurs mesurées dans le Nil. Les NO_3^- dans Oued Chélif montrent des valeurs du même ordre de grandeur que le Rhône, et 400 fois plus faibles par rapport au fleuve Sebou. Les SO_4^{2-} dans l'Oued Chélif affichent des valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la rivière Sebou tandis que ces valeurs sont supérieures jusqu'à 20 fois par rapport aux valeurs mesurées dans les autres fleuves. Les MES dans l'Oued Chélif sont 2 fois plus faibles que dans le fleuve Sebou et 45 fois supérieures à celles mesurées dans le Nil.

Dans l'Oued Chélif, le Cu montrent des valeurs 4 fois supérieures à celles mesurées dans le Rhône et 2 fois supérieures par rapport aux autres fleuves. D'autre part, le Zn et le Mn dans l'Oued Chélif montrent des valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le fleuve Sebou, et jusqu'à 1000 fois supérieures dans les autres fleuves. Le Fe, Al, Ni, Cd dans l'Oued Chélif montrent des valeurs supérieures de 2 à 100 fois par rapport à celles mesurées dans les autres fleuves. Les valeurs de As et Pb dans l'Oued Chélif sont du même ordre de grandeur que les teneurs trouvées dans le fleuve Sebou. Le Cr dans l'Oued Chélif montre des valeurs 2 fois plus faibles que dans le fleuve Sebou, et 100 fois supérieures aux valeurs enregistrées dans les autres fleuves.

Cette comparaison nous permet de classer la composition chimique des eaux de l'Oued Chélif par rapport à d'autres rivières dans le monde. Les paramètres (conductivité, Cl⁻, DCO, DBO₅, Cu, Al, Fe, Ni, Cd et Pb) classe l'Oued Chélif comme plus pollué par rapport aux autres fleuves. Par contre, le fleuve Sebou est le plus pollué en NO_2^- , NO_3^- et MES par rapport aux fleuves référencés. Par conséquent, on constate que l'Oued Chélif subit une forte pression anthropique liée aux activités industrielles, agricoles et urbaines comme pour le cas du fleuve Sebou et d'autre part que l'Oued Chélif est plus affecté par rapport aux autres fleuves figurant dans le tableau.

Références bibliographiques

- [1] Arrêté interministériel du 8 safar, correspondant au 2 janvier 2012. Spécifications des Eaux Usées Epurées Utilisées à des Fins d'Irrigation. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [2] Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006 Normes Algériennes pour les rejets industriels. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [3] Décret exécutif n°11-219 du 20 Rabie El Aouel 1432, correspondant au 12 avril 2011. Normes Algériennes de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [4] Çadraku H, Gashi F, Shala A, et al. Variations in the Physico-Chemical Parameters of under groundwater of Blinaja catchment, Kosovo - ScienceDirect [Internet]. 2016 [cited 2017 Dec 4].
- [5] Daoud Y, Cheverry C, Robert M. Rôle physico-chimique du magnésium dans les sols sales des plaines de Chélif (Algérie). *Science du sol*31. :281–293.
- [6] Houhou J, Lartiges BS, France-Lanord C, et al. Isotopic tracing of clear water sources in an urban sewer: A combined water and dissolved sulfate stable isotope approach. *Water research*. 2010;44:256–266.
- [7] Le Pape P, Ayrault S, Michelot J-L, et al. Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology*. 2013;344:63–72.
- [8] Koukal B, Dominik J, Vignati D, et al. Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental Pollution*. 2004;131:163–172.
- [9] Soares FM, Pato JJ. Assessment of water pollution in the Antuã River basin (Northwestern Portugal). *Environ Monit Assess*. 2008;42:325–335.
- [10] Yapo BO, Mambo V, Séka A, et al. Caractérisation par fractionnement gravimétrique de la matière organique contenue dans les eaux usées: application à l'étude de la biodégradabilité. 2009;17.
- [11] Office national d'assainissement [Internet]. 2014 [cited 2018 Jan 11].
- [12] Adam S, Edoth PA, Totin H, et al. Pesticides et Métaux Lourds dans L'eau de Boisson, les Sols et les Sédiments de la Ceinture Cotonnière de Gogounou, Kandi et Banikoara (Bénin) | Request PDF. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 2010;1170–1179.
- [13] Normes des eaux destinées à la consommation humaine, code de la santé publique : Articles R.1321-1 à R.1321-66 et annexes 13-1 à 13-3. Saur France; 2013.

- [14] Bu H, Song X, Guo F. Dissolved trace elements in a nitrogen-polluted river near to the Liaodong Bay in Northeast China. *Marine Pollution Bulletin*. 2017;114:547–554.
- [15] Bu H, Wang W, Song X, et al. Characteristics and source identification of dissolved trace elements in the Jinshui River of the South Qinling Mts., China. *Environ Sci Pollut Res* 22. 2015;14248–14257.
- [16] Mendiguchía C, Moreno C, García-Vargas M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. *Chemosphere*. 2007;69:1509–1517.
- [17] Zhaoyong Z, Abuduwaili J, Jiang F. Heavy metal contamination, sources, and pollution assessment of surface water in the Tianshan Mountains of China. 2015.
- [18] Laiche A. Origines de la salinisation des eaux et des sols d'une zone à climat semi-aride : Cas de Remila (W. Khenchela). Thèse de Doctorat. Université de Biskra (Algérie), 2017, 215 p.
- [19] Valles V, Rezagui M, Auque L, et al. Geochemistry of saline soils in two arid zones of the Mediterranean basin. I. geochemistry of the chott melghir-mehrouane watershed in Algeria. *Arid Soil Research and Rehabilitation*. 1997;11:71–84.
- [20] Kabata-Pendias A, Szteke B. Trace elements in abiotic and biotic environments. CRC Press,; 2015.
- [21] El Houati H, Guechaoui M, Djermane K, et al. Etude préliminaire physico-chimique des eaux du barrage Gargar (W.Relizane). Ouargla (Algérie); 2013. p. 151–154.
- [22] Nishio Y, Okamura K, Tanimizu M, et al. Lithium and strontium isotopic systematics of waters around Ontake volcano, Japan: Implications for deep-seated fluids and earthquake swarms. *Earth and Planetary Science Letters*. 2010;297:567–576.
- [23] Elewa HH. Potentialities resources pollution of the Nile River Delta, Egypt. *The Open Hydrology Journal* 4. 2010;1–13.
- [24] Ollivier P, Radakovitch O, Hamelin B. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*. 2011;285:15–31.
- [25] Aubert D. Communication personnelle avec comme cadre le SNO MOOS et les collectes du CEFREM pendant des périodes hydrologiques variées (étiages et crues). 206AD.
- [26] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014, 359 p.

[27] Hayzoun H, Garnier C, Durrieu G, et al. Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of the Total Environment*. 2015;502:296–308.

Chapitre IV

**Contamination métallique
des sédiments de l'Oued
Chéliff et de ses deux
affluents**

Ce chapitre est consacré à l'étude de la pollution métallique des sédiments. Tous les échantillons prélevés étaient en contact direct avec les échantillons liquides étudiés dans le chapitre précédent.

Le sédiment est considéré comme un outil d'interprétation et de lecture efficace en termes de management environnemental. En effet, ils constituent un compartiment intégrateur des contaminations [1,2] qui vient en complément des résultats obtenus dans les eaux qui sont représentatifs d'un instant donné. De façon générale, le sédiment agit à la fois comme un compartiment de stockage et/ou de source de contamination métallique en fonction des conditions du milieu aquatique [3–7] à travers les deux phénomènes de piégeage et de mise en solution de particules contaminées par les éléments métalliques. L'étude de la qualité des sédiments des milieux aquatiques a fait l'objet de plusieurs travaux à l'échelle internationale [8–10] et locale [11–13].

Le début de ce chapitre porte sur l'étude des variations spatio-temporelles des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments de l'Oued Chélif et des affluents Oued Rhiou et Oued Mina. Dans un deuxième temps, des calculs d'indices et de facteurs d'enrichissement seront présentés pour déterminer le degré de contamination des sédiments étudiés. Ensuite, une analyse statistique des données sera effectuée en utilisant l'Analyse en Composantes Principales (ACP), afin d'étudier les corrélations entre les ETM et les stations d'échantillonnage en fonction des périodes sèche et humide. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la comparaison des résultats obtenus dans ce travail et des études antérieures à l'échelle internationale et locale.

L'étude de la contamination métallique des sédiments au niveau de l'Oued Chélif et des deux affluents a concerné les stations suivantes (Figure IV.1) :

- Oued Chélif: stations S1, S2, S3, S4, S5, S7 et S8;
- Oued Rhiou : station R4 ;
- Oued Mina : stations M1 et M3.

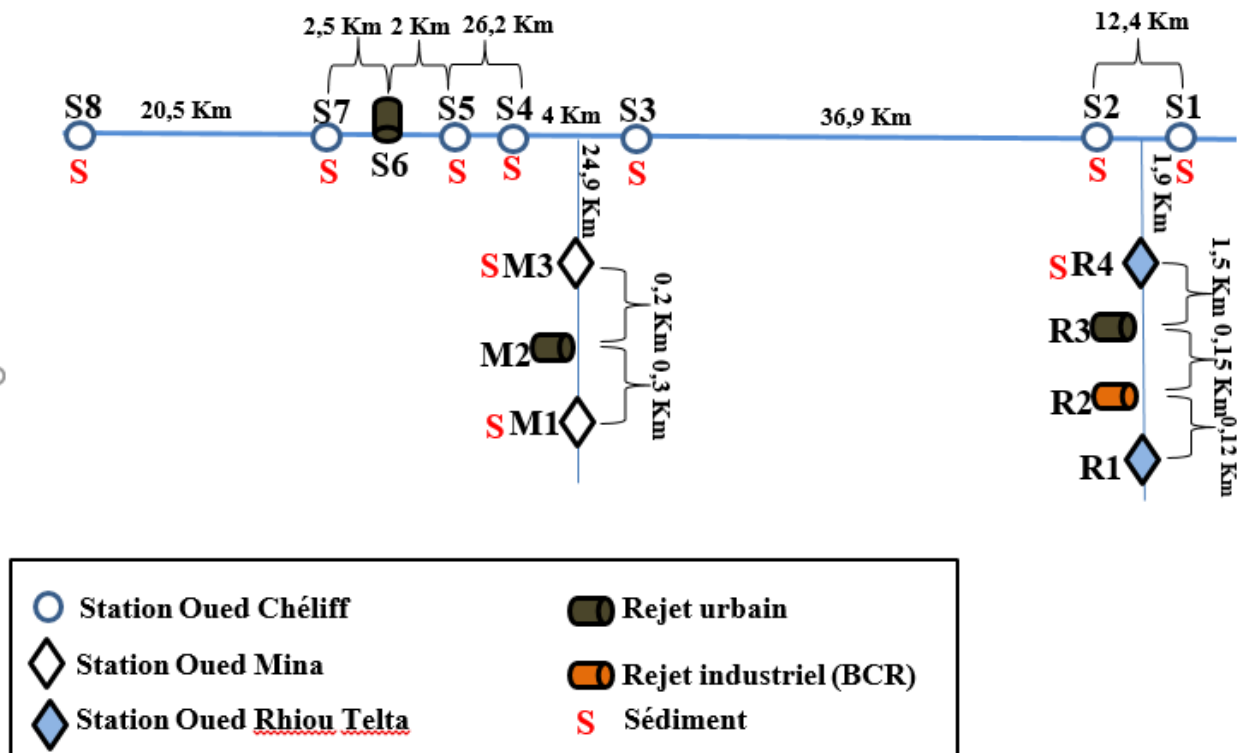


Figure.IV.1. Schéma récapitulatif des stations de prélèvement des sédiments

IV.1. Variations spatio-temporelles des métaux traces dans les sédiments

La Figure IV.2 présente les résultats des variations spatiales des ETM (Cu, Zn, Al, Fe, Mn, Cr, Ni, As, Cd, Pb) dans les sédiments, en fonction des deux saisons humide et sèche. La quantification de ces éléments a été réalisée sur la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$, préparée selon le protocole décrit dans le chapitre II (§ 2.5.6). Cette fraction a été recommandée en raison de son affinité et sa capacité à retenir les plus grandes concentrations en métaux traces [14].

Le prélèvement des sédiments n'a pas été effectué à la station R1 à cause d'un problème d'accessibilité.

Dans l'ensemble, la répartition des éléments analysés montre plusieurs variations spatiales et temporelles.

Les concentrations de Cu obtenues pour toutes les stations en période humide, donnent une valeur maximale de $85,6 \pm 1,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ à la station R4. Par contre, pendant la période sèche la valeur maximale $98,9 \pm 1,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ est obtenue pour la station S5. Le cuivre provient principalement des activités agricoles (notamment dû à l'utilisation de sulfate de cuivre), des rejets d'eaux usées urbaines ainsi que de l'érosion des sols [15,16]. Des variations identiques sont observées pour le zinc avec des valeurs maximales trouvées à la station R4 ($312,9 \pm 1,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) en période humide et à la station S5 ($226 \pm 9 \mu\text{g.g}^{-1}$) en période sèche. Il est présent également aux stations S7 ($143,2 \pm 6,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) et S8 ($139 \pm 3 \mu\text{g.g}^{-1}$) pendant la période

sèche. Les sources de zinc (Zn) sont multiples, parmi celles-ci on peut citer les activités industrielles, les rejets domestiques et même les activités d'élevage [17]. Les teneurs d'aluminium (Al) oscillent entre $(33,0 \pm 0,1) \cdot 10^3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station M1) et $(82,0 \pm 0,4) \cdot 10^3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station S3) pendant la période humide, et entre $(38,2 \pm 0,1) \cdot 10^3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station M1) et $(76,0 \pm 0,4) \cdot 10^3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station S7) pendant la période sèche. L'abondance de cet élément dans les sédiments est liée d'une part à la composition de la roche mère (aluminosilicates) [18] et d'autre part aux rejets des activités anthropiques. Le manganèse (Mn) et le fer (Fe) montrent la même tendance avec une augmentation remarquable dans la partie aval de l'Oued Chélif, particulièrement en période sèche. Les valeurs maximales de Fe $(46,8 \pm 1,2) \cdot 10^3 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de Mn $(617,1 \pm 8,6 \mu\text{g.g}^{-1})$ sont obtenues à la station R4 en période sèche. La présence de ces deux éléments dans toutes les stations serait liée à la composition du sol de cette région. Le chrome (Cr) présente des valeurs qui varient entre $60,0 \pm 0,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station M1) et $142,1 \pm 2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (station S3) en période humide le long des cours d'eau (Oued Chélif et ses affluents). La présence plus ou moins importante du chrome dans les sédiments pourrait être d'origine naturelle, à travers l'altération des sols, ou d'origine anthropique via les rejets de l'industrie chimique et des tanneries artisanales domestiques [18]. De plus, le chrome est généralement présent sous forme particulaire, cela explique ses faibles concentrations trouvées dans la phase dissoute [19]. Les valeurs des concentrations de nickel (Ni) et d'arsenic (As) sont du même ordre de grandeur pour toutes les stations. Les valeurs maximales sont de $38,7 \pm 1,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Ni et de $11,3 \pm 0,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour As, elles ont été enregistrées à la station R4 en période sèche. Les teneurs en cadmium (Cd) sont très faibles ($\leq 0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ à la station R4) le long de l'Oued Chélif et ses deux affluents. Pour le plomb (Pb), les concentrations se situent entre $11,7 \pm 0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ à la station M1 et $62,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la station R4 en période humide. Cet élément est essentiellement trouvé sous la forme particulaire [20], son origine est majoritairement anthropique, provenant des activités urbaines ainsi qu'industrielles (câbles, batteries d'automobiles....etc), il est aussi abondamment utilisé sous forme d'oxydes (pigment, cristallerie, PVC).

Les sédiments de l'Oued Chélif sont caractérisés par la présence de Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, As, Cd et Pb à la station S5, plus particulièrement en période sèche, et la présence de Al, Mn, Fe, Cr, Ni et Cd à la station S3 en période humide. La présence de ces métaux au niveau de la station S5 peut être en relation avec la proximité du centre d'enfouissement technique, en revanche les sources ne sont pas identifiées pour la station S3.

D'autre part, l'Oued Rhiou est caractérisé par des valeurs importantes en Al, Fe, Cr, Ni et Cd dans les sédiments à la station R4 pendant les deux périodes. Les teneurs maximales en Cu, Zn et Pb sont observées en période humide, et alors pour Mn et As elles sont relevées en période sèche.

A l'opposé, les sédiments de l'Oued Mina présentent les plus faibles concentrations métalliques (stations M1 et M3).

Ces résultats montrent que les sédiments de l'Oued Chélif et de son affluent l'Oued Rhiou sont fortement affectés par les activités anthropiques alors que l'Oued Mina est plutôt influencé par les phénomènes naturels. La pollution métallique drainée par l'Oued Chélif a un impact sur la zone côtière, puisque de fortes concentrations en Al, Fe, Mn, Cr, Ni, As, Cd et Pb ont été détectées au niveau de la station S8 pendant les deux périodes.

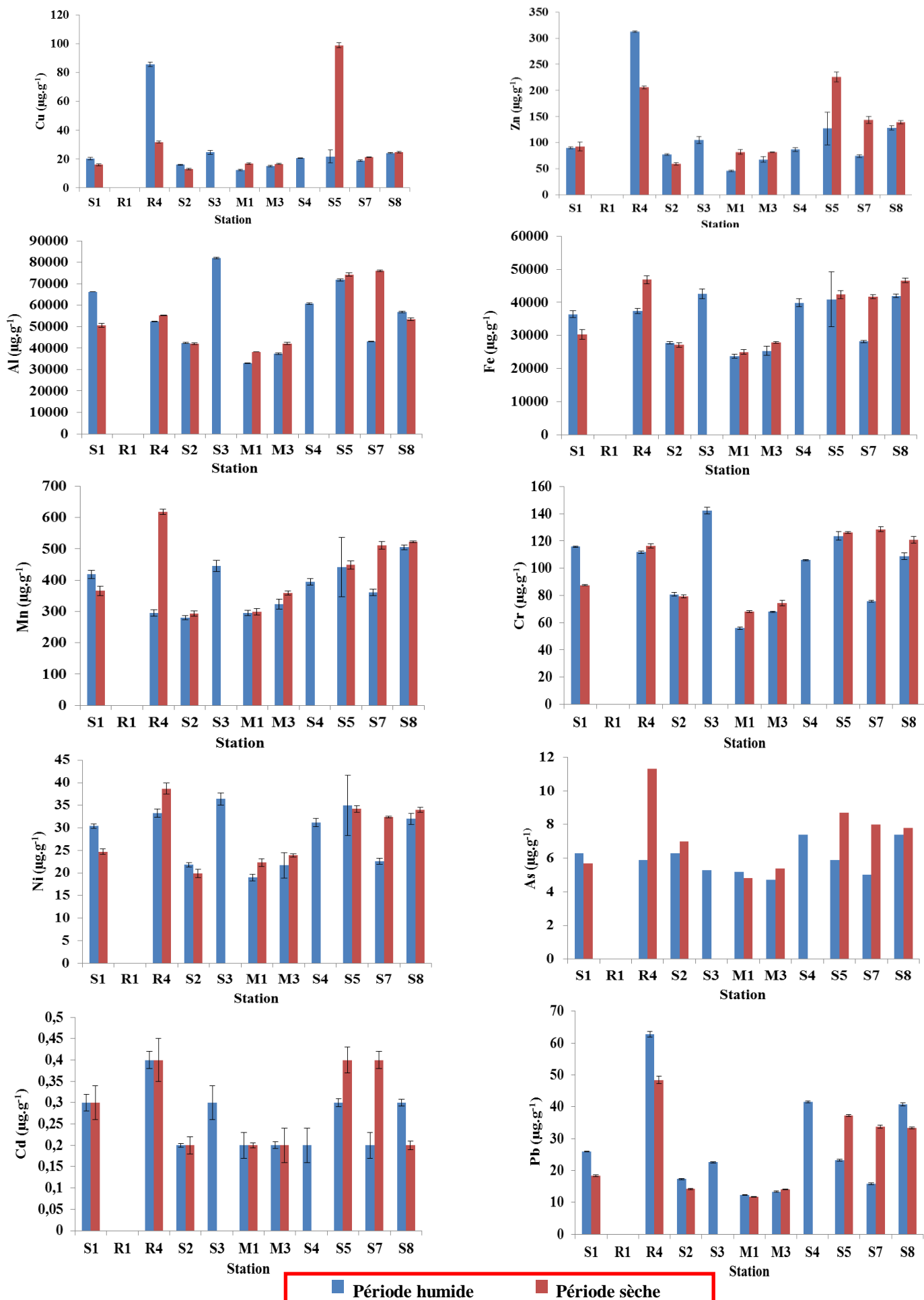


Figure IV.2. Variations spatio-temporelles des ETM dans les sédiments.

Concentration moyenne \pm ET (n=100)

IV.2. Calcul de facteurs et d'indices de contamination métallique des sédiments

Afin d'évaluer l'état de contamination métallique des sédiments étudiés, des calculs de différents facteurs et indices définis dans la bibliographie ont été réalisés.

IV.2.1 Facteur d'Enrichissement

D'après l'étude réalisée par Hernandez et al [21], le facteur d'enrichissement (EF) est défini comme l'abondance relative d'un élément chimique dans un sol par rapport à celle retrouvée dans le substrat rocheux. Dans le présent travail, EF est déterminé par comparaison des concentrations élémentaires avec celles de la croûte continentale supérieure (UC) [22] (Tableau VI.1). Nous avons choisi l'aluminium comme élément de référence car il est considéré comme un marqueur de la fraction argileuse, fraction pour laquelle les métaux traces (Me) ont une forte affinité [18]. Cet élément a été utilisé comme référence dans de nombreuses études similaires à la nôtre [17,23–25].

Tableau.IV.1. Concentrations des éléments métalliques dans la croûte continentale supérieure (UC) [22]

Eléments	Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Al (mg.g^{-1})	Fe (mg.g^{-1})	Mn (mg.g^{-1})	Sr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Li ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Wedepohl, 1995	14,3	52,0	35,0	18,6	2,0	0,1	17,0	77,4	30,9	0,5	316	22

Les facteurs d'enrichissement ont été calculés selon la formule suivante :

$$EF = \frac{\text{Me /Al (sédiment)}}{\text{Me /Al (référence)}}$$

Les valeurs de EF allant de 0,5 à 1,5 montrent une altération naturelle [26] . En revanche, les valeurs supérieures à 1,5 suggèrent des sources de contaminations anthropiques. Des valeurs comprises entre 1,5 et 3 indiquent un enrichissement mineur, entre 3 et 5 un enrichissement modéré, et entre 5 et 10 un enrichissement sévère. Au-delà de 10 on considère que l'enrichissement est extrêmement sévère.

Le Tableau IV.2 présente les facteurs d'enrichissement calculés au niveau de chaque site de prélèvement en fonction des deux saisons caractéristiques (saison humide et saison sèche). Globalement, les stations sont caractérisées par des enrichissements variables souvent d'origine anthropique ($EF > 1,5$). La station R4 présente un enrichissement sévère en Cu ($EF = 8,84$), Zn

(EF=8,89), Cd (EF=5,79) et Pb (EF=5,46) en période humide. Par contre, en période sèche l'enrichissement est sévère en ce qui concerne Zn (EF=5,54), As (EF=7,91) et Cd (EF=5,49). La source principale de cet enrichissement sévère est liée aux activités industrielles et agricoles localisées dans la zone de prélèvement. Les stations S2 et S8 sont polluées en arsenic, un enrichissement sévère est observé pour les deux périodes avec des valeurs qui oscillent entre 5,05 et 6,45. En revanche, la station M1 n'est concernée qu'en période humide (EF=6,10). Un enrichissement sévère en cuivre (EF=7,21) est détecté à la station S5 en période sèche.

Tableau.IV.2. Valeurs des facteurs d'enrichissement (EF) dans les sédiments des stations en fonction des saisons

Station	Saison	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Ni	As	Cd	Pb	Li	Sr
S1	humide	1,66	2,02	1,38	0,93	3,86	1,91	3,68	3,44	1,79	2,29	1,24
	sèche	1,71	2,72	1,50	1,06	3,83	2,03	4,36	4,50	1,66	2,40	1,54
R4	humide	8,84	8,89	1,79	0,83	4,72	2,65	4,36	5,79	5,46	2,33	1,61
	sèche	3,11	5,54	2,12	1,64	4,65	2,91	7,91	5,49	3,99	2,82	1,29
S2	humide	2,04	2,71	1,64	0,97	4,21	2,14	5,75	3,58	1,86	2,54	1,88
	sèche	1,68	2,10	1,62	1,02	4,17	1,97	6,45	3,61	1,54	2,58	1,86
S3	humide	1,62	1,91	1,3	0,8	3,83	1,85	2,5	2,78	1,25	2,27	1,15
	sèche	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
M1	humide	2,02	2,08	1,8	1,31	3,75	2,40	6,1	4,6	1,70	2,55	3,00
	sèche	2,38	3,19	1,64	1,15	3,94	2,43	4,86	3,97	1,39	2,62	3,02
M3	humide	2,19	2,69	1,70	1,27	4,02	2,41	4,86	4,06	1,62	2,52	3,31
	sèche	2,14	2,88	1,66	1,25	3,91	2,36	4,97	3,61	1,52	2,58	2,26
S4	humide	1,84	2,12	1,65	0,96	3,86	2,14	4,72	2,5	3,12	2,38	1,85
	sèche	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
S5	humide	1,64	2,63	1,43	0,90	3,81	2,03	3,18	3,17	1,47	2,29	1,28
	sèche	7,21	4,53	1,43	0,89	3,76	1,92	4,53	4,09	2,29	2,84	0,97
S7	humide	2,38	2,57	1,64	1,23	3,89	2,19	4,50	3,53	1,67	2,37	1,52
	sèche	1,52	2,81	1,38	0,99	3,74	1,77	4,08	4,00	2,02	2,69	1,10
S8	humide	2,31	3,36	1,85	1,31	4,24	2,35	5,05	4,02	3,28	2,41	1,50
	sèche	2,50	3,87	2,19	1,44	5,00	2,65	5,65	2,84	2,84	2,47	1,55

La localisation de S2, M1 et S5 dans une zone agricole justifie la présence de As et de Cu due à l'utilisation de pesticides et fertilisants contenant ces deux éléments. Les sédiments de toutes les stations sont modérément enrichis en Cr. Les sédiments des stations S1, M3, S5 et S7 sont modérément enrichis en As (3,18<EF<4,97) et Cd (3,17<EF<4,6). Un enrichissement mineur en Fe (1,3 <EF< 2,19), Ni (1,77<EF<2,91), Li (2,27<EF<2,84) et Sr (0,97<EF<3,31) est observé pour toutes les stations. D'autre part, toutes ces stations présentent des valeurs de EF en Mn inférieures à 1,5 qui montrerait son origine naturelle (altération des sols). Les stations M1 et M3 indiquent un enrichissement mineur à modéré en Sr, dont la présence est expliquée par la composition saline des sols de Oued Mina [27]. Ces résultats ont été comparés avec ceux de travaux antérieurs [9,24,25]. La comparaison révèle une certaine similitude entre l'enrichissement des sédiments de l'Oued Chélif et ceux du fleuve Rhône (France) et de la baie de Guanabara (Brésil). Cependant les sédiments de l'Oued Chélif sont moins pollués que ceux du fleuve Saïgon (Vietnam).

IV.2.2. Facteur de contamination (CF)

Le facteur de contamination ou CF est l'un des facteurs permettant d'évaluer la contamination d'un métal analysé dans un sédiment. Il est exprimé par le ratio entre la teneur du métal dans le sédiment (C_s) et la teneur du même métal dans le fond géochimique du bassin versant de la zone d'étude concernée (C_b) [28,29]. Dans notre cas, les valeurs moyennes de la croûte continentale [22] (Tableau VI.1) ont dû être utilisée comme référence en raison du manque de données de fond géochimique de référence dans la zone géographique étudiée.

Le CF est calculé selon la formule suivante :

$$CF = C_s / C_b$$

La valeur de CF permet de classer le sédiment en 4 groupes [28,30] :

- $CF < 1$: il n'y a pas de contamination issue des apports naturels ou anthropiques ;
- $1 < CF < 3$: le sédiment est modérément contaminé ;
- $3 < CF < 6$: la contamination est considérable ;
- $CF > 6$: très forte contamination.

Le tableau (Tableau IV.3) suivant montre les valeurs de CF calculées au niveau des stations d'échantillonnage de la présente étude en fonction des deux saisons (humide et sèche).

Tableau IV.3. Valeurs des facteurs de contamination (CF) dans les sédiments des stations en fonction des saisons

Station	Saison	Cu	Zn	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	As	Cd	Pb	Li	Sr
S1	humide	1,12	1,78	0,86	1,18	0,79	3,31	1,63	3,15	2,94	1,53	1,96	1,06
	sèche	1,12	1,78	0,65	0,98	0,69	2,50	1,33	2,85	2,94	1,08	1,57	1,01
R4	humide	6,11	6,02	0,68	1,21	0,56	3,19	1,79	2,95	3,92	3,69	1,58	1,09
	sèche	2,22	3,96	0,71	1,52	1,17	3,32	2,08	5,65	3,92	2,85	2,01	0,92
S2	humide	1,12	1,48	0,55	0,9	0,53	2,31	1,17	3,15	1,96	1,02	1,39	1,03
	sèche	0,91	1,14	0,54	0,88	0,56	2,27	1,07	3,5	1,96	0,84	1,4	1,01
S3	humide	1,72	2,02	1,06	1,38	0,84	4,06	1,96	2,65	2,94	1,33	2,41	1,22
	sèche	/	/		/	/	/	/	/	/	/	/	/
M1	humide	0,86	0,89	0,43	0,77	0,56	1,6	1,02	2,6	1,96	0,72	1,09	1,28
	sèche	1,17	1,58	0,49	0,81	0,57	1,95	1,2	2,4	1,96	0,69	1,31	1,49
M3	humide	1,06	1,3	0,48	0,82	0,61	1,94	1,17	2,35	1,96	0,78	1,22	1,6
	sèche	1,16	1,57	0,54	0,9	0,68	2,13	1,28	2,7	1,96	0,82	1,4	1,23
S4	humide	1,45	1,67	0,78	1,29	0,75	3,03	1,68	3,7	1,96	2,45	1,87	1,45
	sèche	/	/		/	/	/	/	/	/	/	/	/
S5	humide	1,52	2,44	0,93	1,32	0,84	3,53	1,88	2,95	2,95	1,36	2,12	1,18
	sèche	6,92	4,35	0,96	1,37	0,85	3,60	1,84	4,35	3,92	2,19	2,72	0,93
S7	humide	1,32	1,43	0,56	0,91	0,68	2,16	1,22	2,5	1,96	0,93	1,32	0,84
	sèche	1,49	2,75	0,98	1,35	0,97	3,67	1,74	4	3,92	1,98	2,64	1,08
S8	humide	1,69	2,46	0,73	1,36	0,96	3,11	1,72	3,7	2,94	2,40	1,76	1,10
	sèche	1,73	2,67	0,69	1,51	0,99	3,45	1,83	3,9	1,96	1,96	1,71	1,07

Les valeurs de CF calculées obtenues pour toutes les stations peuvent être classées comme suit :

Très forte contamination :

- Cu à la station R4 en période humide (CF=6,11) et à la station S5 en période sèche (CF=6,92) ;
- Zn à la station R4 en période humide (CF=6,02).

Contamination considérable :

- Zn aux stations R4 (CF=3,96) et S5 (CF=4,35) en période sèche ;
- Cr aux stations S1, R4, S3, S4, S5 et S8 en période humide avec une valeur maximale en S3 (CF=4,06), et aux stations S7, S8 avec une valeur maximale en S7 (CF=3,67) en période sèche ;
- As aux stations S1, S2 et S8 en période humide avec une valeur maximale en S8 (CF=3,7), et aux stations S2, S5, S7, S8 et R4 avec une valeur maximale en R4 (CF=5,65) en période sèche ;
- Cd à la station R4 pendant les deux périodes et aux stations S5 et S7 en période sèche avec une valeur constante (CF=3,92) ;
- Pb seulement à la station R4 en période humide (CF=3,69).

Contamination modérée

- Ni, Li au niveau de toutes les stations avec des valeurs maximales obtenues en période sèche à la station R4 (CF=2,08 et 2,01 respectivement).
- Sr au niveau de toutes les stations (sauf R4 en période sèche) avec un maximum à la station M3 (CF=1,6) en période humide.

Pratiquement aucune contamination (CF<1) n'a été relevée pour Al et Mn (sauf S3 en période humide et R4 en période sèche, respectivement). Les valeurs élevées de CF > 3 concernent les éléments Cu, Zn, Cr, As, Cd et Pb, elles révèlent une contamination forte, particulièrement dans l'Oued Chélif (S1, S2, S3, S5, S7 et S8) et l'Oued Rhiou (R4). Cette pollution est liée à l'impact des activités anthropiques (industrielles, agricoles et urbaines) le long des cours d'eau. En revanche, les stations de l'Oued Mina (M1 et M3) montrent de plus faibles valeurs de CF (CF<3). Nous avons remarqué aussi une forte contamination des sédiments de l'Oued Chélif sur la zone côtière (station S8), notamment pour les éléments Cr et As (CF>3).

IV.2.3 Indice de géo-accumulation (I_{geo})

Un autre facteur d'évaluation de la contamination métallique des sédiments peut être calculé, il s'agit de l'indice de géo-accumulation (I_{geo}). L' I_{geo} a été introduit par Muller [31] dans le but de déterminer le degré de contamination métallique dans les sédiments. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$I_{geo} = \text{Log}_2 (C_n / (1,5 * B_n))$$

Où :

C_n est la concentration mesurée d'un métal (n) dans le sédiment ;

B_n est la concentration du métal (n) dans le fond géochimique du bassin versant ;

1,5 est le facteur de correction de matrice du fond géochimique lié à la lithologie.

Dans notre cas, nous avons utilisé comme référence la composition élémentaire de la croûte continentale [22] comme expliqué précédemment pour les calculs de FE et CF. D'après le travail mené par Muller [32] les sédiments peuvent être classés en 6 groupes selon la valeur de I_{geo} (Tableau IV.4).

Tableau. IV.4. Classification de la qualité des sédiments selon [32]

Valeur de I_{geo}	classe	Qualité de sédiment
≤ 0	0	non pollué
0-1	1	non pollué à modérément pollué
1-2	2	modérément pollué
2-3	3	modérément pollué à fortement pollué
3-4	4	fortement pollué
4-5	5	de fortement pollué à extrêmement pollué
> 5	6	extrêmement pollué

Les valeurs de I_{geo} calculées au niveau des stations sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau.IV.5. Valeurs des indices de géo-accumulation (I_{geo}) dans les stations en fonction des saisons

Station	Saison	Cu	Zn	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	As	Cd	Pb	Li	Sr
S1	humide	0,28	0,35	0,17	0,24	0,16	0,66	0,33	0,63	0,59	0,31	0,39	0,21
	sèche	0,22	0,36	0,13	0,20	0,14	0,50	0,27	0,57	0,59	0,22	0,31	0,20
R4	humide	1,20	1,21	0,14	0,24	0,11	0,64	0,36	0,59	0,79	0,74	0,32	0,22
	sèche	0,45	0,79	0,14	0,30	0,23	0,67	0,42	1,13	0,79	0,57	0,40	0,18
S2	humide	0,22	0,30	0,11	0,18	0,11	0,46	0,24	0,63	0,39	0,20	0,28	0,21
	sèche	0,18	0,23	0,11	0,18	0,11	0,45	0,21	0,70	0,39	0,17	0,28	0,20
S3	humide	0,35	0,41	0,21	0,28	0,17	0,81	0,39	0,53	0,59	0,27	0,48	0,24
	sèche	/	/		/	/	/	/	/	/	/	/	/
M1	humide	0,17	0,18	0,09	0,15	0,11	0,32	0,21	0,52	0,39	0,15	0,22	0,26
	sèche	0,24	0,32	0,10	0,16	0,11	0,39	0,24	0,48	0,39	0,14	0,26	0,30
M3	humide	0,21	0,26	0,10	0,16	0,12	0,39	0,23	0,47	0,39	0,16	0,24	0,32
	sèche	0,23	0,31	0,11	0,18	0,14	0,43	0,26	0,54	0,39	0,17	0,28	0,25
S4	humide	0,29	0,33	0,16	0,26	0,15	0,61	0,34	0,74	0,39	0,49	0,37	0,29
	sèche	/	/		/	/	/	/	/	/	/	/	/
S5	humide	0,30	0,49	0,19	0,27	0,17	0,71	0,38	0,59	0,59	0,27	0,43	0,24
	sèche	1,39	0,87	0,19	0,28	0,17	0,72	0,37	0,87	0,79	0,44	0,55	0,19
S7	humide	0,27	0,29	0,11	0,18	0,14	0,43	0,24	0,50	0,39	0,19	0,26	0,17
	sèche	0,30	0,55	0,20	0,27	0,19	0,74	0,35	0,80	0,79	0,40	0,53	0,22
S8	humide	0,34	0,49	0,15	0,27	0,19	0,62	0,35	0,74	0,59	0,48	0,35	0,22
	sèche	0,35	0,54	0,14	0,30	0,20	0,69	0,37	0,78	0,39	0,39	0,34	0,21

Selon le tableau de résultats (tableau IV.5), les valeurs de I_{geo} obtenues indiquent que les sédiments sont modérément pollués à la station R4 en Cu ($I_{geo}=1,20$) et Zn ($I_{geo}=1,21$) pendant la période humide, et en As ($I_{geo}=1,13$) pendant la période sèche. La station S5 montre aussi une pollution modérée en Cu ($I_{geo}=1,39$) pendant la période sèche. Pour toutes les autres stations, les sédiments sont non pollués à modérément pollués avec des valeurs maximales suivantes : station R4 en Cd ($I_{geo}=0,79$) et Pb ($I_{geo}=0,74$) durant la période humide, et en Cu ($I_{geo}=0,45$), Fe ($I_{geo}=0,30$), Mn ($I_{geo}=0,23$), Ni ($I_{geo}=0,42$), Cd ($I_{geo}=0,79$) durant la période sèche ; station S3 en Al ($I_{geo}=0,21$) et Cr ($I_{geo}=0,81$) en période humide ; station M3 en Sr ($I_{geo}=0,32$) en période humide ; station S5 en Zn et As ($I_{geo}=0,87$), Cd ($I_{geo}=0,79$), Li ($I_{geo}=0,55$) en période sèche ; station S7 en Cd ($I_{geo}=0,79$) en période sèche ; station S8 en Fe ($I_{geo}=0,30$) en période sèche.

Nos résultats ont fait l'objet d'une comparaison vis-à-vis du fleuve méditerranéen Moulouya (Maroc), dont l'étude repose sur l'évaluation de la contamination métallique des sédiments par le calcul de I_{geo} [33]. Nous avons constaté que les sédiments de l'Oued Chélif présentent le même degré de pollution que ceux du fleuve Moulouya, en raison de la pression anthropique exercée le long de ces cours d'eau. Une autre comparaison a été faite par rapport à une autre rivière soumise à une forte pression anthropique, la pollution enregistrée dans les sédiments de l'Oued Sebou (Maroc) [34] est souvent supérieure à celle de la présente étude notamment pour les éléments suivants : Pb, Cr, Ni, Cu et Zn.

IV.2.4. Indice de risque écologique potentiel (RI)

Un dernier facteur peut être utilisé afin d'estimer le risque écologique dû aux éléments métalliques contenus dans les sédiments [35,36] : l'indice de risque écologique (RI). Cet indice a été adopté pour la première fois par Hakanson [30], il prend en considération la concentration du polluant, le type de polluant, son degré de toxicité et la réponse environnementale par rapport à cette toxicité. Le RI est calculé à partir de l'équation suivante :

$$RI = \sum_1^M E_r^i = \sum_1^M T_r^i * C_r^i = \sum_1^M T_r^i * \frac{C^i}{C_u^i}$$

D'où, E_r^i est le coefficient de risque écologique potentiel d'un élément ; T_r^i est le coefficient de toxicité d'un élément métallique particulier ; C_r^i est le facteur de pollution ;

C^i est la concentration d'un élément dans le sédiment analysé ; et C_u^i est la concentration du même élément dans la référence. La référence dans notre cas est celle utilisée pour calculer

les autres facteurs [22] (Tableau VI.1). Les coefficients de toxicité sont de 5 pour les éléments Pb, Ni, Cd, Cu, Zn et de 2 pour Cr ; ces valeurs sont basées sur des études similaires trouvées dans la littérature [37]. Les valeurs de E_r^i et de RI qualifient les sédiments en plusieurs classes afin d'évaluer le risque écologique que peut engendrer leur contamination (Tableau IV.6).

Tableau.IV.6. Classification de la qualité des sédiments selon E_r et RI

E_r	Qualité de sédiment	RI	Qualité de sédiment
≤ 40	Faible risque écologique	≤ 150	Faible potentiel écologique
$40 < E_r < 80$	Risque écologique modéré	$150 < RI < 300$	Potentiel écologique modéré
$80 < E_r < 160$	Risque écologique élevé	$300 < RI < 600$	Potentiel écologique élevé
$160 < E_r < 320$	Risque écologique très élevé	$RI > 600$	Potentiel écologique sévère
> 320	Risque écologique sévère		

Tableau.IV.7. Valeurs du coefficient de risque écologique (E_r^i) pour chaque élément et de l'indice de risque écologique (RI) associé à chaque station pendant les deux saisons

Station	E_r							RI
	Saison	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb	
S1	humide	7,10	8,64	6,61	8,17	14,71	7,65	52,88
	sèche	5,59	8,88	5,00	6,64	14,71	5,41	46,23
R4	humide	30,57	30,09	6,38	8,95	19,61	18,47	114,07
	sèche	11,12	19,78	6,65	10,40	19,61	14,24	81,71
S2	humide	5,59	7,42	4,61	5,86	9,80	5,09	38,38
	sèche	4,55	5,70	4,53	5,35	9,80	4,18	34,11
S3	humide	8,60	10,11	8,12	9,78	14,71	6,65	57,97
	sèche	/	/	/	/	/	/	/
M1	humide	4,30	4,44	3,19	5,11	9,80	3,62	30,47
	sèche	5,87	7,88	3,90	5,99	9,80	3,44	36,90
M3	humide	5,28	6,49	3,89	5,83	9,80	3,91	35,20
	sèche	5,80	7,83	4,25	6,42	9,80	4,12	38,23
S4	humide	7,24	8,33	6,06	8,39	9,80	12,24	52,05
	sèche	/	/	/	/	/	/	/
S5	humide	7,59	12,20	7,07	9,41	14,71	6,82	57,80
	sèche	34,58	21,73	7,21	9,19	19,61	10,97	103,29
S7	humide	6,61	7,13	4,33	6,08	9,80	4,65	38,59
	sèche	7,45	13,77	7,34	8,71	19,61	9,91	66,79
S8	humide	8,46	12,32	6,21	8,60	14,71	12	62,30
	sèche	8,64	13,37	6,90	9,14	9,80	9,79	57,64

Les résultats obtenus (Tableau IV.7) montrent que tous les sédiments analysés présentent un risque écologique faible lié aux métaux (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd, Pb), puisque les valeurs de E_r^i sont inférieures à 40 et celles de RI sont inférieures à 150 au niveau de toutes les stations, que ce soit en période humide et sèche. Les valeurs maximales de E_r^i sont obtenues pour la station R4 en période humide (Cu :30,57 ; Zn :30,09 ; Cd :19,61 ; Pb :18,47), avec un RI=114,07, et à la station S5 en période sèche (Cu : 34,58 ; Cd :19,61) avec un RI=103,29.

IV.3. Traitement statistique des données : Analyse en Composantes Principales (ACP)

Dans cette partie, une étude statistique est réalisée comme dans le chapitre précédent en utilisant l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Cela permet d'expliquer les différentes associations entre les éléments métalliques analysés dans les sédiments et d'identifier les principaux processus qui déterminent leurs teneurs. C'est pour cette raison que l'ACP est largement utilisée afin d'évaluer les grandes tendances des données environnementales dans les milieux aquatiques [38].

L'ACP a été réalisée à partir des concentrations de métaux (Cu, Zn, Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Cd, As, Pb, Li, Sr) mesurées dans les sédiments de toutes les stations de prélèvement en fonction des périodes humide et sèche.

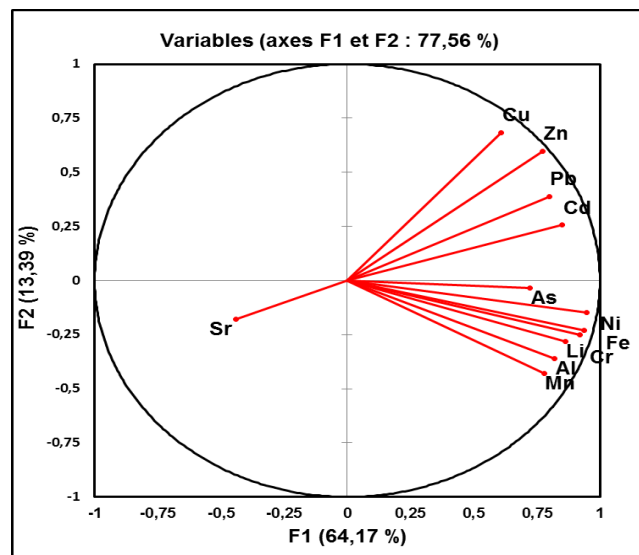


Figure.IV.3. Cercle de corrélation montrant la répartition des paramètres selon les axes F1 et F2

La Figure IV.3 présente la distribution des paramètres analysés (Cu, Zn, Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Cd, As, Pb, Li, Sr) selon les deux axes principaux (F1 et F2), expliquant 77,56% de la variance totale. Les contributions sont comme suit : F1 (64,17%) et F2 (13,39%).

D'après la figure IV.3 et les tableaux des corrélations de Pearson (voir Tableau 3 Annexe 10), on distingue 3 groupes de variables. Le premier groupe contient Cu, Zn, Pb et Cd avec $r = 0,865$; $0,806$; $0,866$; $0,850$ respectivement. La présence de ces éléments dans le compartiment sédimentaire est en relation avec les activités anthropiques [39]. De plus, plusieurs études antérieures ont indiqué que les rejets des activités industrielles et domestiques sont à l'origine des concentrations élevées de Zn, Cu, Cd et Pb dans les milieux aquatiques [40]. Le deuxième groupe concerne As, Al, Cr, Ni, Li, Fe et Mn avec ($0,7 < r < 0,9$). Parmi ces métaux, Al et Fe proviennent généralement de la roche mère, or ces deux éléments sont fortement corrélés entre eux ($r = 0,790$), indiquant qu'ils sont issus de sources communes. Les valeurs de corrélation entre ces deux éléments (Fe, Al) et les autres métaux (Cr, Ni, As, Mn, Li) montrent leurs origines naturelles liées à la lithologie de la zone d'étude [39]. Le dernier groupe ne comporte que le strontium (Sr) qui est complètement détaché des autres éléments analysés. Cet élément provient principalement des sols salins présents notamment aux alentours de l'Oued Mina [27].

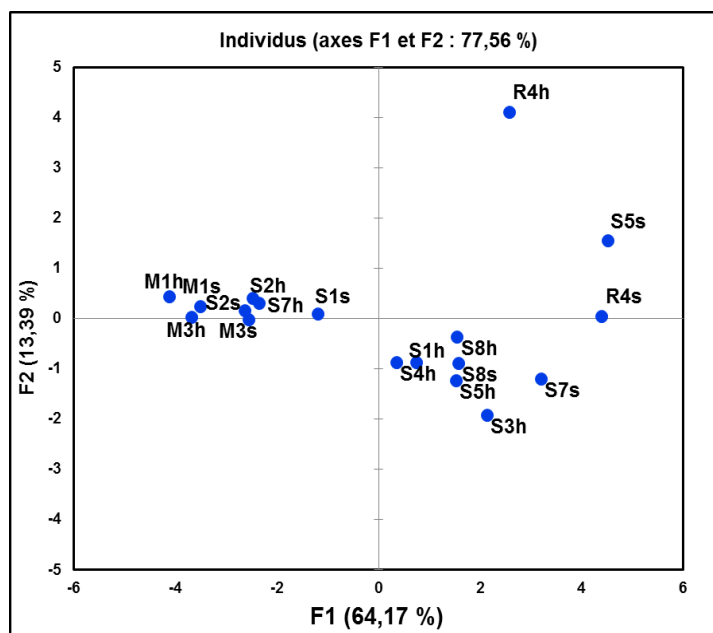


Figure IV.4. Distribution des stations en fonction des saisons selon F1 et F2. Saison sèche (s) et saison humide (h).

La Figure IV.4 exprime la répartition des stations par rapport aux éléments métalliques analysés. La position de la station R4 en période humide est en relation avec celle des variables du premier groupe défini précédemment puisqu'elle présente une forte contamination métallique en Cu, Zn, Cd et Pb. En période sèche, la station R4 est plus proche de la position des variables du deuxième groupe puisque la pollution est plus importante en

Fe, Mn, Ni et As. La pollution à cette station est attribuée aux rejets issus des industries installées en amont de cette station, ainsi qu'au déversement du rejet urbain dans l'Oued Rhiou. La station S5 est également fortement affectée par les métaux des deux premiers groupes de variables définis précédemment, particulièrement en période sèche qui est propice à l'adsorption des métaux sur les sédiments ; ceci explique sa position intermédiaire entre ces deux groupes de variables. Dans cette zone, l'utilisation extensive des engrais et de produits phytosanitaires est responsable d'une contamination en Cu, Zn, Cd et Pb [36].

Les stations S1, S3, S4, S5, S8 en période humide et les stations S7, S8 en période sèche sont rassemblées car les sédiments contiennent les métaux qui font partie du deuxième groupe de variables avec des concentrations moins élevées que les stations R4 et S5. Ces stations de l'Oued Chélif sont caractérisées par la présence naturelle des éléments métalliques Al, Mn, Fe, Cr, Ni, et Li associés à la composition de la roche mère du bassin versant étudié.

Les stations de l'Oued Mina (M1 et M3) se situent vers la position de la variable du troisième groupe puisqu'elles présentent des concentrations élevées en Sr, liées à la présence de sols salins dans cette zone [41]. D'autre part, les stations S2, S1, et S7 en période humide se caractérisent par des concentrations faibles des métaux analysés d'après les résultats présentés dans le § IV.1, d'où leurs positions éloignées des deux premiers groupes de variables.

IV. 4. Etudes comparatives

Le tableau IV.8 présente une étude comparative entre les concentrations métalliques mesurées dans les sédiments de l'Oued Chélif au cours de cette étude avec celles mesurées dans les sédiments superficiels prélevés dans la partie amont de l'Oued Chélif (à 244 km de l'embouchure) [12] et celles dans d'autres fleuves dans le monde : Moulouya au Maroc [33], Bouhamra en Algérie [42], Tsurumi au Japon [43], Nil en Egypte [44], Tafna en Algérie [45].

Tableau IV.8. Etude comparative entre les concentrations métalliques des sédiments de l'Oued Chélif et quelques rivières dans le monde et la croûte continentale

Rivières		Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Al ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mn ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Belhadj et al, 2006	Chélif, Algérie	67,0-442,0	59,0-1264,0	66,0-458,0	/	/	0,1-8,8	9,7-383,9	/	0,1-0,6	/
Lasheen and Ammar, 2008	Nil, Egypte	27,0-90,0	20,0-262,0	37,0-46,0	54,0-65,0	/	1,7-3,0	2,0-685,0	/	34,0-81,0	0,3-0,6
Mohiuddin et al, 2010	Tsurumi, Japon	16,0-229,9	56,1-530,5	29,7-252,7	15,8-57,5	1,8-21,7	0,1-5,7	9,7-74,5	/	/	/
Iavazzo et al, 2012	Moulouya, Maroc	13,0-368,0	46,0-182,0	5,0-60,0	/	2,0-262,0	0,3-1020,0	1,3-204,0	10,0-51,3	4,4-28,9	0,2-0,4
Khaled Khodja and Durand, 2016	Bouhamra, Algérie	/	90,0-186,0	44,2-104,4	20,1-26,7	11,3-19,6	0,4-2,6	38,7-45,2	52,2-61,1	24,1-33,7	0,2-0,4
Benabdelkader et al, 2018	Tafna, Algérie	6,2-51,8	20,6-237,2	17,1-80,2	6,8-27,4	2,3-9,4	0,1-0,8	9,7-537,5	12,3-54,0	8,0-17,6	0,1-0,9
Présente étude	Chélif, Algérie	13,0-98,9	59,3-226,0	75,7-142,1	19,9-39	5,0-8,7	0,2-0,4	14,2-40,8	42,1-74,3	27,7-46,6	0,3-0,5
Wedepohl, 1995	Croûte terrestre	14,3	52,0	35,0	18,6	2,0	0,1	17,0	77,4	30,9	0,5

Les résultats obtenus dans les sédiments de l'Oued Chélif du présent travail sont comparés avec ceux d'un travail antérieur mené dans la partie amont de l'Oued Chélif par Belhadj et al [12]. Les teneurs des éléments métalliques (Cu, Zn, Fe, Cr, Cd et Pb) obtenus classent toujours cette rivière comme un milieu aquatique contaminé. Les concentrations de Cu, Zn, Cr, Cd et Pb trouvées dans l'ancienne étude sont plus fortes que celles mesurées dans la présente étude, en raison de la localisation des stations de prélèvements dans une zone industrielle située à 244 km en amont de l'embouchure de l'Oued Chélif. Cela est expliqué par le déversement non contrôlé des rejets issus des activités anthropiques, dont les sources ne sont pas toujours identifiées [19].

Les sédiments de l'Oued Chélif font l'objet d'une autre comparaison avec d'autres fleuves dans le monde comme il était déjà mentionné précédemment. Nous avons noté le même degré de contamination métallique par les éléments Cu, Zn, Ni, As et Cd dans les sédiments de l'Oued Chélif (présente étude) et les sédiments de l'Oued Tafna en Algérie. Cela peut s'expliquer par la proximité entre la région étudiée dans ce travail et la région de Tafna

(Algérie). Les deux éléments Zn et Cr montrent des concentrations 2 fois plus importantes que dans les autres rivières. Les concentrations des éléments majeurs Al, Fe et Mn dans les sédiments de l'Oued Chélif présentent le même ordre de grandeur que les concentrations dans les autres rivières.

Les résultats d'analyse des éléments traces (Cu, Zn, Cr, Ni, As, Cd et Pb) et des éléments majeurs (Al, Fe et Mn) dans les sédiments de l'Oued Chélif ont été comparés avec les valeurs moyennes de la croûte terrestre [22]. Cette comparaison a montré que les concentrations en Cu dans les sédiments de l'Oued Chélif sont 6 fois supérieures que dans la croûte terrestre, les teneurs de Zn, Cr, As et Cd sont 4 fois plus importantes que celles dans la croûte terrestre et celles de Ni et Pb sont 2 fois supérieures. Tandis que les concentrations en éléments majeurs (Al, Fe et Mn) sont de même ordre de grandeur que celles de la croûte terrestre. Cela peut être expliqué par la présence des activités anthropiques intenses (industrielles, urbaines et agricoles) dans la région de l'Oued Chélif qui a fait augmenter les concentrations des éléments traces dans les sédiments.

Références bibliographiques

- [1] Castelle S, Schäfer J, Blanc G, et al. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry*. 2007;22:1359–1370.
- [2] Irabien MJ, Cearreta A, Leorri E, et al. A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): implications for environmental management. *Marine Pollution Bulletin*. 2008;56:1719–1727.
- [3] Audry S, Grosbois C, Bril H, et al. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*. 2010;25:778–794.
- [4] Coynel A, Schäfer J, Blanc G, et al. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry*. 2007;22:821–836.
- [5] Förstner U, Salomons W. Trends and challenges in sediment research 2008: the role of sediments in river basin management. Springer; 2008.
- [6] Wen L-S, Santschi P, Gill G, et al. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry*. 1999;63:185–212.
- [7] Yang M, Sañudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary Science Letters*. 1998;160:403–418.
- [8] Loizeau J-L, Makri S, Arpagaus P, et al. Micropolluants métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman. 2017 [cited 2018 Jan 30]; Available from: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:100462>.
- [9] Radakovitch O, Roussiez V, Ollivier P, et al. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2008;77:285–295.
- [10] Romic M, Romic D. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*. 2003;
- [11] Belabed B-E, Bendjema A, Boudjelida H, et al. Evaluation of the metal contaminations in the surface sediments of the Oubeira lagoon, National Park of ELKala, Algeria. *Archives of Applied Science Research*. 2011;51–62.

- [12] Belhadj M, Ghezzar M, Abdelmalek F, et al. Assessment of the sediment contamination by heavy metals of the Chélif river, Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin* 3. 2006;186–192.
- [13] Benbouih H, Nassali H, Leblans M, et al. Contamination en métaux traces des sédiments du Lac Fouarat (Maroc). *Africa Science*. 2005;10–125.
- [14] Lesven L. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France? 2008? 246 P.
- [15] Chiffolleau J., Claisse D, Cossa D, et al. La contamination métallique Programme Seine Aval. 2001.
- [16] Bisson M, Diderich R, Hulot C, et al. Zinc, Cadmium, Plomb, Mercure et ses dérivés. 2005.
- [17] Sarva Mangala Praveena, Aris AZ, Radojevic M, et al. Heavy Metals Dynamics and Source In Intertidal Mangrove Sediment of Sabah, Borneo Island. *Thai Society of Higher Education Institutes on Environment*; 2010. p.
- [18] Hamzeh M. Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat. Université de Lille1 (France), 2012, 263 p.
- [19] Belhadj M. Etude de la pollution de l'Oued Chélif et traitement par Plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR. Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem, 2012, 271 p.
- [20] Thouvenin B, Boutier B, Chiffolleau J., et al. Contribution à la dynamique et de la spéciation des contaminants. *Rapport Seine-Aval 2003, thème 1*, 153; 2004.
- [21] Hernandez L, Probst A, Probst JL, et al. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*. 2003;312:195–219.
- [22] Hans Wedepohl K. The composition of continental crust*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995;1217–1232.
- [23] Huang K-M, Lin S. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan. *Chemosphere*. 2003;53:1113–1121.
- [24] Neto JAB, Gingele FX, Leipe T, et al. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental geology*. 2006;49:1051–1063.
- [25] Strady E, Dang VBH, Némery J, et al. Baseline seasonal investigation of nutrients and trace metals in surface waters and sediments along the Saigon River basin impacted by the

megacity of Ho Chi Minh (Vietnam). *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24:3226–3243.

[26] Zhang J, Liu CL. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, coastal and shelf science*. 2002;54:1051–1070.

[27] Boulaine MJ, Bellon J. Soil recognition map of Algeria. General Gouvernement of Algeria; 1955.

[28] Pekey H, Karakaş D, Ayberk S, et al. Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. *Marine pollution bulletin*. 2004;48:946–953.

[29] Raj SM, Jayaprakash M. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments of Bay of Bengal, off Ennore, south-east coast of India. *Environmental Geology*. 2008;56:207–217.

[30] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*. 1980;14:975–1001.

[31] Muller G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*. 1979;79:778–783.

[32] Muller G. Die Schwesmentallbelastung der sediment des neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeiting*. 1981;157–164.

[33] Iavazzo P, Ducci D, Adamo P, et al. Impact of past mining activity on the quality of water and soil in the High Moulouya Valley (Morocco). *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012;223:573–589.

[34] Hayzoun H. Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France), 2014, 175 p.

[35] Cui J, Zang S, Zhai D, et al. Potential ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Wuyuer river basin, Heilongjiang province, China. *Ecotoxicology*. 2014;589–600.

[36] Maanan M, Saddik M, Maanan M, et al. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecological Indicators*. 2015;48:616–626.

[37] Xu ZQ, Ni SJ, Tuo XG, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index. *Environ Sci Technol*. 2008;31:112–115.

- [38] Rubio B, Nombela MA, Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine pollution bulletin*. 2000;40:968–980.
- [39] Wang W, Du C, Chen N, et al. Spatial distribution, sources identification and risk of the trace metals in surface sediments of Chaohu Lake using Multivariate Statistics and Geostatistics. *Nature Environment and Pollution Technology*. 2017;339–350.
- [40] Yin H, Deng J, Shao S, et al. Distribution characteristics and toxicity assessment of heavy metals in the sediments of Lake Chaohu, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011;179:431–442.
- [41] Douaoui A, Hervé N, Walter C. Detecting salinity hazards within a semiarid context by means of combining soil and remote-sensing data - ScienceDirect. *Geoderma*. 2006;217–230.
- [42] Khaled-Khodja S, Durand G. Contamination métallique de l'eau et du sédiment d'Oued Bouhamra. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*. 2016;32:135–146.
- [43] Mohiuddin KM, Zakir HM, Otomo K, et al. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2010;7:17–28.
- [44] Lasheen MR, Ammar NS. Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt. *The Environmentalist*. 2009;29:8–16.
- [45] Benabdelkader A, Taleb A, Probst JL, et al. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of The Total Environment*. 2018;626:899–914.

Chapitre V

**Caractérisation de la
matière organique
fluorescente dans l'Oued
Chélif et ses deux affluents**

La matière organique dissoute présente dans les eaux naturelles a fait l'objet de nombreuses recherches en fluorescence, que ce soit dans les eaux marines [1], les eaux de surface [2–4], ou les eaux souterraines [5]. Basée au départ sur une simple mesure à une longueur d'onde d'émission donnée (mesure à 1D) [6], la spectroscopie de fluorescence s'est considérablement développée jusqu'à l'utilisation des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF ou spectre 3D), qui analysent la réponse de la fluorescence globale des composés pour toute une série de spectres allant de l'UV au visible [1].

V.1. Les matières organiques fluorescentes dissoutes des eaux des cours d'eau et des rejets

Dans la présente étude, les eaux de l'Oued Chélif et de ses deux affluents Oued Rhiou et Oued Mina ainsi que les rejets ont été analysés par la méthode des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) (voir chapitre 2, paragraphe II.5.7.4), dans le but de caractériser les matières organiques dissoutes présentes dans ces eaux et dans les rejets.

V.1.1. Signatures spectrales des matières organiques des rejets et des eaux des cours d'eau

L'étude par fluorescence du rejet urbain de l'Oued Rhiou (R3) est illustrée par les MEEFs correspondant au rejet (R3) et aux eaux des stations amont (R1) et aval (R4), aux deux saisons étudiées (Figure V-1).

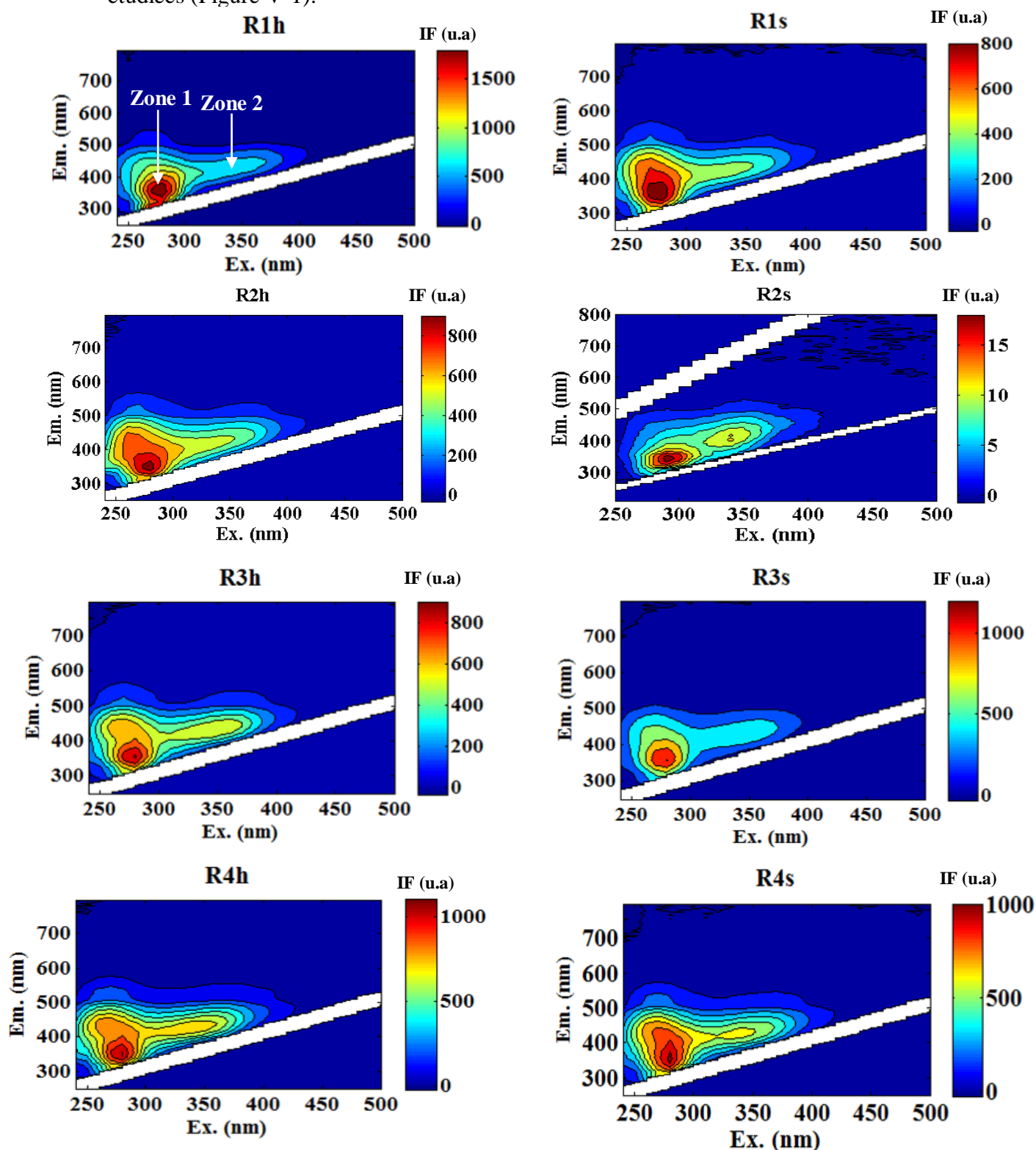


Figure.V.1. MEEFs caractéristiques du rejet urbain de l'Oued Rhiou à la station R3 et du rejet industriel R2 et des eaux en amont (station R1) et en aval (station R4) du rejet, en périodes humide

L'étude par fluorescence du rejet urbain de l'Oued Mina (M2) est illustrée par les MEEFs correspondant au rejet (M2) et aux eaux des stations amont (M1) et aval (M3) aux deux saisons étudiées (Figure V-2).

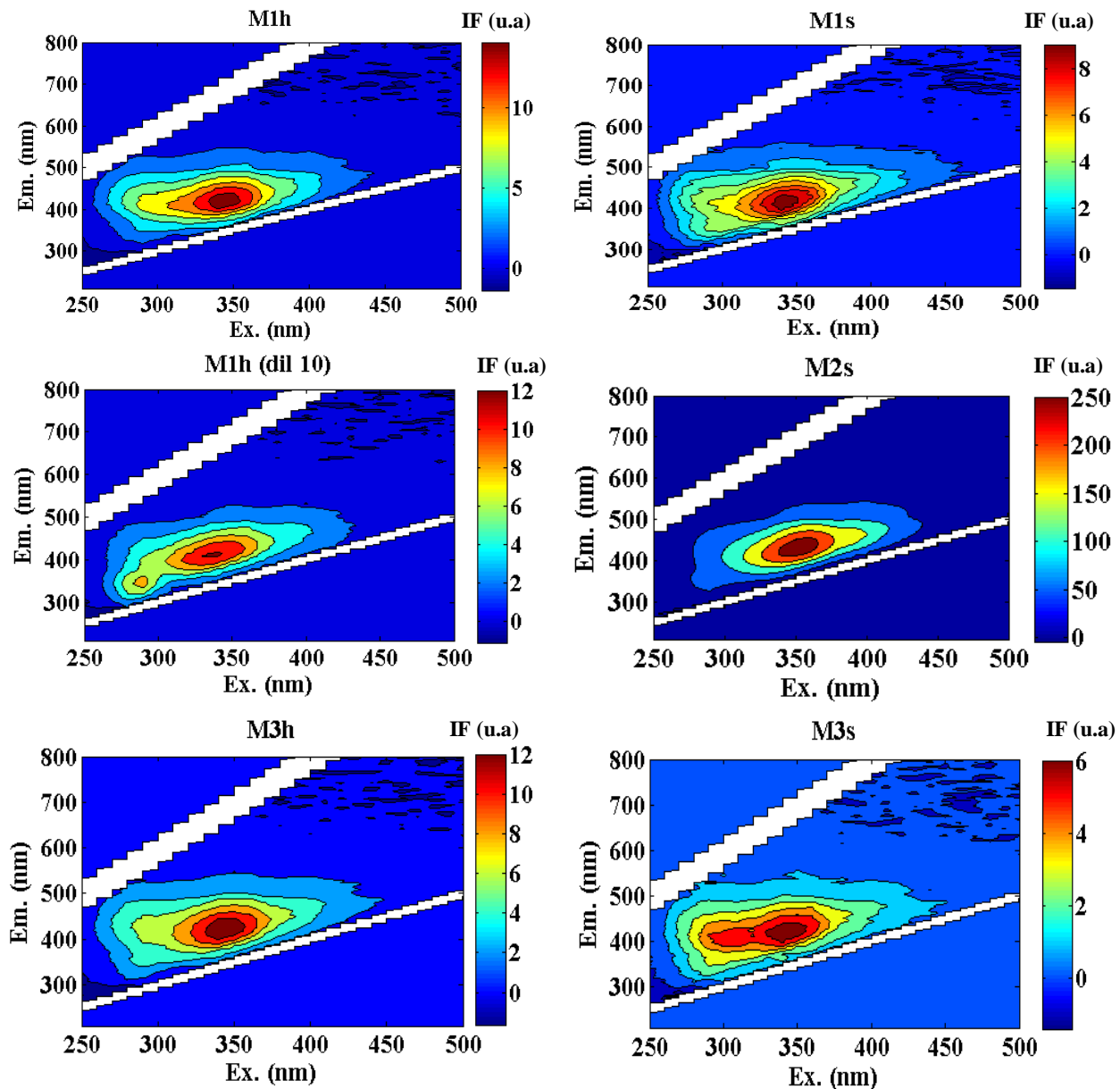


Figure.V.2. MEEFs caractéristiques des rejets urbains de l'Oued Mina à la station M2 et des eaux en amont (station M1) et en aval (station M3) du rejet en période humide (h) et sèche (s).

L'étude par fluorescence du rejet urbain de l'Oued Chélif (S6) est présentée avec les MEEFs du rejet (S6) et celles des eaux des stations amont (S5) et aval (S7) aux deux saisons (Figure V-3).

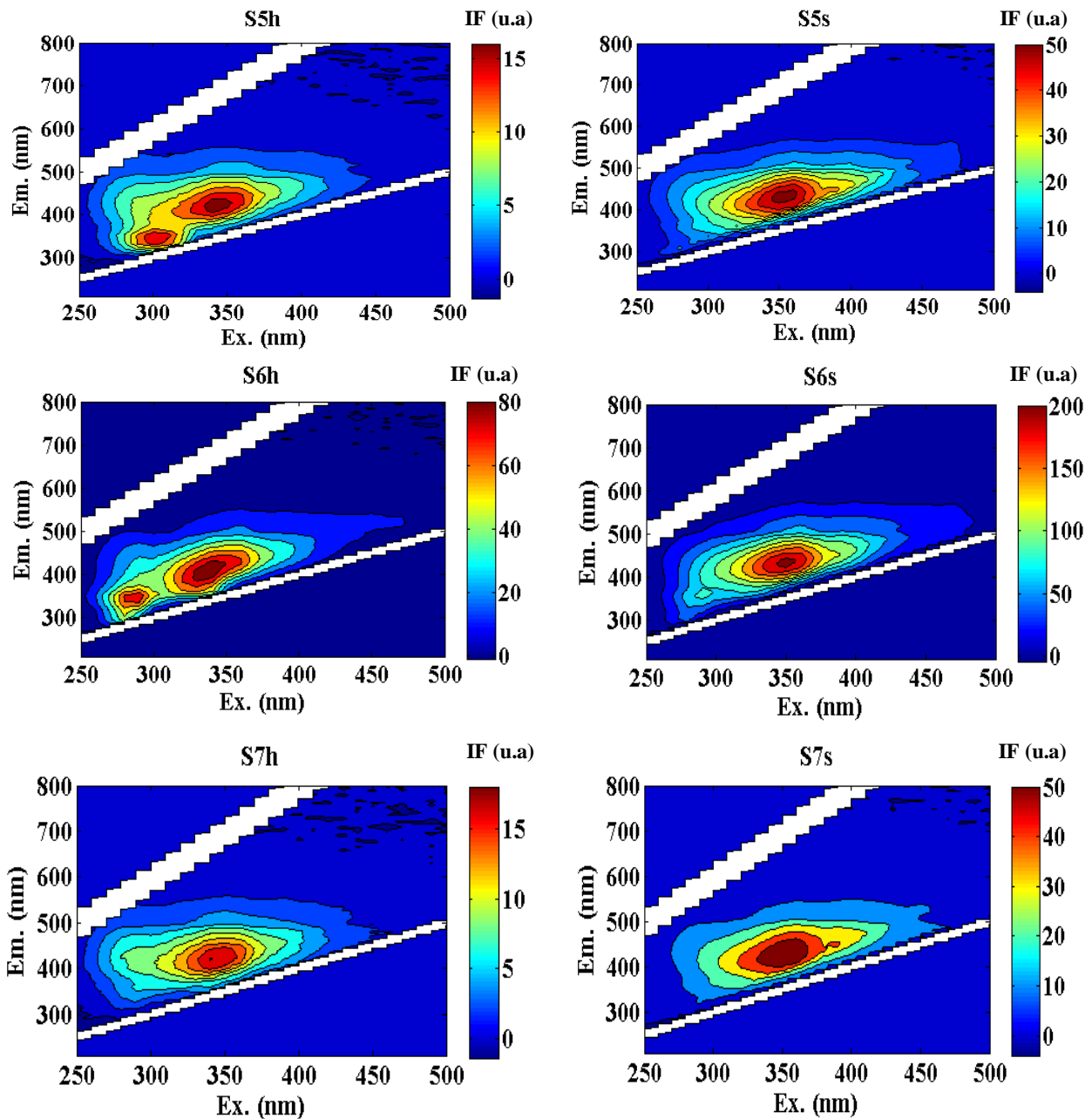


Figure.V.3. MEEFs caractéristiques des rejets urbains de l'Oued Chélif à la station S6 et des eaux en amont (station S5) en aval (station S7) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).

Toutes les MEEFs présentées montrent deux zones de fluorescence caractérisées par leur position et leur forme. La première zone de forme arrondie correspond aux pics avec l'excitation (270-280 nm) et l'émission (320-380 nm) qui peut s'étendre (320-420 nm). D'après la littérature, la fluorescence de ce pic correspond à la fluorescence des acides aminés aromatiques notamment de type tryptophane correspondant au « Tryptophane-like » par [1,7–10] ; mais aussi au type tyrosine correspondant à « Tyrosine-like » [7,11] ; ou encore aux composés de type protéiniques nommés « Protein-like » par [12,13]. La deuxième zone de forme allongée correspond aux pics avec l'excitation (340-370 nm) et l'émission (400-460 nm). Cette zone correspond à la fluorescence de type substances humiques avec de nombreuses variantes de maxima entre les types acides humiques et fulviques qui les composent. Dans la littérature cette fluorescence est nommée « Fluorophore C » par Coble. 1996 [1], « pic α -Humic-like » par Parlanti et al. 2000 [7], « Pic A-Fulvic-like » par Spencer et al. 2007 [14], « Fluorophore I-AH » par Vouvé et al. 2009 [10], « Fulvic-like material » par Yu et al. 2015 [11].

Ces zones ont des intensités de fluorescence différentes selon les stations et les saisons. Les stations de rejets présentent les intensités les plus importantes notamment en période sèche avec un pic majeur des acides aminés qui diminuent en aval. Les stations R1 et S5 (amont des rejets) montrent un comportement particulier par la présence du pic des acides aminés pendant les deux saisons, cela est peut-être expliqué par les rejets diffus présents bien en amont de ces stations.

V.1.2. Les résultats du traitement des MEEFs par PARAFAC

Les différentes MEEFs de tous les échantillons ont été traitées en utilisant l'algorithme PARAFAC (voir Chapitre 2, paragraphe II.6), dans le but de séparer les composés fluorescents sources présents dans les échantillons d'eaux et de rejets prélevés. Les échantillons analysés avec le spectrofluorimètre Safas (M1, M2, M3, S5, S6, S7 et S8) ont été traités ensemble et ceux analysés par l'appareil Jasco (S1, R1, R2, R3, R4, S2, S3, S4) ont été traités dans un autre test par PARAFAC. Tous les résultats expérimentaux et modélisés sont répertoriés dans l'annexe 5.

Pour les deux traitements l'application de l'algorithme PARAFAC révèle la présence de 7 fluorophores (Annexe 6) avec un CORCONDIA de plus de 95%. Parmi eux, 3 fluorophores ont pu être identifiés par comparaison des spectres avec ceux des composés purs (voir Annexe 6). Il s'agit des deux acides aminés type tyrosine et type tryptophane, ainsi que le type indole qui est un résidu du tryptophane (Figure V.4). Les 4 fluorophores correspondent à ceux de type substances humiques mais ils ne sont pas exploités ici.

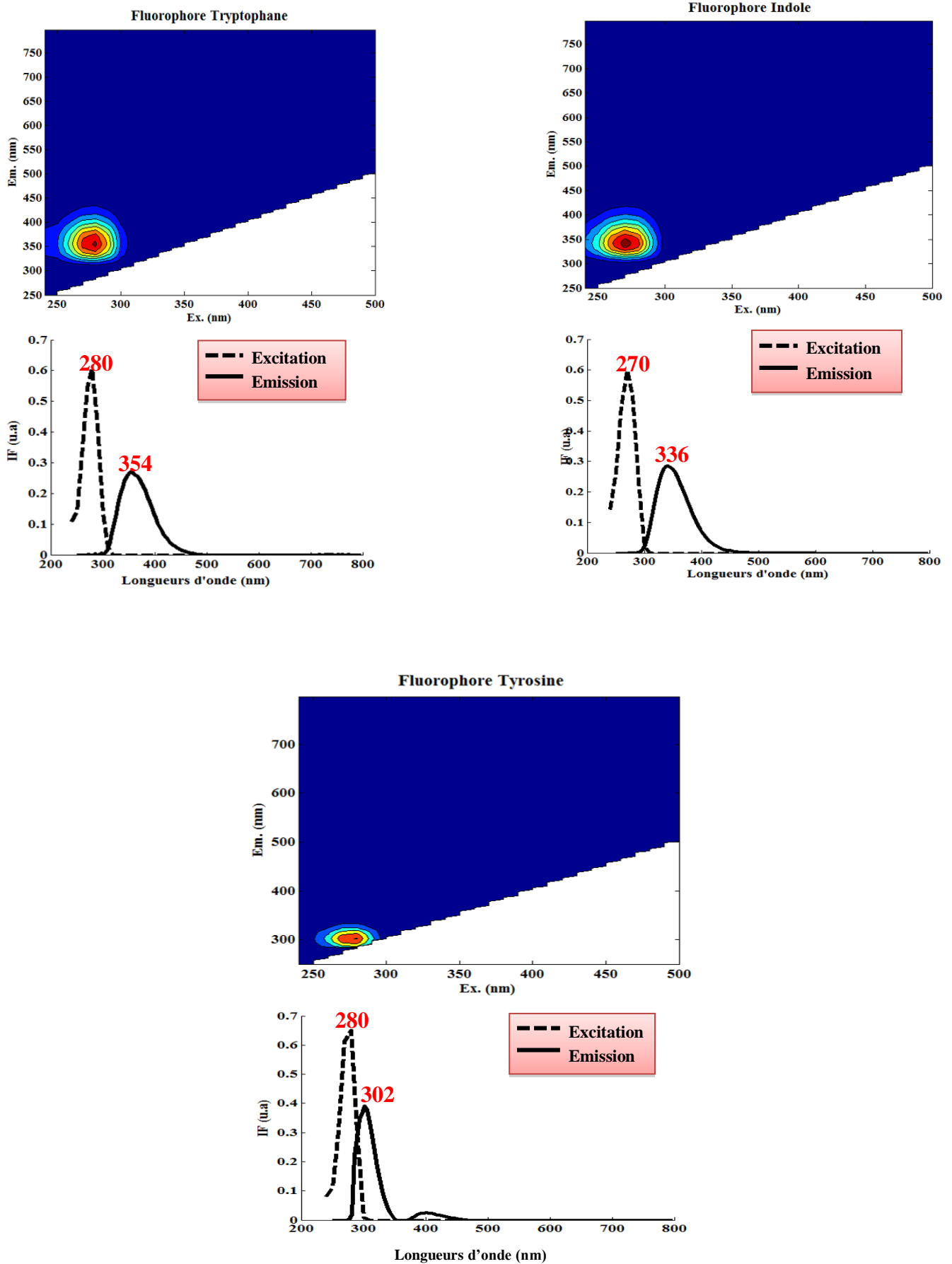


Figure.V.4. MEEFs et spectres de fluorescence des 3 fluorophores identifiés à l'issue du traitement PARAFAC des échantillons d'eau et de rejets

Au cours de la dernière décennie de nombreuses recherches ont évalué la source et le rôle biogéochimique des acides aminés fluorescents (tyrosine et tryptophane) [15–17]. La fluorescence de type protéine est probablement dérivée d'un mélange dissous complexe de protéines, acides aminés et d'autres matériaux organiques ayant des caractéristiques de fluorescence similaires [15]. Les composants de type protéiques ont un potentiel considérable d'utilisation en tant que traceurs biogéochimiques, car ils ont été utilisés pour prédire la labilité de la matière organique [18] et les empreintes de la matière organique dissoute dérivée de sources microbiennes [19]. La fluorescence d'origine protéique peut être utilisée dans de nombreuses applications écologiques [12] mais elle est principalement appliquée dans le suivi de rejets urbains dans des cours d'eau [20,21].

Dans ce travail, c'est cette dernière application qui est utilisée pour mieux caractériser et quantifier les sources de matières organiques dans les rejets urbains et les eaux des cours d'eau étudiés.

V.1.3. Variations spatio-temporelles des concentrations en acides aminés de type tryptophane et de type tyrosine et de type indole

Après avoir identifié les fluorophores de type tyrosine, tryptophane et indole, des droites d'étalonnage de ces trois composés réalisés avec des solutions de composés purs (Annexe 7) ont été analysés avec les 2 spectrofluorimètres. Un nouveau traitement PARAFAC a été réalisé sur les échantillons en intégrant les droites d'étalonnage pour quantifier les 3 composés, ceci pour chaque appareil séparément.

Les résultats obtenus par l'application du traitement PARAFAC sur l'ensemble des échantillons d'eau et de rejet prélevés ont permis de déterminer les intensités de fluorescence de chaque fluorophore dans les échantillons (Annexe 5). Les intensités de fluorescence correspondant à la tyrosine, le tryptophane et l'indole, ont été converties en concentrations exprimées en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ grâce aux droites d'étalonnage réalisées avec des solutions de composés purs (Annexe 7). Ceci nous a permis de quantifier ces 3 fluorophores dans chaque échantillon d'eau et de rejets prélevé pendant les deux périodes caractéristiques (humide et sèche) (Figure V.5).

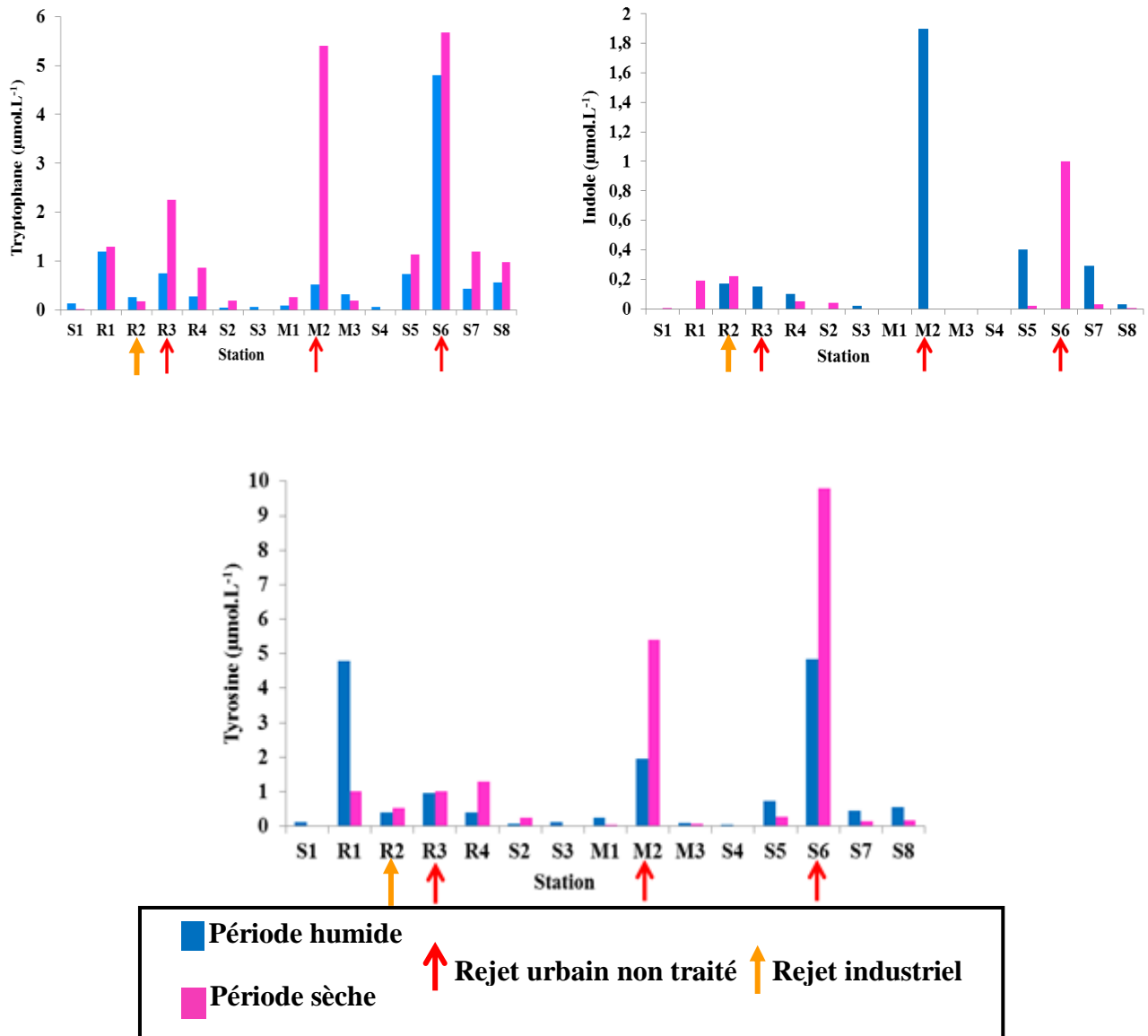


Figure.V.5. Variations spatio-temporelles des concentrations en composés de type tryptophane, indole, tyrosine à chaque station des rejets et des cours d'eau aux deux saisons.

La figure V.5 montre les variations spatio-temporelles des fluorophores de type tryptophane, indole et tyrosine dans les rejets et le long de l'Oued Chélif et de ses deux affluents (Oued Rhiou et Oued Mina) pendant les deux périodes humide et sèche. Les concentrations de tryptophane mesurées présentent des valeurs élevées dans les rejets urbains aux stations R3 ($2,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$), M2 ($5,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et S6 (maximum de $5,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) en période sèche. Ces concentrations diminuent en aval des rejets pour atteindre des concentrations de $0,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station R4 ; $0,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station M3 et $1,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station S7. En période humide, la concentration maximale est atteinte à la station S6 ($4,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$). La présence de tryptophane à la station R1 aux deux périodes (moyenne de $0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}$) en amont des

rejets correspond à la valeur maximale de DBO₅ mesurée à la même station. Cela peut être expliqué par les rejets animaux (déjections d'élevage) ainsi que révèle les apports urbains diffus le long de l'Oued Rhiou.

Les concentrations du fluorophore de type indole (résidu de tryptophane) sont faibles par rapport à celles du type tryptophane. Les concentrations les plus importantes sont mesurées à la station M2 en période humide (1,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et à la station S6 en période sèche (1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

Le fluorophore de type tyrosine montre exceptionnellement deux valeurs maximales dans les rejets à la station M2 (5,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et à la station S6 (maximum de 9,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) en période sèche. Par contre en période humide, la valeur maximale est enregistrée à la station R1 (4,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) en amont du rejet urbain et les concentrations sont plus faibles dans les rejets M2 (1,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et S6 (4,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Ces teneurs se diluent le long du fleuve jusqu'à atteindre 0,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et 0,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station S8 en périodes humide et sèche respectivement.

La présence des composés de type tryptophane, de son résidu indole et de tyrosine dans les différentes stations révèle la contamination biologique apportée par les rejets urbains non traités mais aussi par des rejets diffus dans les eaux de l'Oued Chélif et ses deux affluents [22]. D'après la littérature, la tyrosine et ses résidus sont d'origine autochtone associée aux activités biologiques [23]. Cependant il reste beaucoup de questions concernant la matière organique présente en fortes concentrations, particulièrement dans les systèmes des eaux douces [24].

Les 3 fluorophores de type tyrosine, tryptophane et indole ont permis de mettre en évidence les apports de matière organique dans les rejets urbains de 2 (station R3) à 5 fois (stations M2 et S6) plus importantes que dans les eaux des cours d'eau pour le tryptophane et de 2 (station M2) à 20 fois (station S6) plus élevées pour la tyrosine. Ces apports sont plus concentrés en période sèche avec la réduction des débits. Ces résultats confirment que ces composés servent bien de traceurs de la pollution urbaine dans les cours d'eau [12,21].

V.1.4. Calcul d'indices

Les résultats des 4 autres fluorophores déterminés par PARAFAC (Annexe 6) sont attribués aux composants fluorescents des matières organiques naturelles (acides humiques, acides fulviques) [22] mais ils ne seront pas discutés ici. Ces matières organiques naturelles seront étudiées à travers le calcul de différents indices.

Plusieurs indices de fluorescence sont utilisés dans différentes études [22,25,26] dans le but de caractériser la matière organique naturelle fluorescente, tels que son degré d'humification, ou l'évaluation de l'activité biologique ainsi que son aromaticité.

a) Indice d'humification (HIX) :

Le calcul d'indice d'humification (HIX) a été abordé par plusieurs auteurs [27]. En 2002, Ohno [28] a amélioré la méthode de calcul et a résolu les problèmes de filtres internes en indiquant que l'absorbance des solutions doit être inférieure à 0,3.

Ce paramètre permet d'évaluer le degré d'humification de la matière organique dissoute ainsi que son contenu par l'intensité de fluorescence (IF).

L'indice d'humification est exprimé selon la formule suivante :

$$\mathbf{HIX} = \frac{\Sigma (\mathbf{IF}_{435-480})}{\Sigma (\mathbf{IF}_{300-345}) + \Sigma (\mathbf{IF}_{435-480})}$$

b) Indice biologique (BIX)

L'indice biologique (BIX) se calcule à partir du rapport entre les valeurs des intensités de fluorescence (IF) à la longueur d'onde d'émission 380 nm (ce qui correspond à la matière organique dissoute récemment produite) sur l'intensité de fluorescence (IF) à la longueur d'onde d'émission 430 nm (ce qui correspond au matériel humique) [29]. Ce calcul est effectué pour une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.

Le BIX nous permet d'évaluer l'activité biologique autochtone ainsi que l'âge de la matière organique dissoute [25], il est exprimé par la formule suivante :

$$\mathbf{BIX} = \mathbf{IF}_{(310, 380)} / \mathbf{IF}_{(310, 430)}$$

c) Indice d'aromaticité (SUVA₂₅₄):

Les composés aromatiques sont abondants dans le milieu aquatique [30], ils sont d'origine anthropique (activités humaines) et/ou naturelle (combustion incomplète de la matière organique). Ces composés absorbent la lumière UV à 254 nm [31]. Le SUVA₂₅₄ permet d'évaluer la quantité des substances aromatiques dissoutes en rapportant l'absorbance (A) mesurée à 254 nm à la quantité de carbone organique dissous (COD).

L'indice d'aromaticité est donné par la formule ci-dessous :

$$\mathbf{SUVA}_{254} = \mathbf{A}_{254} * 100 / \mathbf{COD}$$

Il est exprimé en $L.mg^{-1}.m^{-1}$

d) Interprétation des indices

Des valeurs élevées de HIX (entre 10 et 16) signifient que la matière organique est fortement humifiée et qu'elle est d'origine terrestre. Alors que pour les faibles valeurs ($HIX < 4$) la matière organique dissoute est principalement issue de la production allochtone, donc faiblement humifiée [32]. Les valeurs de HIX pour la présente étude sont regroupées dans le Tableau V.1, où on retrouve une valeur maximale de l'ordre de 5,4 à la station M2 en période humide. En revanche, les autres stations montrent des valeurs inférieures à 4 pendant les deux périodes. Le HIX oscille entre 0,4 (station S2) et 1,7 (station R1 et M1) pendant la période humide et entre 0,9 (stations M2, S5, S6, S7, S8) et 2 (station R1) en période sèche. Par conséquent, la matière organique dissoute présente dans nos échantillons appartient à la deuxième catégorie d'après Fellman et al [32], elle est donc principalement issue d'une production allochtone et est faiblement humifiée.

D'une façon générale, les valeurs de BIX se situent entre 0,6 et 0,7 dans les eaux naturelles. Des valeurs élevées de BIX (supérieur à 1) impliquent la prédominance de la matière organique dissoute d'origine bactérienne avec une proportion importante de matière organique jeune [25]. Comme présenté dans le Tableau V.1, la valeur maximale de BIX est enregistrée à la station M2 (11,7) en période humide. Dans tous les autres cas, les valeurs de BIX varient entre 0,7 (station S7) et 2,5 (station R1) pendant la période humide et entre 0,7 (station S6) et 1,6 (station R4) durant la période sèche. Ces résultats montrent l'origine allochtone de la matière organique dissoute présente dans nos échantillons. Cette matière organique peut être qualifiée de jeune, elle a été produite récemment.

L'indice $SUVA_{254}$ montre des valeurs variant entre 0,6 et 25 $L.mg^{-1}.m^{-1}$ pour les stations M1, M2, M3, S5, S6, S7 et S8, pendant les périodes humide et sèche. Cela montre la présence des substances aromatiques dans les échantillons d'eau prélevés.

Tableau.V.1 Valeurs de HIX et de BIX aux différentes stations en fonction des deux périodes

Station	Saison	HIX	BIX	Station	Saison	HIX	BIX
S1	humide	0,7	0,9	M2	humide	5,4	11,7
	sèche	1,0	0,6		sèche	0,9	0,8
R1	humide	1,7	2,5	M3	humide	0,7	0,9
	sèche	2,0	1,6		sèche	1,0	0,9
R2	humide	0,8	1,4	S4	humide	1,2	1,3
	sèche	0,7	1,6		sèche	/	/
R3	humide	1,4	1,7	S5	humide	0,6	1,0
	sèche	1,3	1,6		sèche	0,9	0,9
R4	humide	1,0	1,2	S6	humide	1,5	1,3
	sèche	1,4	1,6		sèche	0,9	0,7
S2	humide	0,4	2,2	S7	humide	0,7	0,7
	sèche	1,1	1,3		sèche	0,9	0,9
S3	humide	1,3	1,5	S8	humide	1,0	0,8
	sèche	/	/		sèche	0,9	0,8
M1	humide	1,7	1,5				
	sèche	1,3	1,0				

V.2. Analyse statistique des données : Analyse en composantes principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode statistique permettant d'établir des corrélations entre des données quantitatives complexes. Dans la présente étude, elle a été utilisée pour étudier d'une part les relations entre les différents paramètres physico-chimiques (Cl^- , DCO, DBO_5 , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MES), métalliques (Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, As, Cd, Pb, Li, Sr) et les traceurs de fluorescents (tryptophane, indole, tyrosine) et d'autre part, de mettre en évidence les grandes tendances entre les stations de prélèvement en fonction des périodes humide et sèche.

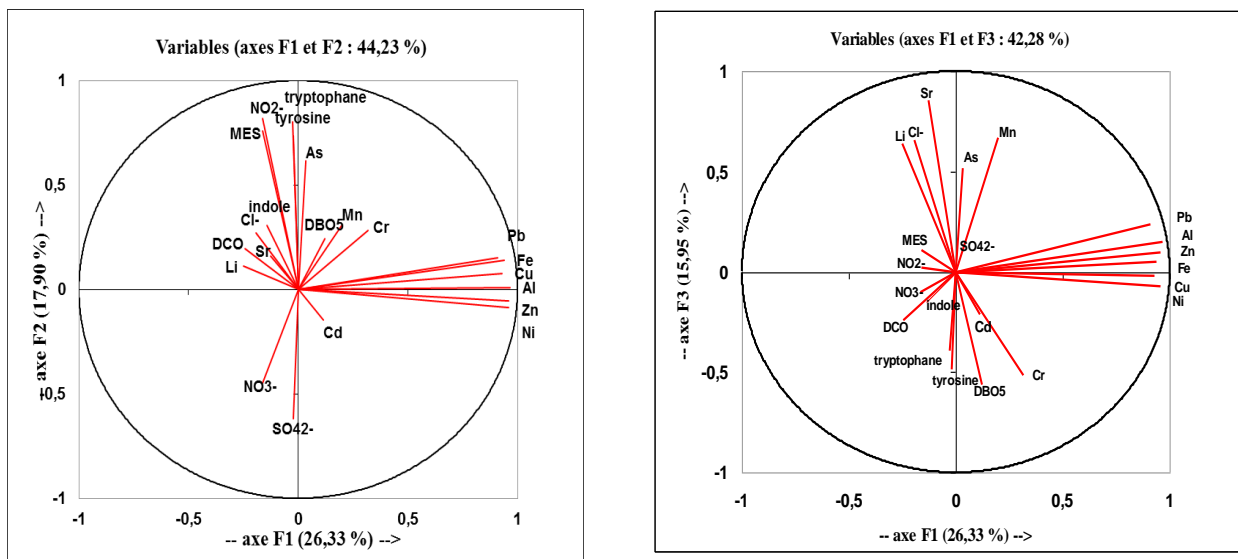


Figure V.6. Cercles des corrélations montrant la répartition des paramètres selon les axes F1 et F2 à gauche et selon F1 et F3 à droite

Selon l'axe F2 positif, la station M2 en période sèche et la station S6 pendant les deux périodes humide et sèche sont reliées aux paramètres présents dans le deuxième groupe : tryptophane, tyrosine, NO_2^- et MES. Cela caractérise les stations des eaux usées urbaines rejetées sans aucun traitement préalable [34]. D'autre part, la station M2 en période humide se superpose à l'indole, DCO et Cl^- . Ces trois paramètres caractérisent ce rejet urbain non traité pendant cette période. Sur la partie négative de l'axe F2, Les deux paramètres NO_3^- et SO_4^{2-} présents dans le quatrième groupe sont positivement corrélés ($r=0,812$), ils se retrouvent reliés aux stations de l'Oued Rhiou : R2 (« rejet industriel ») durant la période humide et R3 (rejet urbain) pendant les deux périodes, ce qui confirme la nature des rejets étudiés avec les apports d'origine urbaine et l'influence des fertilisants de la zone agricole aux alentours [35]. La station R3 en période sèche est caractérisée par la présence du Cd qui peut être à l'origine de l'utilisation des fertilisants et des produits phytosanitaires puisque cette zone est à vocation agricole.

Sur la partie positive de l'axe F3, La corrélation Sr avec Li ($r=0,855$) et Cl^- ($r=0,594$) se confirme par l'ACP, l'origine commune de ces trois éléments est établie regroupé dans le troisième groupe, ils proviennent de l'altération des sols salins (Cartes 1 et 2 Annexe 1) et des roches du bassin versant [36,37]. Les trois éléments Sr, Li, Cl^- sont bien reliés aux stations R1, M1 et M3 pendant la période sèche, caractérisée par une forte évaporation (Figure V.6 et V.7). La qualité de l'eau de la partie amont de l'Oued Rhiou (R1) et de l'Oued Mina (M1 et M3) est principalement influencée par la composition du sol, telles que les roches géologiques et les sols salins présents dans le bassin versant de l'Oued Mina, en particulier en période sèche. Le Mn est positivement corrélé avec As ($r=0,446$) aux stations S5 et S7 en période sèche, ces deux éléments peuvent provenir à la fois des sources anthropiques (rejets du CET situé à proximité de ces deux stations) et de sources naturelles (altération des sols) [38]. En revanche, sur la partie négative de l'axe F3 nous avons obtenu une corrélation positive entre le Cr et la DBO_5 ($r=0,913$). En effet, ces deux paramètres sont reliés à la station S6 en période humide, qui est un rejet urbain. La présence du Cr dans ce type de rejet chargé en matières organiques pourrait s'expliquer par les activités des tanneries artisanales domestiques [39].

V.3. Les matières organiques fluorescentes extraites des sédiments

Dans le but de compléter la caractérisation de la matière organique présente dans les cours d'eau de l'Oued Chélif et de ses deux affluents (Oued Rhiou et Oued Mina), cette partie sera consacrée à l'étude des matières organiques fluorescentes issues des sédiments fluviaux. Ces sédiments ont fait l'objet d'une extraction alcaline selon le protocole décrit dans le chapitre II (§ II.7.6.2). Ensuite la fraction extraite a été analysée en fluorescence en réalisant des MEEFs comme indiqué dans le chapitre II (§ II.5.7.2). Tous les extraits de sédiments ont été analysés avec le nouveau spectrofluorimètre Jasco.

V.3.1. Présentation des MEEFs des extraits des sédiments

L'analyse des extraits de sédiments prélevés le long de l'Oued Chélif et de ses deux affluents révèle des MEEF caractérisant la fluorescence des matières organiques de chaque sédiment en amont et en aval des apports anthropiques pendant les deux périodes (humide et sèche). Concernant l'Oued Rhiou, l'échantillon de sédiment n'a pas pu être prélevé au niveau de la station R1 (point amont) à cause du problème d'accessibilité, donc seules les MEEFs des extraits de sédiments de la station aval (R4) seront présentées (Figure V.8).

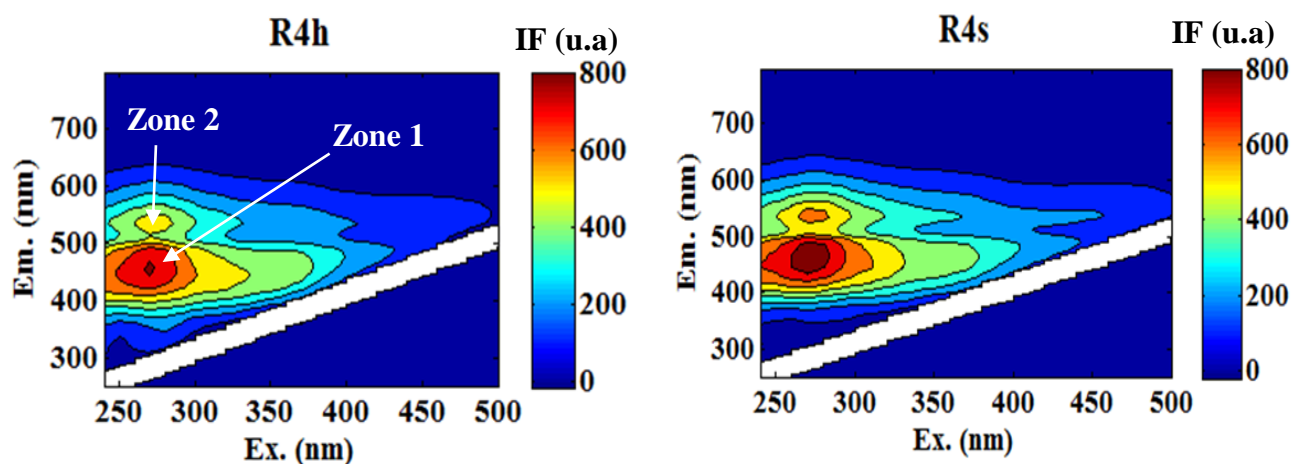


Figure.V.8. MEEFs caractéristiques des extraits de sédiments de l'Oued Rhiou à la station R4 (aval du rejet R3) en saison humide (h) et en période sèche (s).

Dans l'Oued Mina, les matières organiques fluorescentes des sédiments sont étudiées en amont (M1) et aval (M3) du rejet urbain (M2) à l'aide des MEEFs des extraits aux deux saisons (Figure V-9).

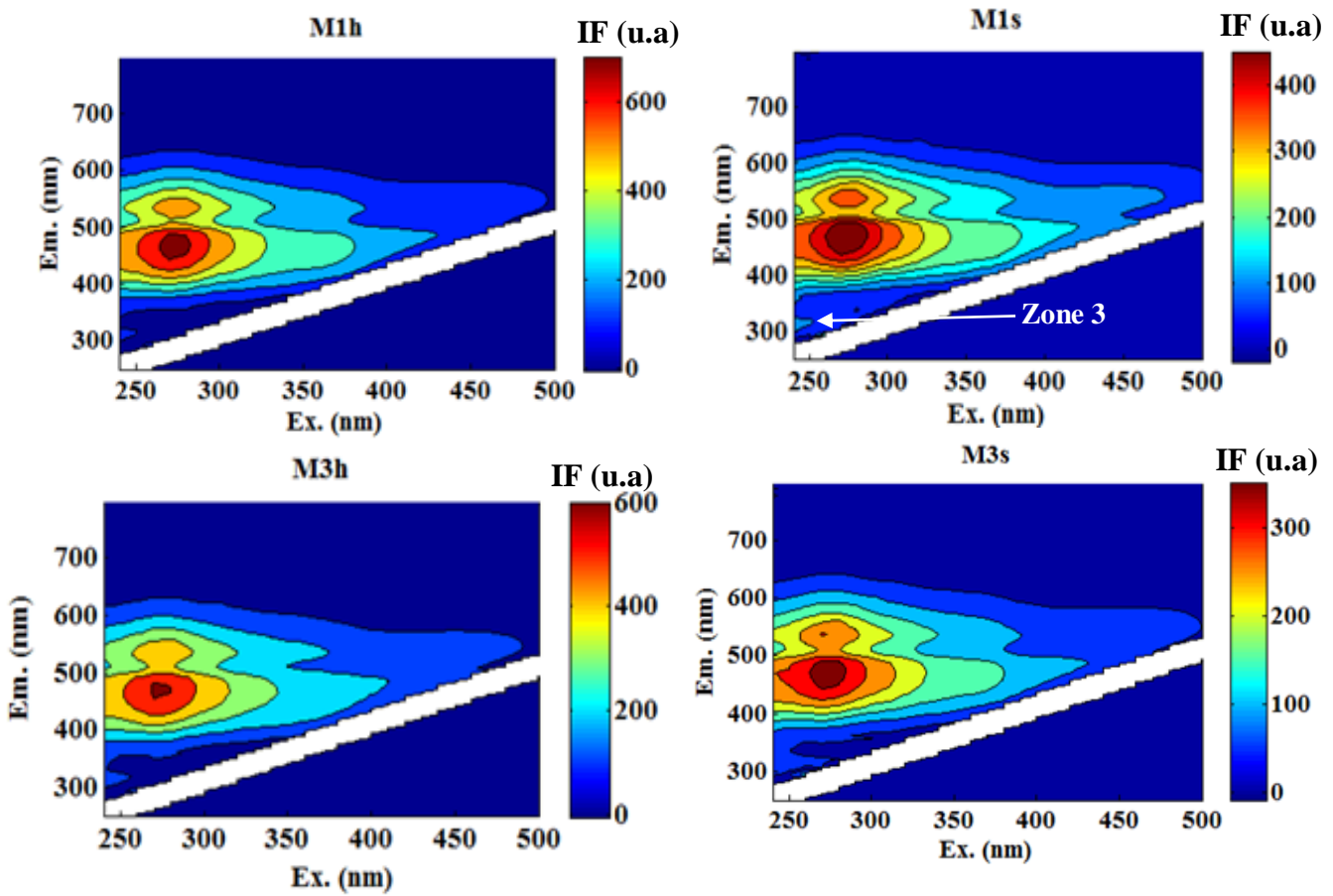


Figure.V.9. MEEFs caractéristiques des extraits des sédiments de l'Oued Mina en amont (station M1) et en aval (station M3) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).

Dans l'Oued Chélif, les matières organiques fluorescentes des sédiments sont étudiées en amont (S5) et aval (S7) du rejet urbain (S6) à l'aide des MEEFs des extraits aux deux saisons (Figure V-10).

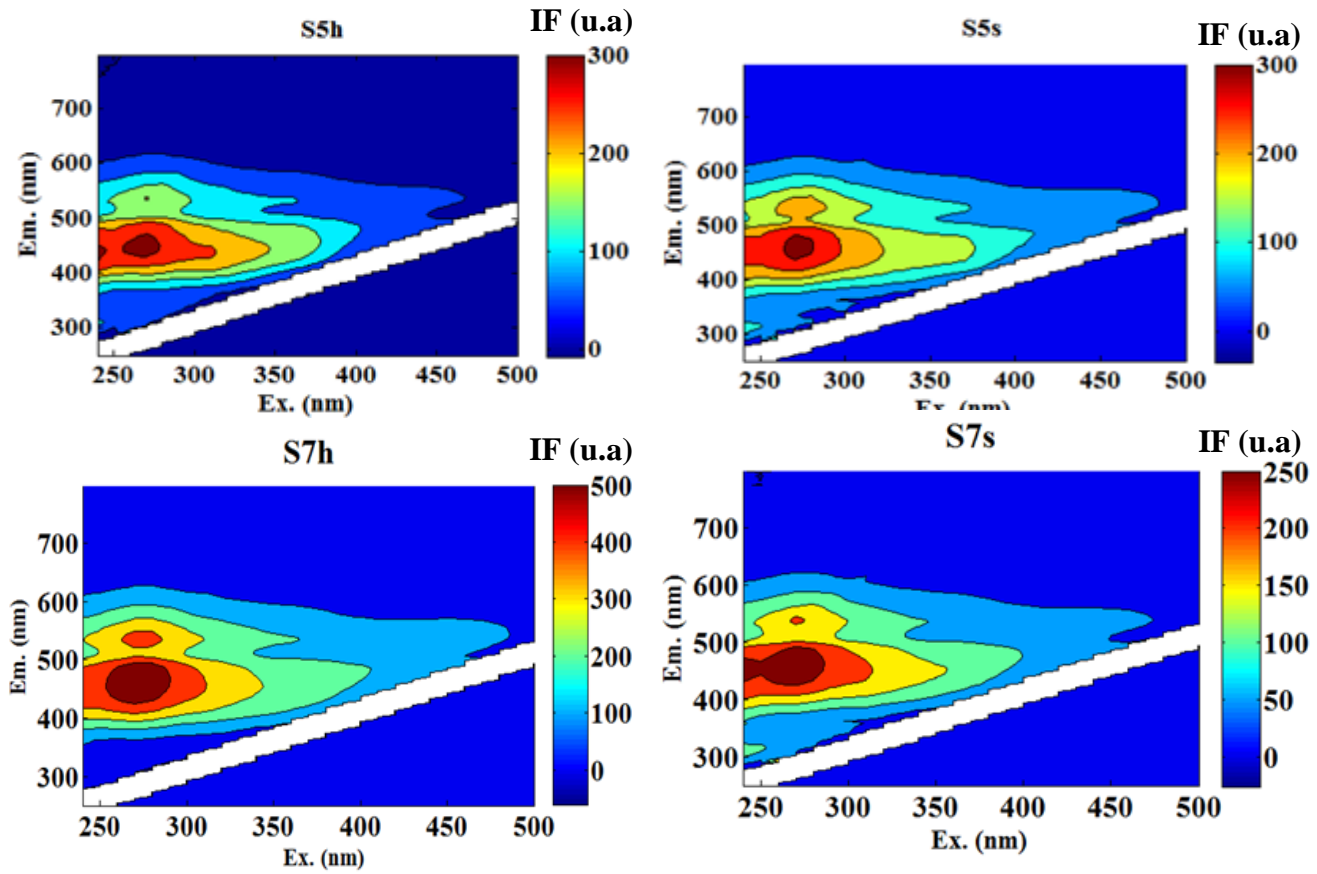


Figure.V.10. MEEFs caractéristiques des extraits des sédiments de l'Oued Chélif en amont (station S5) et en aval (station S7) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).

Toutes les MEEFs des extraits de sédiments des différentes stations montrent trois zones de fluorescence caractérisées par leur position et leur forme dont les intensités de fluorescence varient selon les stations et les saisons. La première zone de forme arrondie correspond aux pics majeurs avec des longueurs d'onde d'excitation entre 270 et 290 nm et d'émission entre 420 et 490 nm. Une deuxième zone de forme arrondie plus étroite et moins intense que la première correspond à la même zone d'excitation (270-290 nm) et une zone d'émission décalée (520-530 nm). Une troisième zone de forme allongée correspondant à des intensités plus faibles pour des longueurs d'onde d'excitation 340-370 nm et d'émission entre 400 et 460 nm, de manière similaire à celle trouvée dans les eaux et les rejets (voir paragraphe V.1.1). On remarque aussi sur certaines MEEFs M1, M3, S5 pendant les deux saisons et S7 en période sèche qu'il y a des épaulements vers des longueurs d'onde d'excitation de 270-280 nm pour une émission entre 290 et 360 nm. Cette fluorescence peut correspondre à la présence des acides aminés aromatiques et à l'indole comme il a été observé dans les eaux et les rejets (voir paragraphe V.1.1).

V.3.2. Les fluorophores des extraits de sédiments issus du traitement PARAFAC

Les MEEF obtenues à partir de l'analyse des extraits des sédiments ont été traitées par l'application de l'algorithme PARAFAC, dans les conditions indiquées (voir Chapitre 2, paragraphe II.6). Les résultats du traitement obtenus sont présentés en Annexe 8. Comme pour les eaux et les rejets, 7 fluorophores ont été détectés avec un CORCONDIA supérieur à 95%. Parmi les fluorophores on retrouve les types de tyrosine, tryptophane et indole, précédemment identifiés (Annexe 6). Dans la zone de fluorescence des acides aminés, un quatrième fluorophore a pu être identifié par comparaison des spectres avec ceux des composés purs (voir Annexe 6), il s'agit de l'acide aminé de type phénylalanine (Figure V.10), bien défini par sa MEEF et ses spectres d'excitation et d'émission de fluorescence caractéristiques.

Les 3 autres fluorophores montrent des MEEF dont les spectres de fluorescence sont spécifiques des substances humiques avec des couples de longueurs d'onde maximales excitation/émission ($\lambda_{\text{exci}}/\lambda_{\text{em}}$) de (270-370/474 nm), (270/414 nm) et (280-460/538 nm), respectivement (Figure V.10).

Ces trois autres fluorophores ont été comparés aux composants déjà identifiés dans les matières organiques naturelles par la littérature. Le fluorophore 2 (Figure V.11) est similaire à celui retrouvé par Cory et McKnight [26] et Stedmon et Markager [40,41] avec une excitation à 260-270 nm et une émission à 448-480 nm qui est assimilé au Fluorophore-UVC humique. Le fluorophore 3 (Figure V.11), avec une excitation à 250-305 nm et une émission à 412-416

nm, est identique à celui identifié par certains auteurs comme « humic-like » Fluorophore [11,27]. Le fluorophore 4, avec une excitation à 470 nm et une émission à 530 nm, ressemble au fluorophore identifié dans le travail de Hammou et al [22], il correspond au Fluorophore Humique (fl-H). Les fluorophores 2, 3 et 4 identifiés dans la présente étude sont de nature humique, ils sont présents dans les milieux aquatiques et possèdent un poids moléculaire important [32]. Dans l'ensemble, les différences dans la contribution de ces groupes de fluorescence de type humique peuvent être utilisées pour distinguer les composés terrigènes (dérivés de matériel végétal supérieur) de la matière organique dissoute d'origine autochtone (produite dans le milieu aquatique) [32].

Toujours dans l'objectif de mieux caractériser et quantifier les apports de matières organiques, nous avons étudié les variations des fluorophores d'origines protéiques [20,21]. Pour cela un nouveau traitement PARAFAC a été réalisé sur les extraits de sédiment en intégrant les droites d'étalonnage des 4 fluorophores de type tryptophane, tyrosine, phénylalanine et indole (Annexe 7) réalisées à partir de solutions de produits purs. Ainsi ces 4 fluorophores ont pu être quantifier dans chaque extrait de sédiment en convertissant les intensités de fluorescence en concentration ($\mu\text{mol. L}^{-1}$).

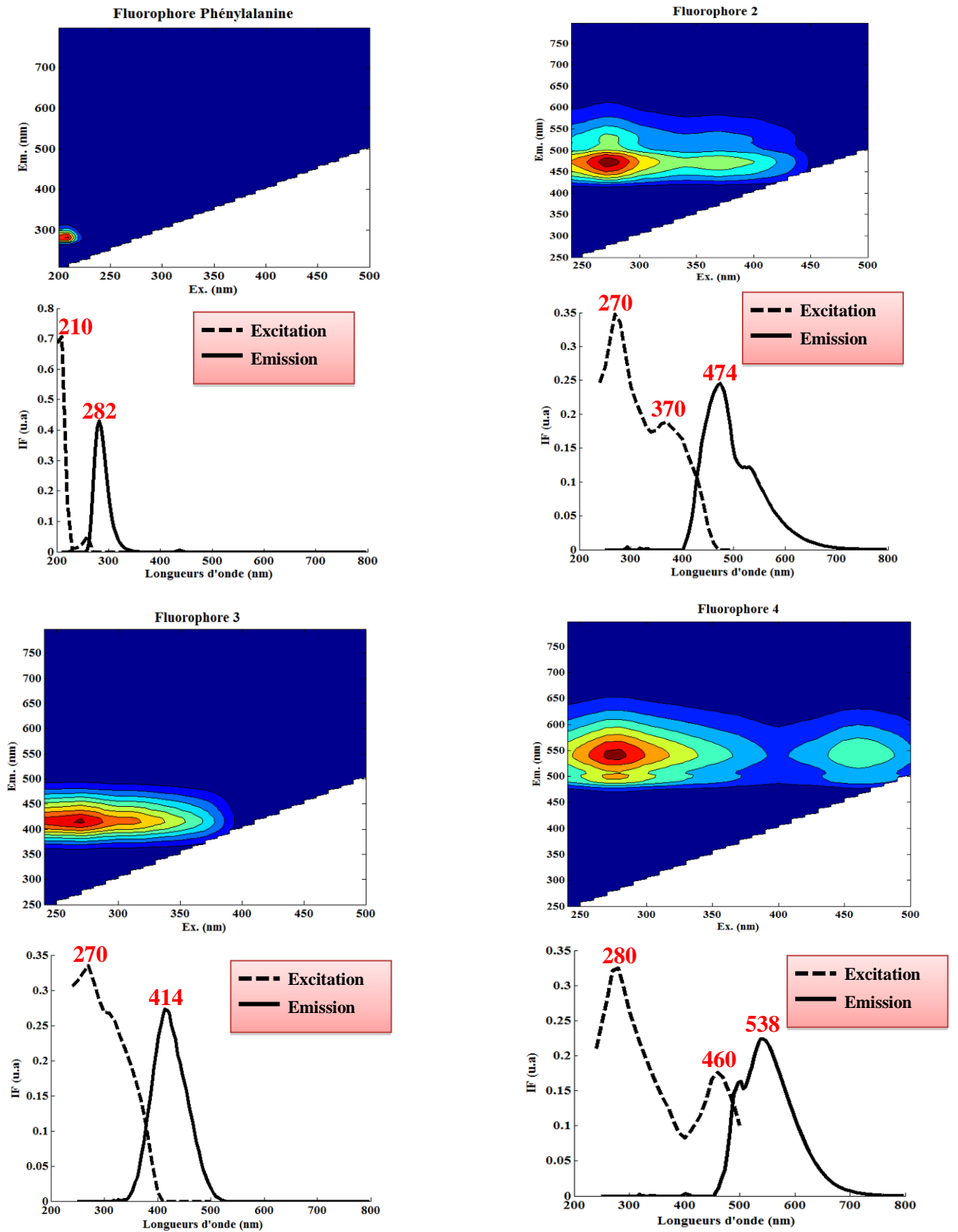


Figure.V.11. MEEF et spectres de fluorescence de 4 fluorophores issus du traitement PARAFAC des extraits de sédiments de l'Oued Chélif

V.3.3. Variations spatio-temporelles des acides aminés de type tryptophane, tyrosine, phénylalanine et de type indole dans les extraits des sédiments

La variation des concentrations de chaque acide aminé de type tryptophane, tyrosine, phénylalanine et de type indole aux différentes stations en fonction des deux périodes d'étude est présentée dans la Figure V.12.

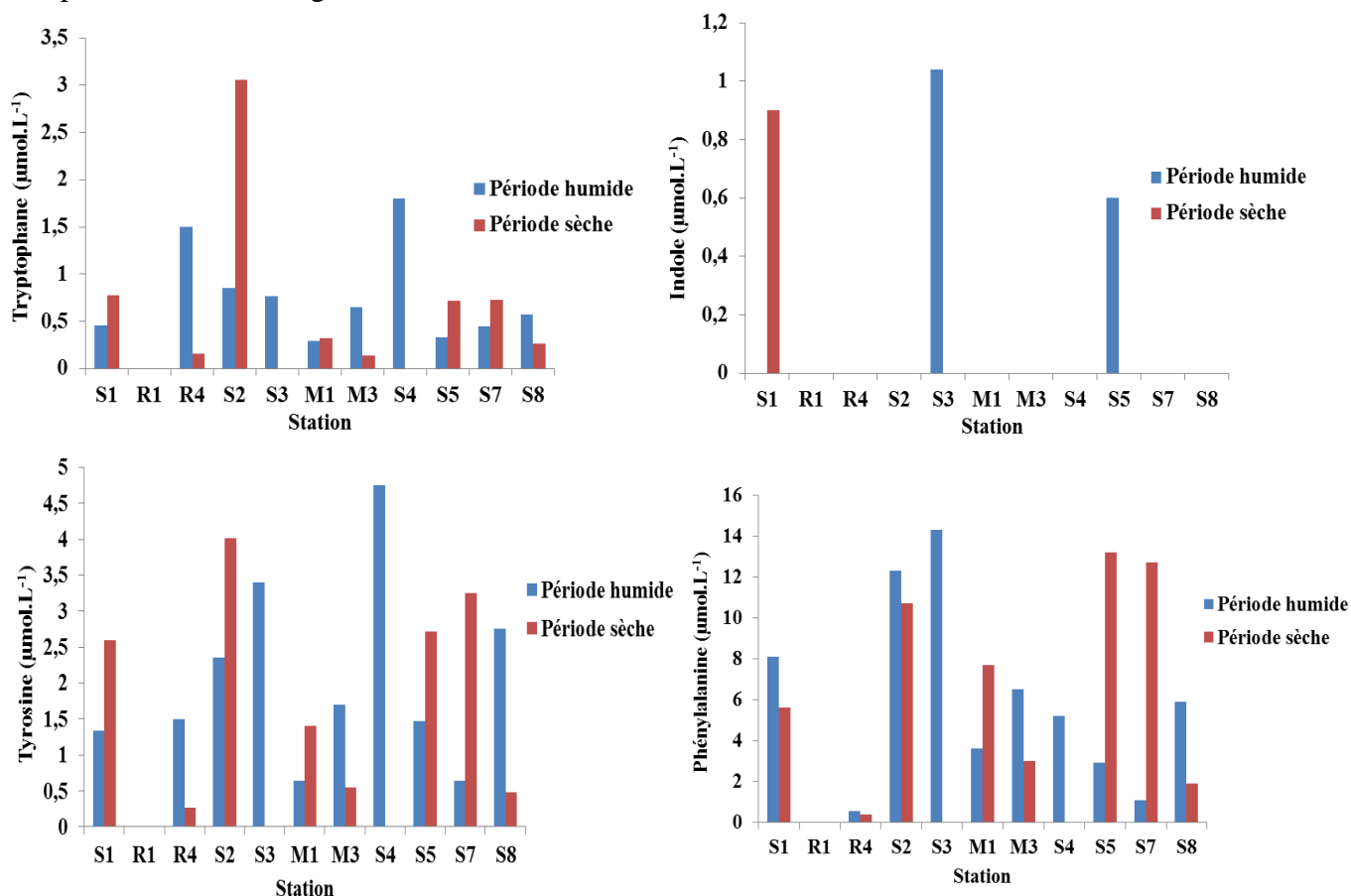


Figure.V.12. Variations spatio-temporelles des acides aminés de type tryptophane, tyrosine, phénylalanine, et de type indole le long de l'Oued Chélif et de ses deux affluents.

Globalement, on remarque la présence des trois acides aminés de type tryptophane, tyrosine et phénylalanine à toutes les stations aux deux périodes alors que l'indole est observé seulement à trois stations (S1 en période sèche, S3 et S5 en période humide). De plus, les extraits des sédiments sont particulièrement caractérisés par la présence de la phénylalanine qui était absente dans les eaux et les rejets (paragraphe V.1.3).

Le tryptophane varie entre $0,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ au niveau de la station M1 en période humide et $1,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour la station S4 pendant la même période. Par contre, la concentration maximale ($3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) est enregistrée à la station S2 en période sèche. Les apports par les rejets (R3 et

M2) pourraient expliquer la concentration élevée de tryptophane en R4 et l'augmentation de tryptophane mesurée entre M1 et M2 en période humide. Par contre, les apports du rejet S6 ne semblent pas influencer les concentrations de tryptophane qui sont similaires entre S5 et S7 aux deux périodes.

L'indole, dérivé du tryptophane, est quasiment absent de toutes les stations à l'exception des stations S3 et S5 en période humide, avec des concentrations de l'ordre de 1 et 0,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ respectivement, et dans la station S1 en période sèche avec une concentration de 0,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Sa présence ne correspond pas aux stations en aval des rejets urbains, il doit donc provenir de rejets diffus ou être produit sur place. Les concentrations d'indole dans les extraits de sédiments sont deux fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux des cours d'eau (Figure V.5). Dans les sédiments, l'utilisation des composés type tryptophane et indole comme traceurs des activités urbaines (eaux usées, déjections animales)[22] est à nuancer en prenant en compte la présence de ces composés par les rejets animaux qui vivent dans ce compartiment. Leurs variations reflèteraient aussi les activités biologiques qui se produisent dans le sédiment.

Les teneurs de tyrosine montrent une valeur maximale à la station S4 en période humide de 4,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Les autres concentrations oscillent entre 0,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station R4 et 4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à la station S2 en période sèche. En période humide, les apports par les rejets (R3, M2 et S6) pourraient expliquer la concentration élevée de tyrosine en R4 et l'augmentation de tyrosine mesurée entre M1 et M2, ainsi que celle observée entre S5 et S7 en période sèche. Les concentrations de tyrosine dans les extraits des sédiments sont deux à quatre fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux des cours d'eau (Figure V.5).

La phénylalanine présente des concentrations très élevées par rapport à celles des autres acides aminés et du type indole pour toutes les stations de prélèvement. En période humide, les valeurs les plus fortes sont mesurées aux stations S1 (8,1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), S2 (12,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), S3 (maximum de 14,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et M3 (6,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). En revanche, pendant la période sèche les valeurs maximales sont enregistrées aux stations S5 (13,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et S7 (12,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Les apports par le rejet M2 pourraient expliquer l'augmentation de phénylalanine mesurée entre M1 et M2 en période humide.

Les concentrations importantes de tyrosine et de phénylalanine ont pour origine une forte activité microbienne dans le milieu aquatique [42]. Cette activité microbienne peut provenir des apports de rejets d'activités humaines mais aussi des activités biologiques intenses qui se produisent dans le sédiment avec en particulier les processus de décomposition des organismes animaux et végétaux morts. La présence de phénylalanine seulement dans le

sédiment pourrait s'expliquer par une accumulation ou une meilleure conservation de cet acide aminé dans le sédiment.

Dans les sédiments, la présence à toutes les stations des composés de type tryptophane, tyrosine et phénylalanine à des concentrations plus élevées que dans les eaux des cours d'eau, révèlent principalement les variations des activités biologiques (animales et végétales) qui s'y produisent.

V.3.4. Calcul d'indices

La caractérisation de la matière organique fluorescente peut se faire par le calcul des indices d'humification (HIX) [27,28], d'activité biologique autochtone (BIX) [25]. Généralement la matière organique des fractions alcalines extraites du sédiment est plus aromatique et plus humifiée que celle trouvée dans l'eau [43].

Les valeurs de HIX (>4) et de BIX (>1) calculées dans les extraits des sédiments (Tableau V.2) reflètent une matière organique fortement humifiée avec une forte production biologique autochtone.

L'indice $SUVA_{254}$ montre des valeurs qui varient entre 2,8 et 81,3 $L.mg^{-1}.m^{-1}$ calculées pour les stations de prélèvement suivantes : M1, M2, M3, S5, S6, S7 et S8 pendant les deux périodes caractéristiques (humide et sèche). Cela montre la présence des substances aromatiques dans les échantillons de sédiments prélevés.

Tableau.V.2. Valeurs de HIX et BIX des extraits de sédiments aux différentes stations en fonction des deux périodes

Station	Saison	HIX	BIX
S1	humide	26,7	14,9
	sèche	27	13,8
R4	humide	16,8	9,5
	sèche	4	1,8
S2	humide	32,2	20,1
	sèche	25,8	20,4
S3	humide	29,9	20
	sèche	/	/
M1	humide	7,9	3,7

Station	Saison	HIX	BIX
M3	humide	15,4	8,5
	sèche	7,1	3,7
S4	humide	35,6	17,8
	sèche	/	/
S5	humide	16,4	10,9
	sèche	31	20,3
S7	humide	15,7	7,6
	sèche	29,7	21,6
S6	humide	13,3	8,5

Références bibliographiques

- [1] Coble PG. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine chemistry*. 1996;51:325–346.
- [2] Cammack WK, Kalff J, Prairie YT, et al. Fluorescent dissolved organic matter in lakes: relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography*. 2004;49:2034–2045.
- [3] Hudson N, Baker A, Ward D, et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of the total environment*. 2008;391:149–158.
- [4] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim JY. Excitation–emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research*. 2002;36:2571–2581.
- [5] Baker A, Genty D. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology*. 1999;217:19–34.
- [6] Kalle K. Über das Verhalten und die Herkunft der in den Gewässern und in der Atmosphäre vorhandenen himmelblauen Fluoreszenz. *Deutsche Hydrografische Zeitschrift*. 1963;16:153–166.
- [7] Parlanti E, Würz K, Geoffroy L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic geochemistry*. 2000;31:1765–1781.
- [8] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry*. 2003;82:255–271.
- [9] Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River-Dominated Estuary - *Environmental Science & Technology* (ACS Publications) [Internet]. Cité le 21 novembre 2018 : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es3007723>.
- [10] Vouvé F, Cunha LC da, Serve L, et al. Spatio-temporal variations of fluorescence properties of dissolved organic matter along the River Têt (Pyrénées-Orientales, France). *Chemistry and Ecology*. 2009;25:435–452.
- [11] Yu H, Song Y, Gao H, et al. Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river. *Environ Earth Sci*. 2015;73:5163–5171.

- [12] Carstea EM, Baker A, Pavelescu G, et al. Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrological Processes: An International Journal*. 2009;23:1937–1946.
- [13] Holbrook RD, Yen JH, Grizzard TJ. Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *Science of The Total Environment*. 2006;361:249–266.
- [14] Spencer RGM, Baker A, Ahad JME, et al. Discriminatory classification of natural and anthropogenic waters in two U.K. estuaries. *Science of The Total Environment*. 2007;373:305–323.
- [15] Maie N, Scully NM, Pisani O, et al. Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems. *Water Research*. 2007;41:563–570.
- [16] Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic geochemistry*. 2000;31:1765–1781.
- [17] Yamashita Y, Maie N, Briceño H, et al. Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2010;115.
- [18] Fellman JB, Hood E, D'Amore DV, et al. Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate rainforest watersheds. *Biogeochemistry*. 2009;95:277–293.
- [19] Hood E, Fellman J, Spencer RG, et al. Glaciers as a source of ancient and labile organic matter to the marine environment. *Nature*. 2009;462:1044.
- [20] Baker A. Fluorescence excitation- emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental science & technology*. 2001;35:948–953.
- [21] Baker A, Inverarity R, Charlton M, et al. Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution*. 2003;124:57–70.
- [22] Hammou A. Caractéristiques de la fluorescence des eaux du fleuve côtier Tet (Pyrénées-Orientales) en relation avec la matière organique naturelle du bassin versant: utilisation de l'algorithme PARAFAC. Thèse de Doctorat. Université de Perpignan Via Domitia (France), 2012, 271 p.
- [23] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and

parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*. 2008;53:1900–1908.

[24] Hernes PJ, Bergamaschi BA, Eckard RS, et al. Fluorescence-based proxies for lignin in freshwater dissolved organic matter. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2009;114.

[25] Ferretto N. Etude de la matière organique dissoute fluorescente et évaluation de la pression anthropique en Méditerranée nord-occidentale. Thèse de Doctorat. Université de Provence Aix-Marseille 1 (France), 2014, 267 p.

[26] Zhao H. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Thèse de Doctorat. Université du Sud de Toulon (France), 2011, 167 p.

[27] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*. 1999;38:45–50.

[28] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*. 2002;36:742–746.

[29] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*. 2009;40:706–719.

[30] Eisler R. *Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals, Three Volume Set*. CRC press; 2000.

[31] Honkanen JO, Wiegand C, Kukkonen JV. Humic substances modify accumulation but not biotransformation of pyrene in salmon yolk-sac fry. *Aquatic toxicology*. 2008;86:239–248.

[32] Fellman JB, Hood E, Spencer RG. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*. 2010;55:2452–2462.

[33] Belhadj M. Etude de la pollution de l'Oued Chélif et traitement par Plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR. Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie), 2012, 271 p.

[34] Belhadj M, Ghezzar M, Abdelmalek F, et al. Assessment of the sediment contamination by heavy metals of the Chélif river, Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin* 3. 2006;186–192.

- [35] Douaoui A, Hervé N, Walter C. Detecting salinity hazards within a semiarid context by means of combining soil and remote-sensing data - ScienceDirect. *Geoderma*. 2006;217–230.
- [36] Négrel P, Millot R, Petelet-Giraud E, et al. Impact of rock weathering on the chemical composition of groundwater determined by inverse modeling in large sedimentary basins. *Procedia Earth and Planetary Science*. 2013;7:615–619.
- [37] Nishio Y, Okamura K, Tanimizu M, et al. Lithium and strontium isotopic systematics of waters around Ontake volcano, Japan: Implications for deep-seated fluids and earthquake swarms. *Earth and Planetary Science Letters*. 2010;297:567–576.
- [38] Bu H, Song X, Guo F. Dissolved trace elements in a nitrogen-polluted river near to the Liaodong Bay in Northeast China. *Marine Pollution Bulletin*. 2017;114:547–554.
- [39] Koukal B, Dominik J, Vignati D, et al. Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental Pollution*. 2004;131:163–172.
- [40] Stedmon CA, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*. 2005;50:686–697.
- [41] Cory RM, McKnight DM. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental science & technology*. 2005;39:8142–8149.
- [42] Jørgensen L, Stedmon CA, Kragh T, et al. Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry*. 2011;126:139–148.
- [43] Mouloubou OR. Développement spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans les extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux: application à un sol agricole amendé par du compost. Thèse de Doctorat. Université de Provence Aix-Marseille 1 (France), 2015, 246 p.

Conclusion générale

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'évaluation de la qualité environnementale de l'Oued Chélif, il constitue un premier état des lieux de la région du Chélif dans sa partie aval. Le choix de notre zone d'étude a été porté sur l'Oued Chélif, puisqu'il est le plus grand fleuve d'Algérie, ses eaux sont notamment utilisées pour la potabilisation et pour l'irrigation. Ces dernières décennies, l'Oued Chélif subit une forte pression anthropique dû à la croissance démographique importante, à la forte industrialisation ainsi qu'aux activités agricoles intenses. Ces activités produisent des volumes importants d'eaux usées non traitées rejetées directement dans le milieu naturel, ce qui peut menacer l'homme et son environnement.

Cette étude est une première étude complète des milieux aquatiques en intégrant à la fois les paramètres physico-chimiques, métalliques et traceurs fluorescents dans les compartiments eau et sédiment pour les 2 périodes climatiques caractéristiques (humide et sèche) suivies en 2015.

Ce travail nous a permis :

- De caractériser les apports des 4 rejets non traités (R2, R3, M2 et S6) identifiés se déversant dans l'Oued Chélif et ses deux affluents l'Oued Mina et l'Oued Rhiou ;
- D'évaluer l'impact de ces rejets et de mettre en évidence des rejets diffus qui affectent la qualité des eaux et des sédiments des trois cours d'eau en fonction de deux périodes climatiques caractéristiques humide et sèche.

Les eaux du cours d'eau principal, l'Oued Chélif, ont révélé une pollution principalement dans sa partie aval. Le rejet urbain (S6) a montré des concentrations élevées en DCO, NO_2^- , MES, tryptophane et tyrosine particulièrement en période sèche, et en indole et Cr en période humide. Les stations S5 et S7 se caractérisent par la présence de Cl^- et SO_4^{2-} aux deux périodes ; par des concentrations élevées en DCO et en NO_3^- en période humide ; tandis que les MES et les éléments Zn, Al, Mn, Fe, As et Pb sont prédominants en période sèche. La pollution qui atteint la mer Méditerranée (S8) est due à la présence de NO_2^- aux deux saisons, alors les paramètres DCO, SO_4^{2-} , MES sont élevés en période humide et As est retrouvé en période sèche. Dans la partie amont (S1), une pollution métallique (Al, Mn, Fe, As, Pb) a également été détectée dans les eaux en période humide. Dans les sédiments de l'Oued Chélif, on retrouve cette contamination métallique (Al, Mn, Fe, As, Cr, Ni, As, Cb) à la station amont (S1) en période humide ainsi que la présence d'indole en période sèche. On retrouve également la pollution dans sa partie aval (S5 et S7) avec des teneurs élevées de

phénylalanine, tyrosine, Cu, Zn, As, Cd, Pb en période sèche et Al, Fe, Cr, Mn, Ni aux deux périodes.

Les eaux de l'Oued Rhiou présentent une DBO₅ élevée et sont chargées en SO₄²⁻ aux deux périodes. Le rejet « industriel » (R2) a des valeurs élevées en Cl⁻ et NO₃⁻ en période humide. Le rejet urbain (R3) est caractérisé par la présence de tryptophane surtout en période sèche et de tyrosine aux deux saisons. La plus forte contamination métallique (Cu, Zn, Al, Fe, Cr, Ni, Pb) a été mise en évidence en période sèche à la station R4 située en aval des rejets. Les sédiments de cette dernière station (R4) présentent également la plus grande pollution en Al, Cd, Cr aux deux saisons ; alors que les paramètres tryptophane, tyrosine, Cu, Zn, Pb sont élevés en période humide et Fe, Mn, Ni, As en période sèche.

Les eaux de l'Oued Mina ont montré des valeurs de DCO élevées en période humide et de fortes concentrations de Cl⁻ en période sèche. Le rejet urbain (M2) apporte des teneurs fortes de NO₂⁻ et SO₄²⁻ aux deux périodes ; de Cl⁻, DCO, indole en période humide ; MES, tryptophane, tyrosine, Cu, Zn, As, Pb en période sèche. Ce cours d'eau est également caractérisé par une contamination métallique naturelle (Li, Sr) majoritaire en période sèche provenant des sols salins de type Solonchak du bassin versant qui contiennent souvent ces deux éléments en abondance. Dans les sédiments de ce cours d'eau, tous les métaux sont présents mais en quantité faible par rapport aux sédiments des deux autres cours d'eau. Ces sédiments se caractérisent par des valeurs élevées de tyrosine et phénylalanine à la station M1 en période sèche et à la station M3 en période humide.

La contamination des eaux de ces cours d'eau est fortement liée aux rejets des activités urbaines, agricoles, et industrielles fortement développées dans la région, mais aussi aux activités artisanales comme les tanneries (stations S5 et S7), ainsi qu'aux lixiviats du centre d'enfouissement technique situé à proximité des stations S5, S7 et S8. Elle est également liée à la pollution diffuse tout au long de l'Oued Chélif, ce qui complique souvent l'identification des sources de pollution. Les ratios DCO/DBO₅ calculés pour tous les échantillons d'eau ont montré que la pollution présente dans les cours d'eau est majoritairement très peu biodégradable.

Ces constatations ont été confirmées par un traitement statistique des paramètres analysés dans l'eau : physico-chimiques (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, DCO, DBO₅, MES), métaux (Cu, Zn, Al, Fe, Mn, Ni, Cr, As, Cd, Pb) et traceurs fluorescents (tryptophane, tyrosine et indole), ce traitement nous a permis de caractériser les rejets urbains non traités (M2 et S6) par la

présence de traceurs fluorescents (tryptophane, tyrosine et indole) et de NO_2^- et MES. Nous avons déduit aussi la contamination métallique au niveau de la station R4 par la présence de Cu, Zn, Al, Fe, Cr, Ni, Pb. La présence des éléments naturels Sr et Li liés au Cl^- a montré l'influence des sols salins sur les stations M1 et M3.

Les variations spatio-temporelles des métaux et des métaux traces dans les sédiments ont montré que, les sédiments prélevés dans l'Oued Chélif sont contaminés par Cu, Zn, Al, Cr, Ni, As, Cd et Pb aux stations S5 et S7, plus particulièrement en période sèche. Ce qui peut être expliqué d'une part, par les apports des activités agricoles (utilisation intense des engrais et de pesticides) et d'autre part, par les rejets des lixiviats du centre d'enfouissement technique situé à proximité des stations S5 et S7. Les niveaux les plus élevés de Al, Fe, Cr, Ni et Cd ont été observés à la station R4 pendant les deux périodes. Cela peut être lié aux rejets industriels déversant pas loin de cette station dont les points de rejets n'ont pas pu être identifiés sur le terrain. Par contre, les sédiments prélevés dans l'Oued Mina révèlent une contamination relativement faible par rapport à celle enregistrée dans les stations précédentes. L'étude de la contamination métallique des sédiments a été évaluée par le calcul de facteurs et d'indices. Le calcul des facteurs d'enrichissement (FE normalisé avec Al) et des indices de géo-accumulation indiquent des enrichissements sévères en Zn, Cd et Pb à la station R4 en période humide, en Cu aux stations R4 et S5 en période sèche et en As aux stations S2 et S8. Cependant, les calculs de facteurs écologiques ont montré que ces sédiments semblent présenter un risque écologique faible.

Les résultats du traitement des données métalliques par ACP nous a permis de classer les métaux présents dans les sédiments des différentes stations en 3 classes :

- La première classe concerne les contaminants (Cu, Zn, Pb et Cd) liés principalement aux stations R4 et S5 ;
- La deuxième classe regroupe les éléments telluriques (As, Ni, Fe, Mn, Cr, Al) présents dans la majorité des stations localisées sur l'Oued Chélif ;
- La dernière classe contient le Sr qui est un élément naturel présent dans les sols salins, cet élément est lié aux stations M1 et M3.

La présente étude a montré que les eaux usées non traitées combinées aux rejets industriels et agricoles provoquent la dégradation de la qualité de l'eau et des sédiments des cours d'eau Oued Cheliff, Oued Rhiou et Oued Mina. Ce qui rend les eaux des cours d'eau impropres à l'irrigation et à la production de l'eau potable. Pour l'avenir, l'établissement d'un traitement

des rejets urbains avant de rejoindre les cours d'eau devrait être envisagé pour améliorer la qualité de l'eau. Dans le contexte de l'évolution démographique récente et rapide de cette zone géographique, l'amélioration de la qualité de l'eau représente un véritable défi pour l'Oued Cheliff, principale ressource en eau d'irrigation et eau potable du nord-ouest de l'Algérie.

Perspectives

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse ainsi que leurs interprétations souvent incomplètes, révèlent les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de ces investigations. Ce qui permet d'envisager plusieurs perspectives de recherche qui peuvent être :

À court terme :

- Faire des prélèvements avec des répliquats pour les eaux et les carottes sédimentaires dans les cours d'eau dans le but d'avoir des échantillons plus représentatifs de la station.
- Analyser les métaux dans les particules afin d'étudier leur répartition entre les deux phases dissoute et particulaire, cela en fonction des conditions physico-chimiques et des processus régissant le milieu. Ce qui nous permettrait par la suite de mieux comprendre le phénomène de transfert des métaux entre la colonne d'eau et le sédiment.
- Caractériser les matières organiques fluorescentes des sédiments dans les fractions des acides fulviques (AF) et des acides humiques (AH) ce qui permettrait d'étudier les associations métaux-matière organique en prenant en compte des phénomènes de complexation des métaux dans les deux fractions ayant un degré d'humification différent.
- Etudier la composition du fond géochimique de la région de Chélif, en mesurant les éléments métalliques dans les roches des stations du bassin versant loin de l'anthropisation. Ce travail pourra servir de référence pour les futures recherches s'intéressant à l'étude environnementale de l'Oued Chélif.
- Quantifier la contamination métallique et organique des sédiments à des profondeurs plus importantes (> 10 cm) pour expliquer le comportement des polluants vis-à-vis des processus de diagenèse précoce dans le but de déterminer le degré de contamination métallique en fonction du niveau de sédimentation.
- Prendre en compte des paramètres microbiologiques serait intéressant pour confirmer l'impact des rejets urbains sur la qualité des eaux de l'Oued Chélif et ses deux affluents surtout qu'elles sont principalement destinées à la potabilisation et à l'irrigation.

À long terme

- Réaliser une étude écologique serait intéressante pour évaluer l'impact de la pollution présente dans l'Oued Chélif et ses deux affluents sur les organismes vivants du milieu.
- Faire une évaluation plus poussée en étudiant d'autres polluants comme les HAP, PCB, pesticides pour compléter ce qui a été fait auparavant.
- Etudier l'impact de la pollution sur la santé humaine des agglomérations de la région et informer les autorités, afin de mettre en place un plan de gestion pour limiter le danger des maladies hydriques liées à la pollution.
- Faire des propositions de mise en place de traitements adéquats pour réduire la pollution déversée dans l'Oued Chélif et ses deux affluents.

ANNEXE1

Cartes géologiques

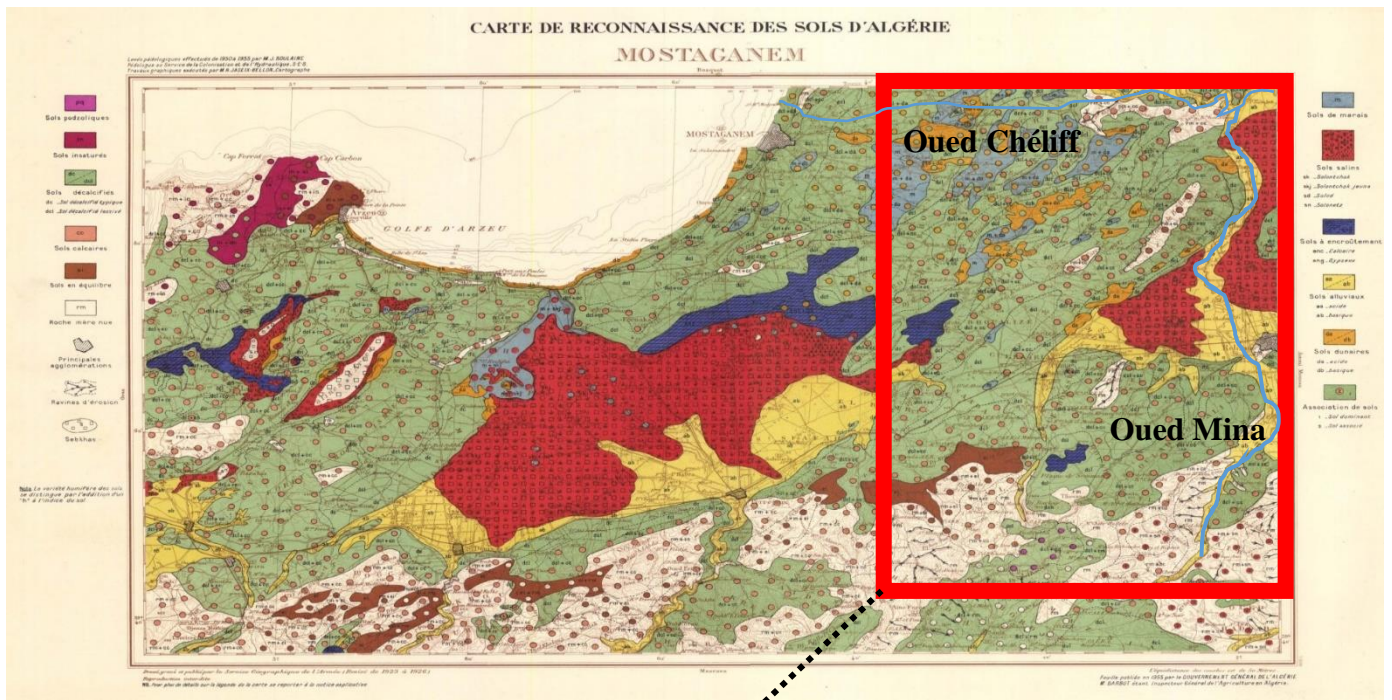


Figure.2. Carte pédologique de la région de Mostaganem (Boulain and Bellon 1955)

ANNEXE2

Normes pour l'évaluation de la qualité de l'eau

Tableau 1. Normes Algériennes de rejets des effluents liquides industriels

Paramètres	Unité	Valeurs limites	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
MES	mg/L	35	40
Azote Kjeldahl	mg/L	30	40
Phosphore total	mg/L	10	15
DCO	mg/L	120	130
DBO ₅	mg/L	35	40
Aluminium	mg/L	3	5
Substance toxiques bioaccumulables	mg/L	0,005	0,01
Cyanures	mg/L	0.1	0,15
Fluor	mg/L	15	20
Indice de phénols	mg/L	0,3	0,5
Hydrocarbure totaux	mg/L	10	15
Huiles et graisses	mg/L	20	30
Cadmium	mg/L	0,2	0,25
Cuivre total	mg/L	0,5	1
Mercure total	mg/L	0,01	0,05
Plomb total	mg/L	0,5	0,75
Chrome total	mg/L	0.5	0,75
Etain total	mg/L	2	2,5
Manganèse	mg/L	1	1,5

Nickel total	mg/L	0,5	0,75
Zinc total	mg/L	3	5
Fer	mg/L	3	5
Composées organiques chlorés	mg/L	5	7

Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006. Normes Algériennes pour les rejets industriels. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.

Tableau 2. Normes Algériennes des eaux superficielles et souterraines destinées à la consommation humaine

Groupes de paramètres	Paramètres	Unité	Valeurs maximales	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l échelles pt	200	20
	Odeur (taux de dilution à 25°C)	/	20	30
Paramètres physicochimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Chlorures	mg/l Ci	600	500
	Concentrations en ions hydrogène (pH)		≥ 6,5 et ≤ 9	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité	μS/cm à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	mg d'O ₂ /l	7	< 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg d'O ₂ /l	30	/
	Matières en suspension	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l	400	400
	Température	°C	25	25
Paramètres chimiques	Ammonium	mg/l	4	0,5
	Baryum	mg/l	1	0,7
	Bore	mg/l	1	1

	Fer dissous	mg/l	1	0,3
	Fluor	mg/l	2	1,5
	Manganèse	mg/l	1	0,05
	Nitrates	mg/l	50	50
	Phosphore	mg/l	10	5
	Arsenic	µg/l	100	10
	Cadmium	µg/l	5	5
	Chrome	µg/l	100	50
	Cuivre	mg/l	2	0,05
	Cyanures	µg/l	100	50
	Mercure	µg/l	10	6
	Plomb	µg/l	50	10
	Sélénium	µg/l	50	10
	Zinc	mg/l	5	5
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	µg/l	1	0,2
	Hydrocarbures dissous	µg/l	1000	10
	Phénols	µg/l	2	0,5
	Agents de surface	mg/l	0,5	0,2
	Azote Kjeldahl	mg/l	3	1
	Pesticides	µg/l	1	0,5
Paramètres	Escherichia coli	n/100ml	20.000	20

microbiologiques	Entérocoques	n/100ml	10.000	20
	Salmonelles	/	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml

Décret exécutif n°11-219 du 20 Rabie El Aouel 1432, correspondant au 12 avril 2011. Normes Algériennes de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.

Tableau 3. Normes Algériennes des eaux usées épurées destinées à des fins d'irrigation

Paramètres		Unité	Concentrations maximales admissibles
Physiques	pH	/	$6,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$
	MES	mg/l	30
	CE	dS/m	3
	Infiltration le SAR=0-3CE		0,2
	3-6		0,3
	6-12	dS/m	0,5
	12-20		1,3
	20-40		3
Chimiques	DBO ₅	mg d'O ₂ /l	30
	DCO	mg d'O ₂ /l	90

	Chlorure (Cl)	meq/l	10
	Azote (NO ₃ ⁻ -N)	mg /l	30
	Bicarbonates (HCO ₃)	meq/l	8,5
Eléments toxiques (*)	Aluminium	mg/l	20
	Arsenic	mg/l	2
	Béryllium	mg/l	0,5
	Bore	mg/l	2
	Cadmium	mg/l	0,05
	Chrome	mg/l	1
	Cobalt	mg/l	5
	Cuivre	mg/l	5
	Cyanures	mg/l	0,5
	Fluor	mg/l	15
	Fer	mg/l	20
	Phénols	mg/l	0,002
	Plomb	mg/l	10
	Lithium	mg/l	2,5
	Manganèse	mg/l	10
	Mercure	mg/l	0,01
	Molybdène	mg/l	0,05
	Nickel	mg/l	2
Sélénium	mg/l	0,02	

	Vanadium	mg/l	1
	Zinc	mg/l	10

Arrêté interministériel du 8 safar, correspondant au 2 janvier 2012. Spécifications des Eaux Usées Epurées Utilisées à des Fins d'Irrigation. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.

Tableau 4. Normes Françaises des eaux destinées à la consommation humaine

Paramètre	Unité	Valeur limite
Conductivité	µS/cm	180 à 1000 à 20°C
Cl ⁻	mg/l	250
SO ₄ ²⁻	mg/l	250
Turbidité	NFU	1
As	µg/l	10
Cd	µg/l	5
Cr	µg/l	50
Cu	mg/l	2
Ni	µg/l	20
Pb	µg/l	10
Al	µg/l	200
Fe	µg/l	200

Articles R.1321-1 à R.1321-66 et annexes 13-1 à 13-3, correspondant au 25 décembre 2013. Normes françaises de l'eau destinée à la consommation humaine.

ANNEXE 3

Méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques

1. Analyseur multiparamétriques

Les mesures de différents paramètres ont été réalisées à l'aide d'une mallette multiparamétrique de marque « **CONSORT C562** ». Elle permet de faire des mesures *in situ* de pH, oxygène dissous, conductivité, salinité, après un étalonnage minutieux.

Tableau 1. Caractéristiques de l'analyseur CONSORT C562

pH	0 à 14
Conductivité	0 à 1000 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$
Température	0 à 100 °C



Figure 3.1. Analyseur (mallette) multiparamétrique

Les valeurs de pH et de température mesurées *in situ* sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau2) :

Tableau 2. Valeurs de pH et de température mesurées le long des cours d’eaux en fonction de deux saisons humide et sèche

Station	pH		Température (°C)	
	Période humide	Période sèche	Période humide	Période sèche
S1	7,5	6,8	13,2	11,3
R1	7,4	7,6	13,4	11,0
R2	7,8	7,6	19,7	29,1
R3	7,5	7,9	17,1	30,9
R4	7,8	7,6	18,8	13,1
S2	7,5	7,5	15,0	11,7
S3	8,6	/	23,0	/
M1	6,5	7,9	14,3	27,2
M2	6,5	8,3	14,3	28,2
M3	6,6	7,9	15,0	27,2
S4	7,3	/	24,3	/
S5	6,7	7,5	26,1	27,9
S6	6,8	7,6	18,1	29,3
S7	6,7	7,6	13,0	28,1
S8	6,7	8,3	12,3	28,8

2. Matières solides en suspension (MES) AFNOR (NF T90-105)

Mode opératoire

Etape 1: On lave un papier filtre avec de l'eau distillée, puis on l'introduit dans l'étuve à 60°C pendant 12 heures. Le papier filtre est ramené ensuite dans un dessiccateur pour une éventuelle mesure exacte du poids P_0 du papier.

Etape 2: On filtre 100 ml d'eau d'effluent, on procède comme à l'étape 1 et on mesure le poids P_1 . La valeur des matières en suspension (MES) est donnée par :

$$\text{MES (mg/l)} = \frac{(P - P_0) 1000}{V}$$

P_0 : poids du papier filtre vide (mg)

P_1 : poids du papier filtre après filtration (mg)

V : volume d'échantillon filtré (ml)

3. Dosage des sulfates Méthode Néphélométrie AFNOR NF T90-040

Les sulfates sont dosés par la méthode néphélométrique par principe de précipitation des ions sulfates, en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique, stabilisation du précipité à l'aide d'un agent stabilisant.

Réactifs

- Solution de chlorure de baryum : dissoudre 10 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans une fiole de 100 ml, ajouter 5 ml de solution de polyvinylpyrrolidone ou 20 ml de la solution de Tween 20 puis complété avec l'eau distillée.
- Solution mère étalon d'ions sulfates : dissoudre 0,1775 g de sulfate de sodium anhydride Na_2SO_4 dans l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.
- Acide chlorhydrique 10% (v/v).

Courbe d'étalonnage

Dans une série de bécher de 100 ml, on introduit successivement (Tableau 3) :

Tableau 3. Courbe d'étalonnage des sulfates

Numéro de bêcher	Témoin	1	2	3	4	5	6
Eau distillée (ml)	50	49	47	45	43	41	40
Na_2SO_4 (ml)	0	1	3	5	7	9	10
HCl 10% (ml)	1	1	1	1	1	1	1
BaCl_2 (ml)	5	5	5	5	5	5	5

On agite magnétiquement 1 ou 2 fois puis on laisse reposer pendant 15 minutes et on note la lecture des absorbances à la longueur d'onde $\lambda = 650 \text{ nm}$.

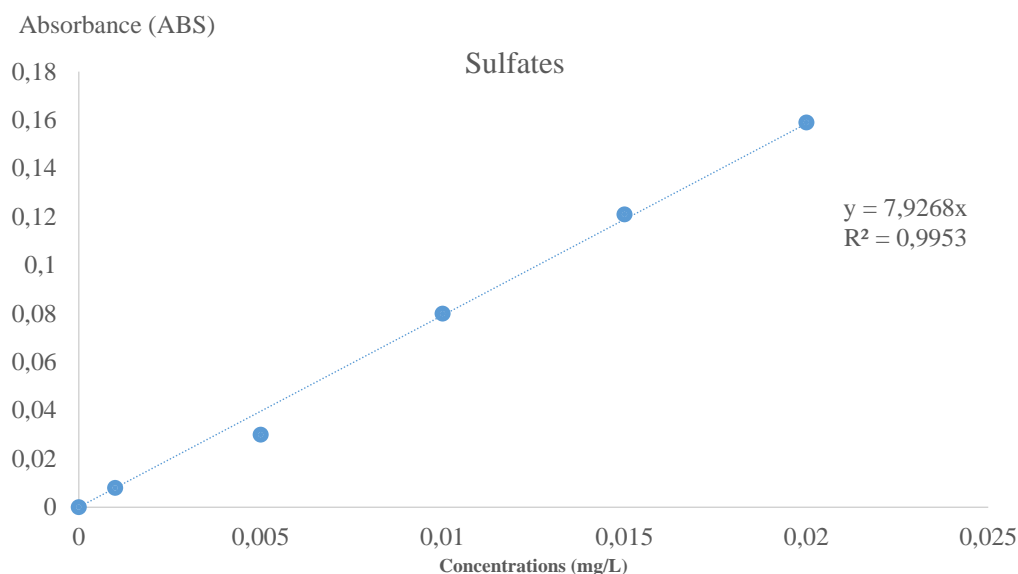


Figure 3.2. Droite d'étalonnage des sulfates

Mesure

50 ml de l'échantillon sont prélevés sur lequel on ajoute 1 ml de l'acide chlorhydrique à 10% et 5 ml de l'agent stabilisant, puis poursuivre de la même manière que pour la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de sulfates est représentée dans la figure 2.

4. Dosage des nitrites Méthode de ZAMBELLI AFNOR NF T90-013

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Mode opératoire

Le complexe coloré jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. On réalise alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de Nitrite à $0,0023 \text{ g.l}^{-1}$.

Réactifs

- Ammoniaque pur.
- Réactifs de ZAMBELLI :
 - Acide chlorhydrique ($d=1,19$) 260 ml.
 - Acide sulfanilique 5 g.
 - Phénol cristallisé 7,5 g.

- Chlorure d'ammonium 135 g.
- Eau distillée 625 ml.

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl plus l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie. Après la dissolution complète, ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de NO_2^- à $0,23 \text{ g.l}^{-1}$.
 - Nitrites de sodium $0,345 \text{ g.l}^{-1}$.
 - Eau distillée 1000 ml.
- Solution fille $0,0023 \text{ g.l}^{-1}$.

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalons.

Tableau 4. Courbe d'étalonnage des nitrites

N°	Témoin	1	2	3	4	5
Solution fille étalon (ml)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée (ml)	50	49	45	40	35	30
Réactif Zambelli (ml)	2	2	2	2	2	2
10 minutes						
Ammoniaque pure (ml)	2	2	2	2	2	2

Mode opératoire

Prélever 50 ml d'échantillon à analyser, ajouter 2 ml de réactif de ZAMBELLI puis laisser reposer 10 minutes ensuite introduire 2 ml d'ammoniaque pur. La droite d'étalonnage obtenue est présentée par la figure 3.3.

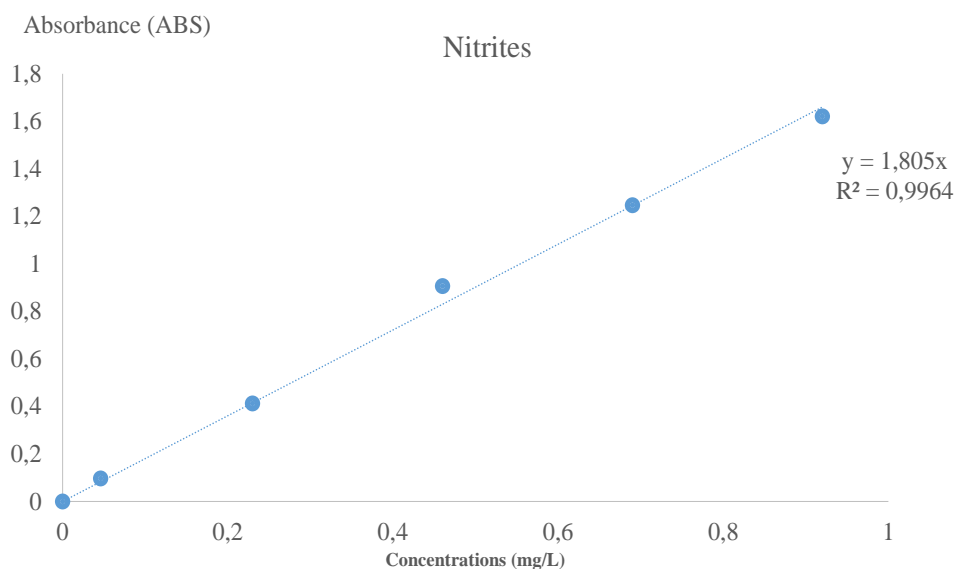


Figure 3.3. Droite d'étalonnage des nitrites

5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium AFNOR NF T90-012

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

- Solution de salicylate à 0,5% à renouveler chaque 24 heures .
- Acide sulfurique (d=1,84) .
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium .
- Hydroxyde de sodium 400 g.
- Tartrate de sodium et potassium 60 g.
- Eau distillée 1000 ml.

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à 0,1 g.l⁻¹ .
- Nitrate de potassium 0,722 g .
- Eau distillée 1000 q.s.
- Solution fille étalon à 0,005 g.l⁻¹ .

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons.

Tableau 5. Courbe d'étalonnage des nitrates

N°	Témoin	1	2	3	4
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Salicylates de Sodium (ml)	1	1	1	1	1

Evaporer à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 ml d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 ml de l'eau distillée et 15 ml de la solution hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture d'absorbance à 415 nm.

Mode opératoire

Introduire 10 ml de l'échantillon à analyser, ajouter 1 ml de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Préparer un témoin avec 10 ml de l'eau distillée. Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg.l⁻¹), pour obtenir la concentration des nitrates, multiplié par 4,43.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure 4.2

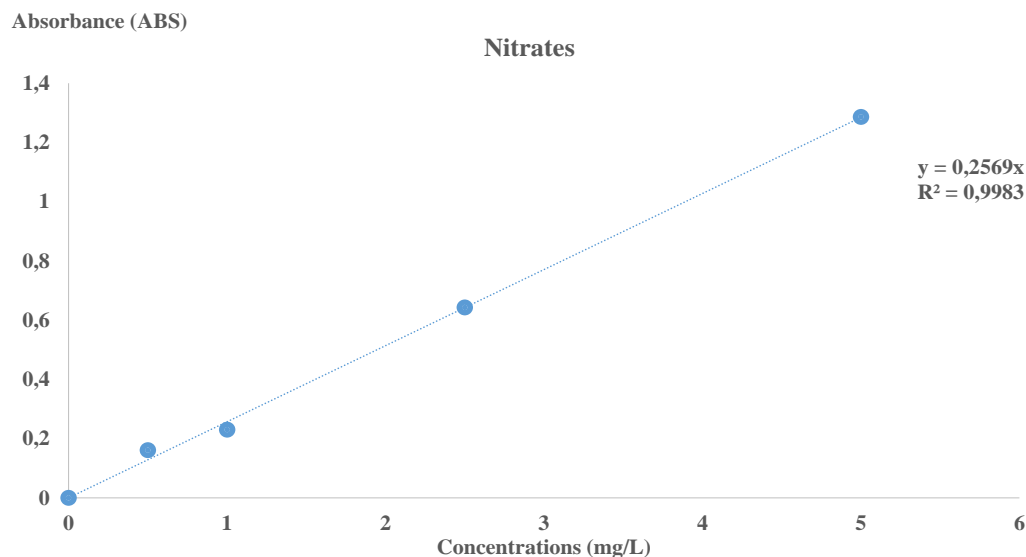


Figure 3.4. Droite d'étalonnage des nitrates

6. Dosage des chlorures – Méthode de Mohr AFNOR NF T90-014

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate argent.

Réactifs :

- Acide nitrique pur.
- Carbonate de calcium pur.
- Solution de chromate de potassium à 10%.
- Solution de nitrate d'argent N/10.

Mode opératoire

Introduire 100 ml d'eau à analyser, préalablement filtrée, dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10%.

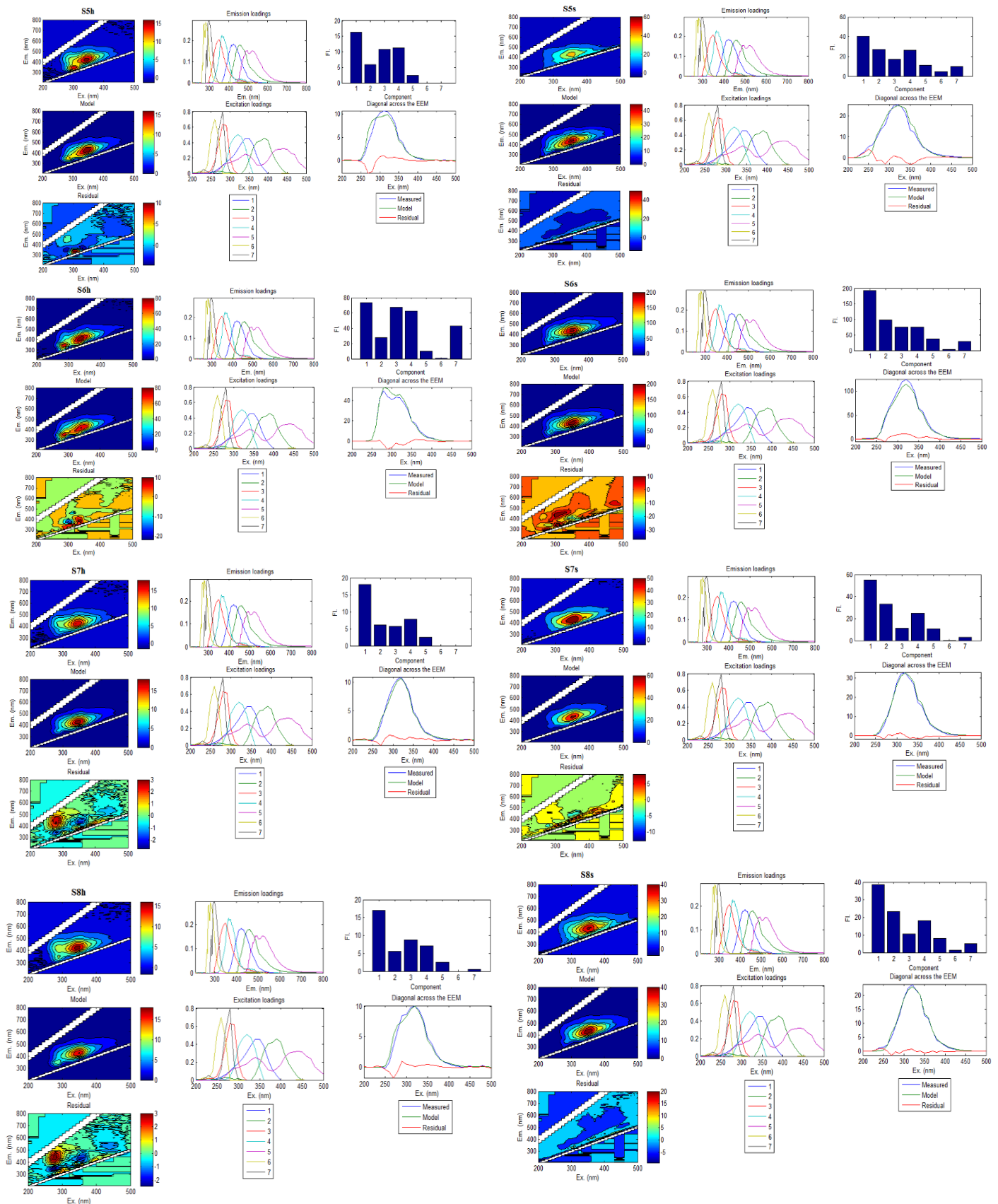
Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes.

Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent N/10 utilisés.

Référence : Association française de normalisation. Qualité de l'eau: recueil, environnement. Paris-La Défense: AFNOR; 1999.

ANNEXE 4

Résultats des traitements PARAFAC des échantillons d'eau des cours d'eau



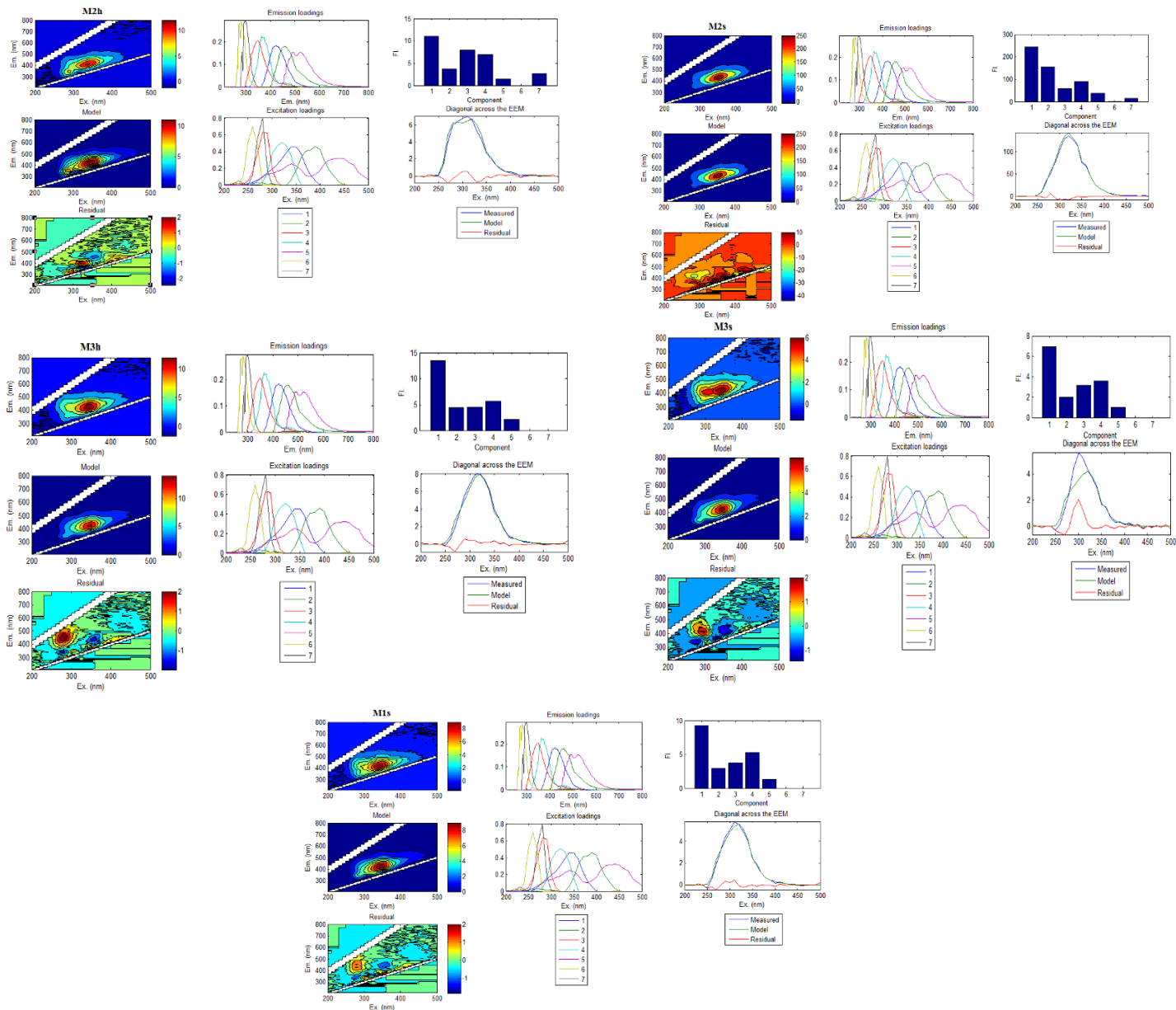
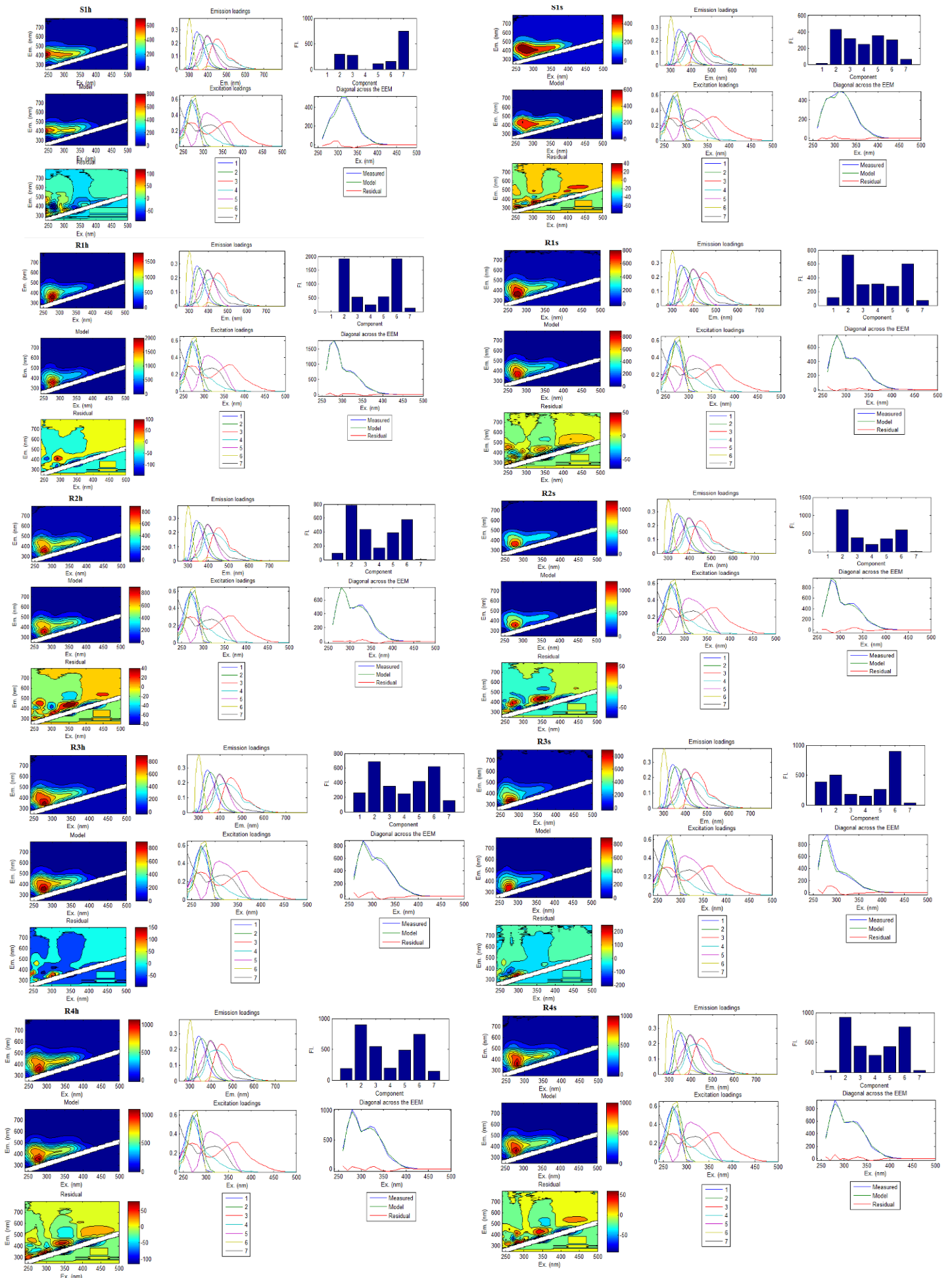


Figure.4.1. Résultats de traitement PARAFAC des échantillons d'eau analysés par l'appareil Safas



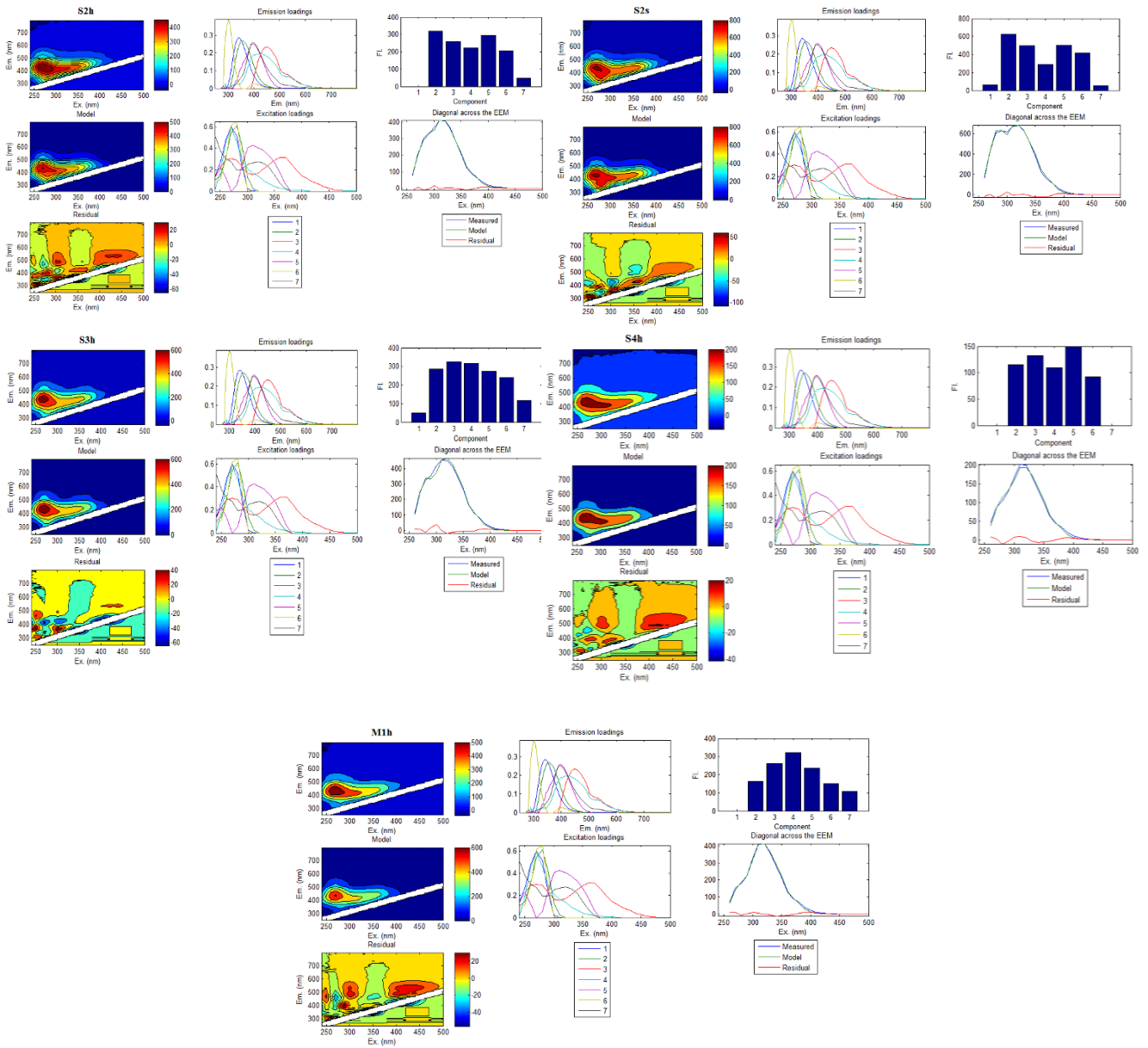


Figure.4.2. Résultats de traitement PARAFAC des échantillons d'eau analysés par l'appareil JASCO

ANNEXE 5

Les fluorophores définis par PARAFAC des échantillons d'eau

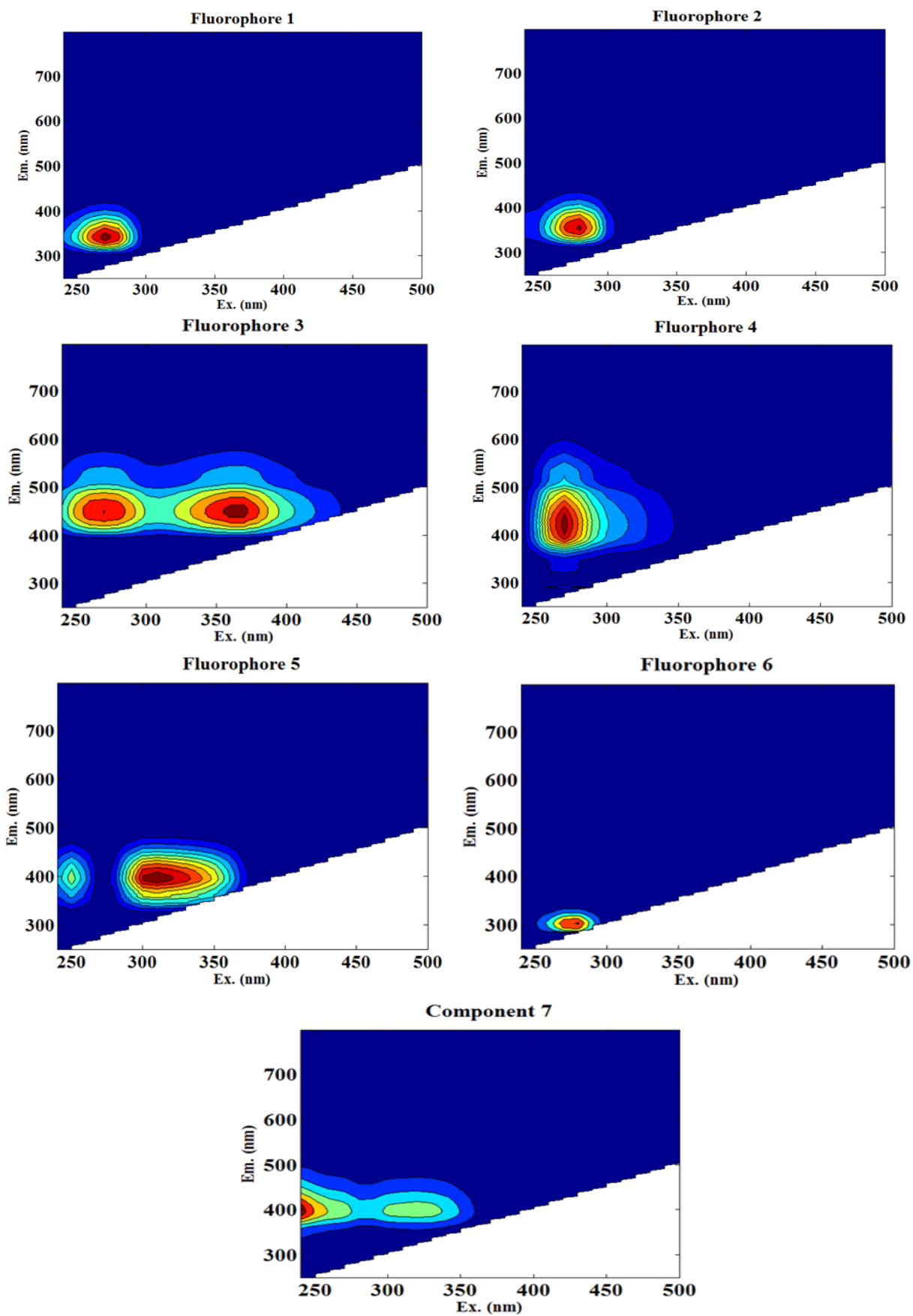


Figure.5.1 Les 7 fluorophores définis par les traitements PARAFAC des échantillons d'eau

ANNEXE 6

L'identification des 4 fluorophores

Quatre fluorophores ont été identifiés par superposition de leur spectre d'émission modélisé par PARAFAC avec celui expérimental d'une solution standard pure (Figure 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4).

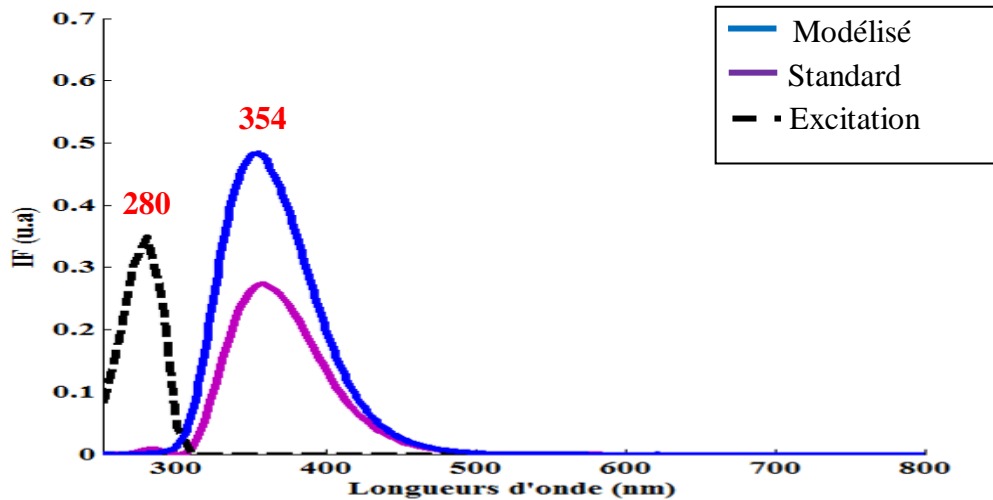


Figure.6.1. Superposition des spectres de fluorescence caractéristiques du fluorophore de type tryptophane avec le spectre d'émission de la solution standard pure de tryptophane à $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

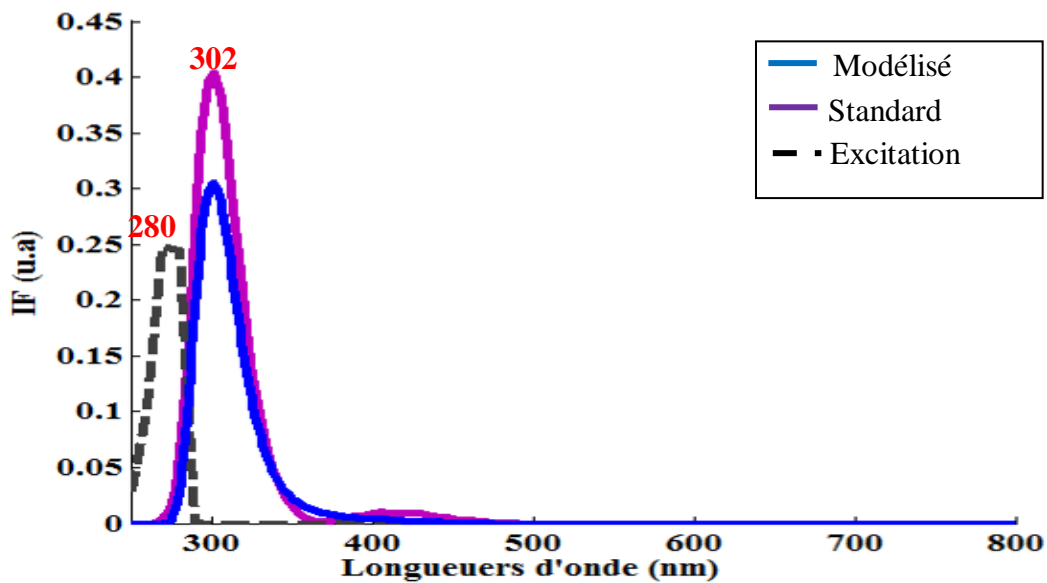


Figure.6.2. Superposition des spectres de fluorescence caractéristiques du fluorophore de type tyrosine avec le spectre d'émission de la solution standard pure de tyrosine à 10^{-6} M

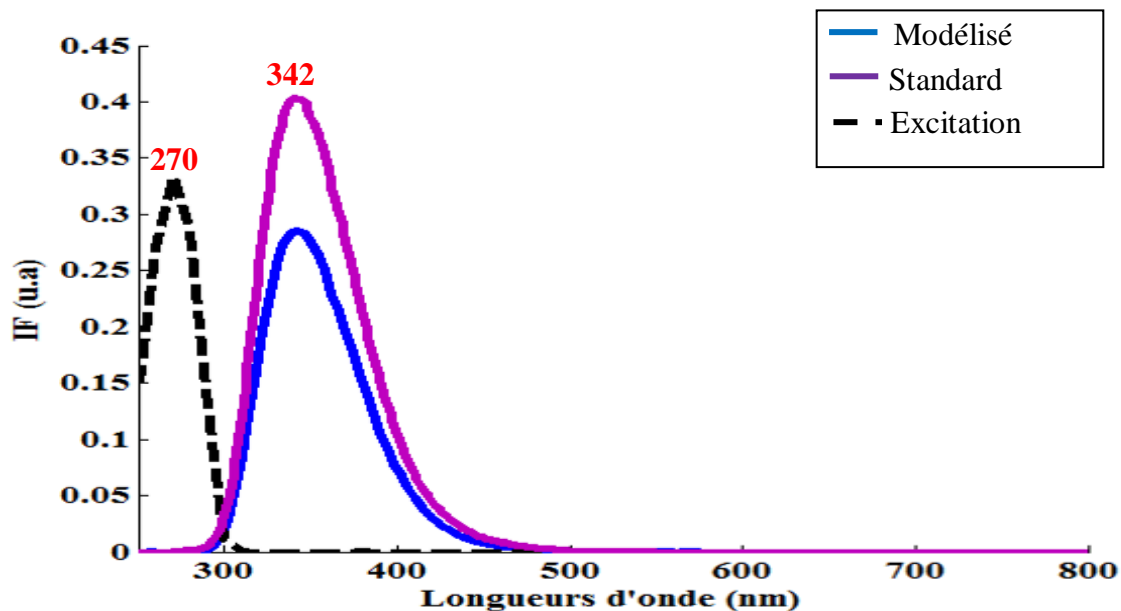


Figure.6.3. Superposition des spectres de fluorescence caractéristiques du fluorophore de type indole avec le spectre d'émission de la solution standard pure d'indole à $5 \cdot 10^{-7}$ M

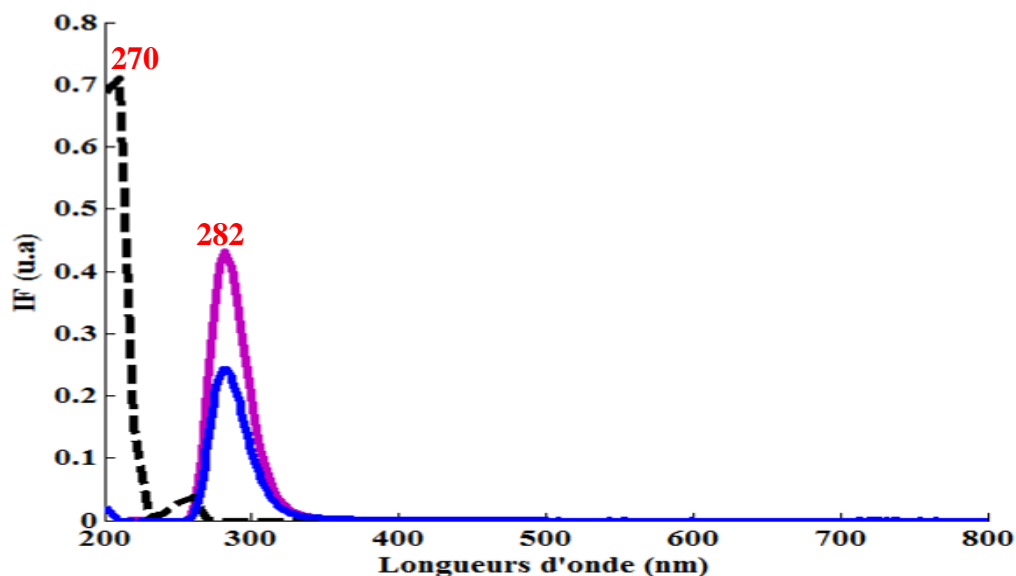


Figure.5.4. Superposition des spectres de fluorescence caractéristiques du fluorophore de type phénylalanine et le spectre d'émission expérimentale de la solution standard pure de phénylalanine à $5 \cdot 10^{-6}$ M

La forme du spectre d'émission de chaque fluorophore issu de la modélisation par l'application de la méthode PARAFAC se superpose à ceux des solutions standards pures. Les longueurs d'onde d'émission maximales pour les 4 fluorophores sont : 354, 302, 342 et 282 nm respectivement. Ces caractéristiques spectrales signifient que ces 4 fluorophores correspondent bien aux trois acides aminés phénylalanine, tyrosine, tryptophane et à l'indole qui est un résidu du tryptophane.

ANNEXE 7

Droites d'étalonnage des composés purs

Dans le but de pouvoir calculer les différentes concentrations des trois acides aminés tryptophane, tyrosine et phénylalanine ainsi que le résidu du tryptophane indole à partir des résultats de PARAFAC, on a tracé des courbes d'étalonnage en utilisant différentes concentrations des produits purs de tryptophane, tyrosine, phénylalanine et indole. Ces courbes sont montrées dans les figures (6.1, 6.2, 6.3 et 6.4) respectivement.

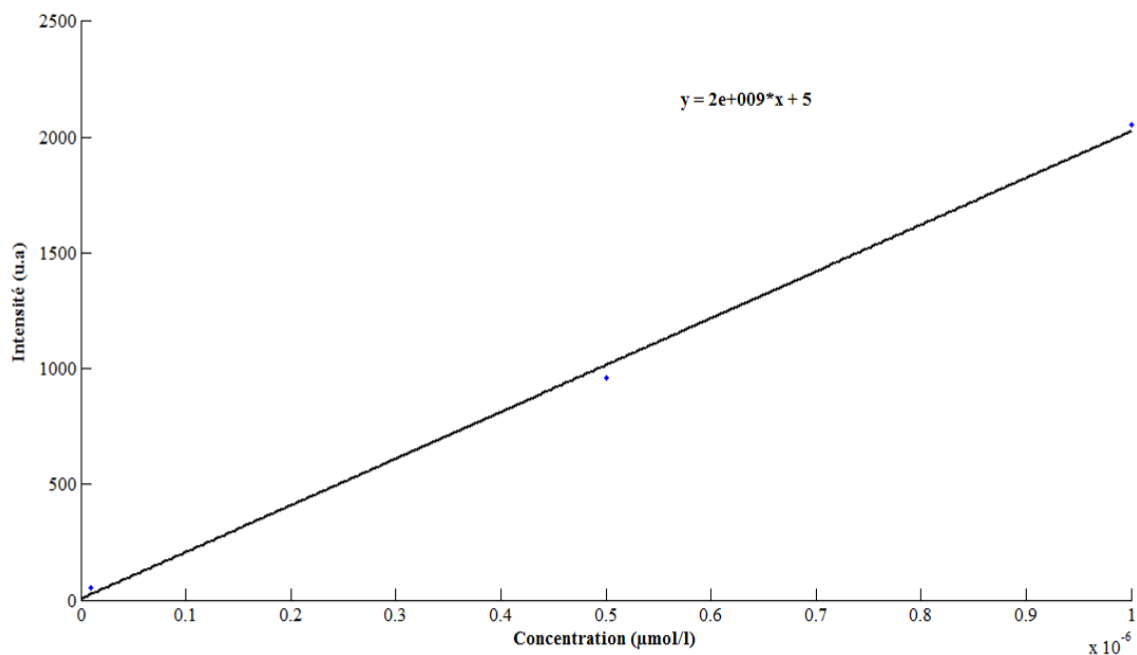


Figure.7.1. Droite d'étalonnage du tryptophane pur

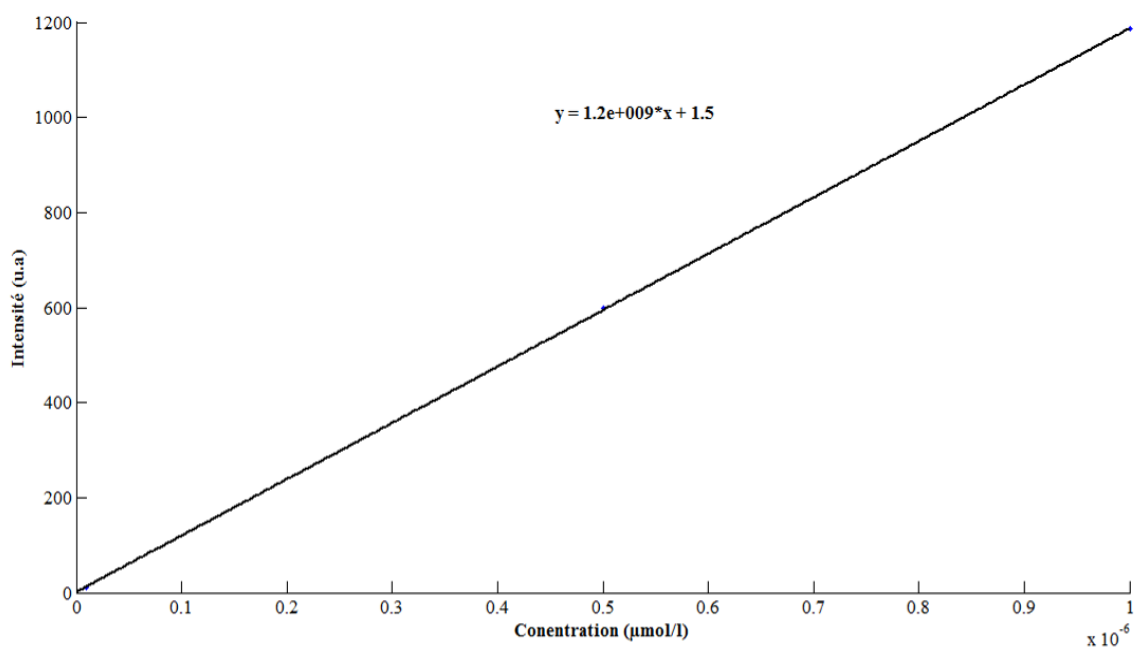


Figure.7.2. Droite d'étalonnage de tyrosine pure

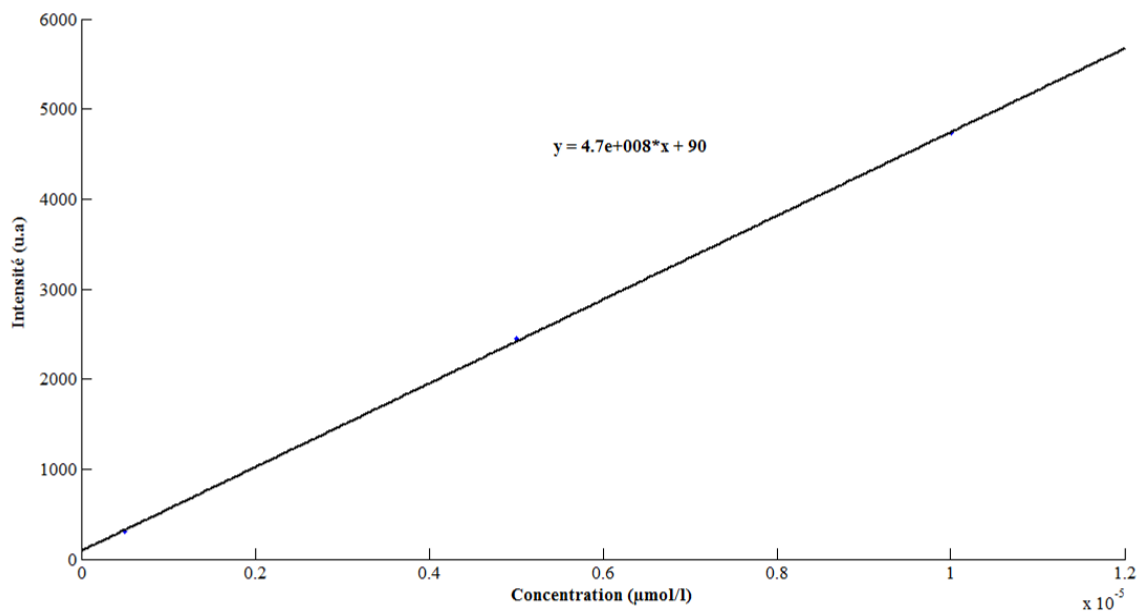


Figure.7.3. Droite d'étalonnage de la phénylalanine pure

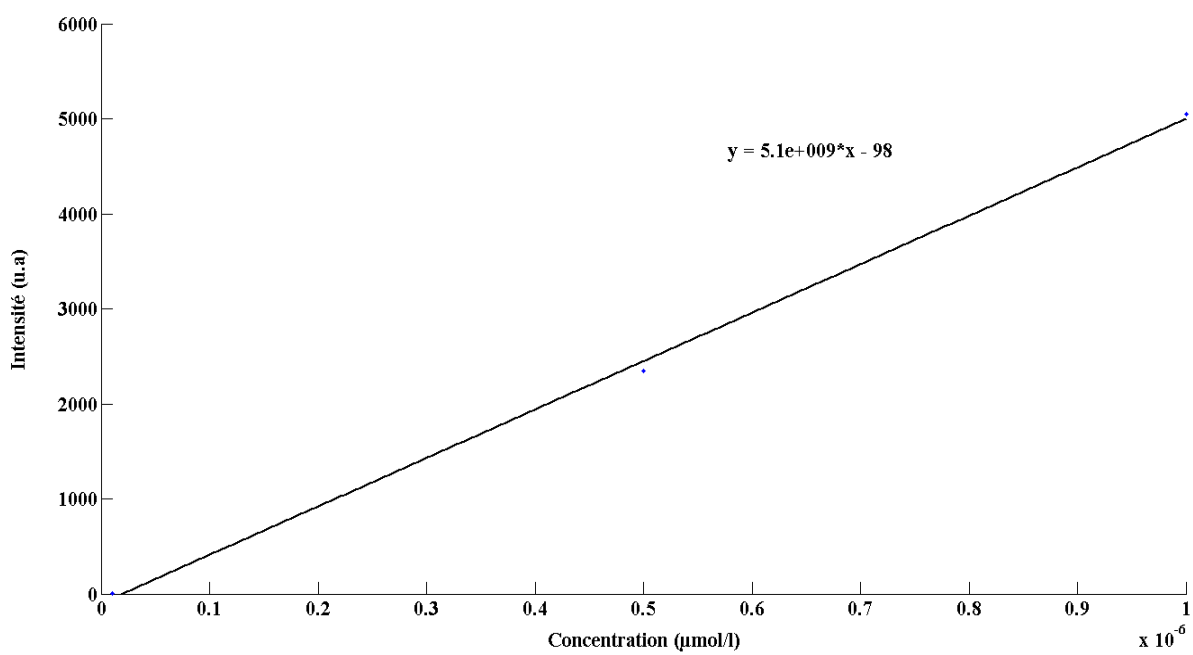
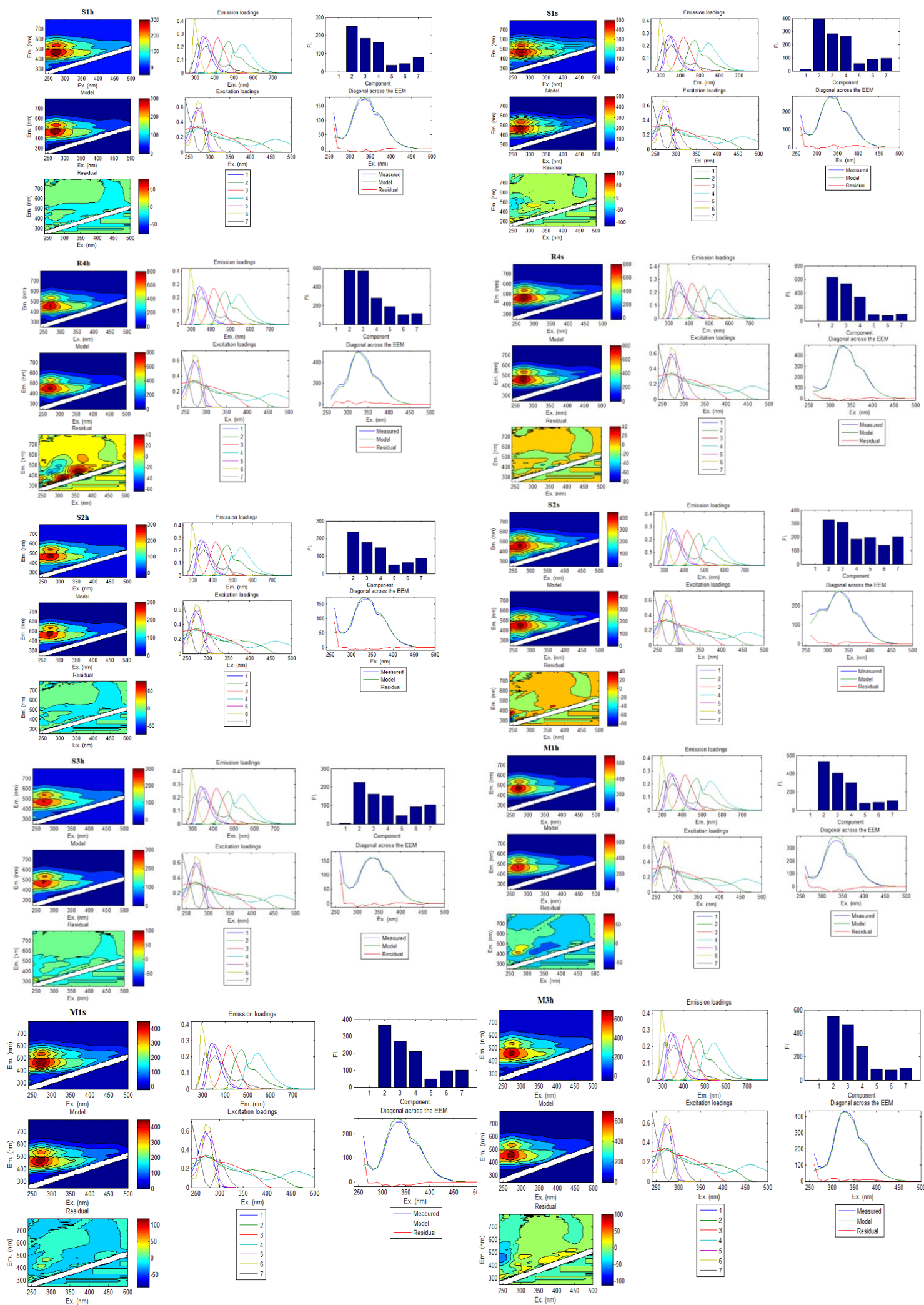


Figure.7.4. Droite d'étalonnage de l'indole pure

ANNEXE 8

Résultats des traitements PARAFAC des extraits de sédiments des cours d'eau



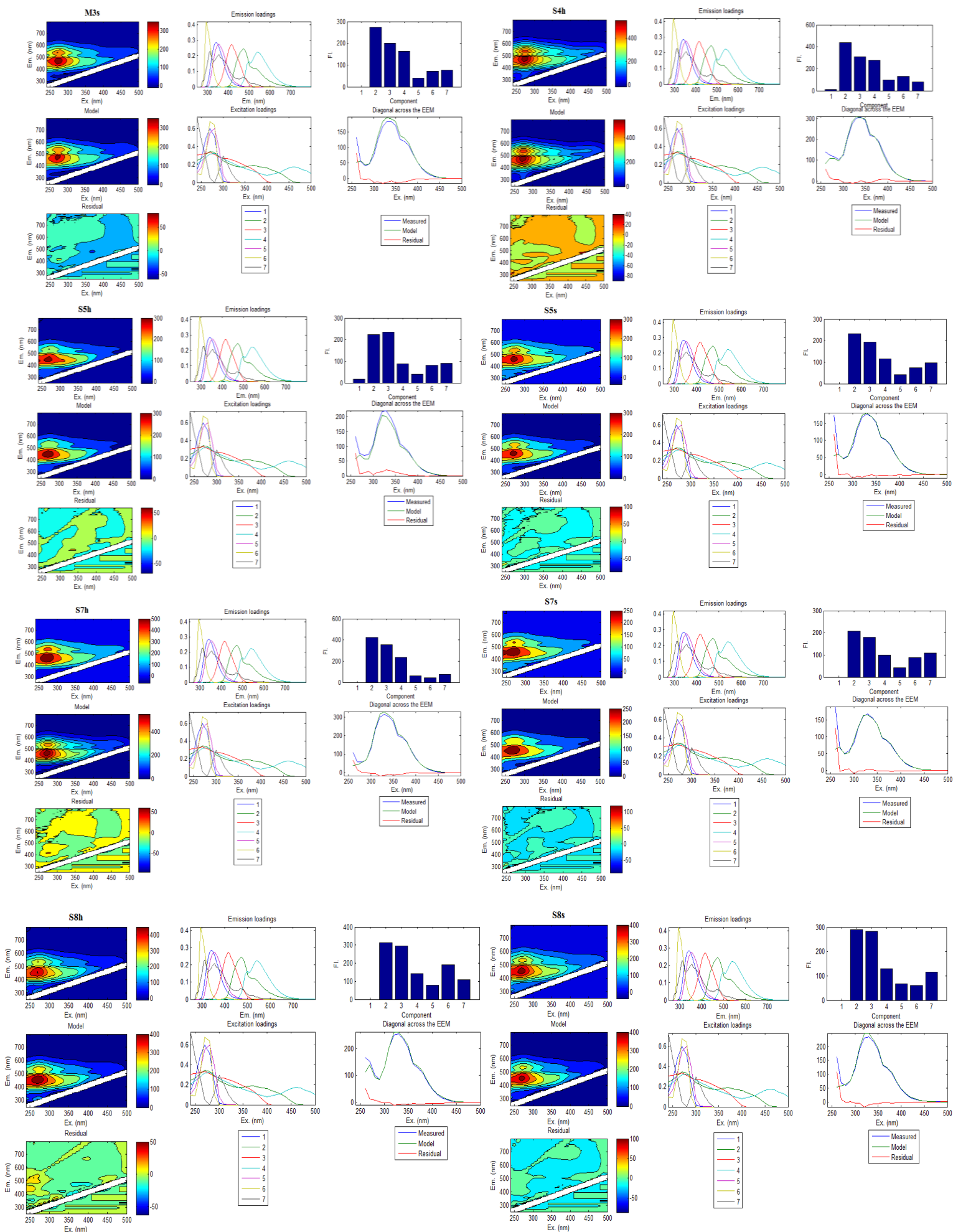


Figure.8.1. Résultats de traitement PARAFAC des extraits de sédiments analysés par l'appareil JASCO

ANNEXE 9

Les fluorophores définis par PARAFAC des les extraits de sédiments

Le traitement PARAFAC réalisé sur les extraits de sédiments prélevés dans les différentes stations a donné les fluorophores suivants :

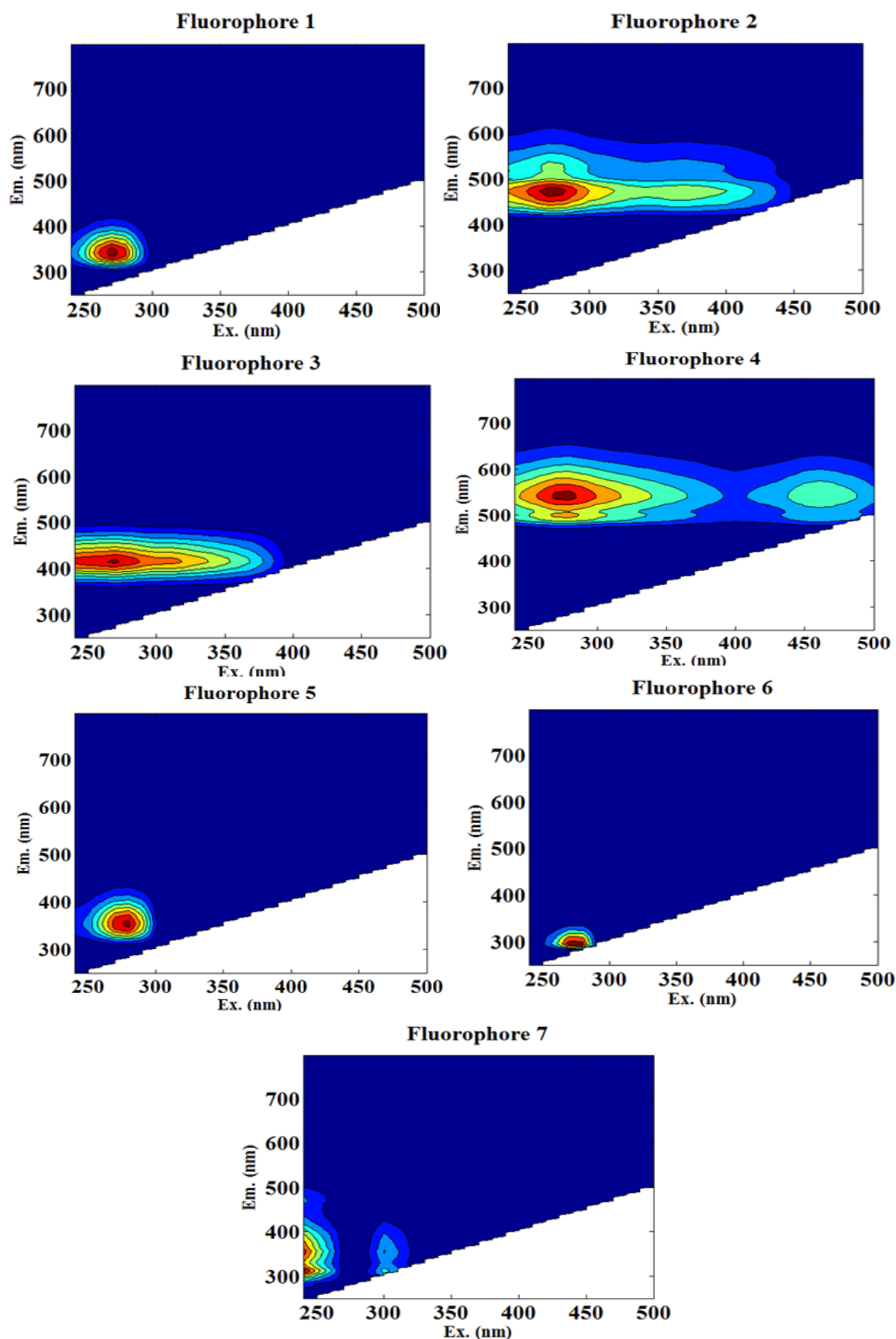


Figure.8.1. Les 7 fluorophore définis par le traitement PARAFAC des extraits de sédiments

ANNEXE 10
Tableaux de Pearson

Tableau.1. Valeurs de corrélation de Pearson pour le traitement de données par ACP des paramètres mesurés dans les échantillons d'eau selon les axes F1-F2

	DCO	DBO5	Cl-	SO42-	NO2-	NO3-	MES	Li	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Pb	tryptophane	tyrosine	indole	
DCO	1																						
DBO5	0,104	1																					
Cl-	0,039	-0,131	1																				
SO42-	-0,332	-0,243	0,011	1																			
NO2-	0,134	0,036	0,327	-0,253	1																		
NO3-	-0,053	-0,024	0,014	0,812	-0,149	1																	
MES	0,142	0,052	0,278	-0,270	0,585	-0,118	1																
Li	0,023	-0,197	0,406	-0,084	-0,027	-0,213	0,138	1															
Al	-0,191	0,038	-0,056	-0,012	-0,134	-0,159	-0,128	-0,092	1														
Cr	0,104	0,913	-0,101	-0,330	0,013	-0,124	0,092	-0,190	0,239	1													
Mn	-0,223	-0,133	0,609	-0,033	0,311	-0,070	0,294	0,104	0,250	-0,121	1												
Fe	-0,170	0,043	-0,109	-0,049	0,052	-0,157	-0,101	-0,227	0,910	0,240	0,298	1											
Ni	-0,150	0,076	-0,238	0,065	-0,232	-0,080	-0,189	-0,221	0,933	0,300	0,001	0,891	1										
Cu	-0,125	0,092	-0,194	-0,078	-0,153	-0,189	-0,024	-0,159	0,894	0,301	0,080	0,864	0,939	1									
Zn	-0,243	0,010	-0,097	0,085	-0,177	-0,092	-0,138	-0,176	0,960	0,213	0,209	0,872	0,935	0,887	1								
As	-0,067	-0,239	0,364	-0,305	0,458	-0,262	0,528	0,320	0,066	-0,187	0,446	0,095	-0,041	0,099	0,034	1							
Sr	-0,133	-0,220	0,594	-0,063	0,056	-0,213	0,200	0,855	0,032	-0,239	0,544	-0,070	-0,203	-0,104	-0,073	0,402	1						
Cd	-0,102	0,021	-0,168	-0,037	-0,197	-0,020	-0,143	-0,200	0,075	-0,018	-0,025	0,064	0,086	0,037	0,095	-0,220	-0,192	1					
Pb	-0,284	0,002	-0,041	-0,067	0,037	-0,225	-0,066	-0,152	0,900	0,150	0,454	0,896	0,793	0,789	0,868	0,292	0,066	0,027	1				
tryptophane	0,067	0,384	-0,075	-0,383	0,645	-0,169	0,650	-0,111	-0,081	0,372	-0,027	0,064	-0,069	0,023	-0,078	0,321	-0,178	0,146	-0,013	1			
tyrosine	0,150	0,303	-0,203	-0,314	0,692	-0,149	0,477	-0,211	-0,090	0,245	-0,140	0,118	-0,046	0,059	-0,095	0,194	-0,303	-0,026	0,004	0,876	1		
indole	0,191	-0,149	0,090	-0,137	0,455	-0,033	0,114	-0,084	-0,120	-0,102	-0,123	0,004	-0,071	-0,066	-0,151	0,065	-0,209	-0,104	-0,109	0,154	0,356	1	

Tableau.2. Valeurs de corrélation de Pearson pour le traitement de données par ACP des paramètres mesurés dans les échantillons d'eau selon les axes F1-F3

	DCO	DBO5	Cl-	SO42-	NO2-	NO3-	MES	Li	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Pb	tryptophane	tyrosine	indole	
DCO	1																						
DBO5	0,104	1																					
Cl-	0,039	-0,131	1																				
SO42-	-0,332	-0,243	0,011	1																			
NO2-	0,134	0,036	0,327	-0,253	1																		
NO3-	-0,053	-0,024	0,014	0,812	-0,149	1																	
MES	0,142	0,052	0,278	-0,270	0,585	-0,118	1																
Li	0,023	-0,197	0,406	-0,084	-0,027	-0,213	0,138	1															
Al	-0,191	0,038	-0,056	-0,012	-0,134	-0,159	-0,128	-0,092	1														
Cr	0,104	0,913	-0,101	-0,330	0,013	-0,124	0,092	-0,190	0,239	1													
Mn	-0,223	-0,133	0,609	-0,033	0,311	-0,070	0,294	0,104	0,250	-0,121	1												
Fe	-0,170	0,043	-0,109	-0,049	0,052	-0,157	-0,101	-0,227	0,910	0,240	0,298	1											
Ni	-0,150	0,076	-0,238	0,065	-0,232	-0,080	-0,189	-0,221	0,933	0,300	0,001	0,891	1										
Cu	-0,125	0,092	-0,194	-0,078	-0,153	-0,189	-0,024	-0,159	0,894	0,301	0,080	0,864	0,939	1									
Zn	-0,243	0,010	-0,097	0,085	-0,177	-0,092	-0,138	-0,176	0,960	0,213	0,209	0,872	0,935	0,887	1								
As	-0,067	-0,239	0,364	-0,305	0,458	-0,262	0,528	0,320	0,066	-0,187	0,446	0,095	-0,041	0,099	0,034	1							
Sr	-0,133	-0,220	0,594	-0,063	0,056	-0,213	0,200	0,855	0,032	-0,239	0,544	-0,070	-0,203	-0,104	-0,073	0,402	1						
Cd	-0,102	0,021	-0,168	-0,037	-0,197	-0,020	-0,143	-0,200	0,075	-0,018	-0,025	0,064	0,086	0,037	0,095	-0,220	-0,192	1					
Pb	-0,284	0,002	-0,041	-0,067	0,037	-0,225	-0,066	-0,152	0,900	0,150	0,454	0,896	0,793	0,789	0,868	0,292	0,066	0,027	1				
tryptophane	0,067	0,384	-0,075	-0,383	0,645	-0,169	0,650	-0,111	-0,081	0,372	-0,027	0,064	-0,069	0,023	-0,078	0,321	-0,178	0,146	-0,013	1			
tyrosine	0,150	0,303	-0,203	-0,314	0,692	-0,149	0,477	-0,211	-0,090	0,245	-0,140	0,118	-0,046	0,059	-0,095	0,194	-0,303	-0,026	0,004	0,876	1		
indole	0,191	-0,149	0,090	-0,137	0,455	-0,033	0,114	-0,084	-0,120	-0,102	-0,123	0,004	-0,071	-0,066	-0,151	0,065	-0,209	-0,104	-0,109	0,154	0,356	1	

Tableau.3. Valeurs de corrélation de Pearson pour le traitement de données par ACP des métaux et de métaux traces mesurés dans les sédiments

Variables	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Cr	Ni	As	Cd	Pb	Li	Sr
Cu	1											
Zn	0,865	1										
Al	0,357	0,403	1									
Mn	0,106	0,358	0,617	1								
Fe	0,396	0,607	0,790	0,868	1							
Cr	0,428	0,576	0,938	0,722	0,927	1						
Ni	0,468	0,684	0,817	0,807	0,964	0,934	1					
As	0,318	0,492	0,375	0,757	0,709	0,522	0,617	1				
Cd	0,656	0,806	0,660	0,541	0,640	0,695	0,721	0,556	1			
Pb	0,658	0,866	0,437	0,492	0,738	0,629	0,752	0,621	0,701	1		
Li	0,449	0,470	0,954	0,674	0,788	0,896	0,796	0,543	0,734	0,459	1	
Sr	-0,305	-0,355	-0,240	-0,342	-0,328	-0,322	-0,258	-0,471	-0,439	-0,268	-0,299	1

Liste des abréviations

ACP : Analyse en Composantes Principales

AH : Acides Humiques

AF : Acides Fulviques

BCR : Boulonnerie Coutellerie Robinetterie

CET : Centre d'Enfouissement Technique

COD : Carbone organique dissous

COP : Carbone organique particulaire

ETM : Eléments Traces Métalliques

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy

Me : Eléments Métallique, Metal Element

MEEF : Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence

MES : Matières en suspension

OMS : Organisation Mondial de Santé

PARAFAC : Parallel Factor Analysis

PCB : Polychlorobiphényles

PVC : Polychlorure de Vinyle

SH : Substances Humiques

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1.** Cycle de l'azote.....19
- Figure I.1.** Origines des métaux lourds dans le sol.....26
- Figure I.2.** Les mécanismes de formation des substances humiques (SH).....30

Chapitre II

- Figure II.1.** Carte des barrages de la région hydrographique Chélif-Zahrez.....43
- Figure II.2.** Bassin hydrographique Cheliff- Zahrez.....44
- Figure II.3.** Les sous bassins hydrographiques de Cheliff-Zahrez.....46
- Figure II.4.** Localisation des stations de prélèvement dans la zone d'étude.....49
- Figure II.5.** Photographie du point de rejet industriel de l'Oued Rhiau (R2).....50
- Figure II.6.** Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Rhiau (R3).....50
- Figure II.7.** Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Mina (M2).....51
- Figure II.8.** Photographie du point de rejet urbain de l'Oued Chélif (S6).....51
- Figure II.9.** Quelques photographies de prélèvement53
- Figure II.10.** Technique de carottage des sédiments.....55
- Figure II.11.** Spectrophotomètre UV/Visible (OPTIZEN 3220 UV).....57
- Figure II.12.** Montage expérimental pour la mesure de la DCO.....58
- Figure II.13.** DBO mètre OxiTop®.....58
- Figure II.14.** Appareil de mesure de carbone organique dissous Shimadzu TOC- V CSN.....59
- Figure II.15.** ICP-MS type Agilent 7700X.....60
- Figure II.16.** Spectrofluorimètre de type SAFAS.....61

Figure II.17. Spectrofluorimètre de type Jasco.....	61
Figure II.18. Représentation d'une MEEF en 3D.....	62
Figure II.19. Exemple d'un résultat de traitement de MEEFs par PARAFAC.....	63
Chapitre III	
Figure III.1. Variations spatio-temporelles des Paramètres physico-chimiques.....	73
Figure III.2. Variations spatio-temporelles des éléments traces métalliques (ETM).....	76
Figure III.3. Relation entre les concentrations de Li et Sr ($\mu\text{g.L}^{-1}$).....	79
Chapitre IV	
Figure IV.1. Schéma récapitulatif des stations de prélèvement de sédiments.....	87
Figure IV.2. Variations spatio-temporelles des ETM dans les sédiments.....	90
Figure IV.3. Cercle de corrélation montrant la répartition des paramètres selon F1 et F2.	102
Figure IV.4. Distribution des stations en fonction des saisons selon F1 et F3. Saison humide (h) et saison sèche (s).....	103
Chapitre V	
Figure V.1. MEEFs caractéristiques du rejet urbain de l'Oued Rhiou à la station R3 et du rejet industriel R2 des eaux en amont (station R1) en aval (station R4) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).....	113
Figure V.2. MEEFs caractéristiques des rejets urbains de l'Oued Mina à la station M2 et des eaux en amont (station M1) en aval (station M3) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).....	114
Figure V.3. MEEFs caractéristiques des rejets urbains de l'Oued Chéiff à la station S6 et des eaux en amont (station S5) en aval (station S7) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).....	115
Figure V.4. MEEFs et spectres de fluorescence des 3 fluorophores identifiés issus de traitement PARAFAC des échantillons d'eau et de rejets	117

Figure V.5. Variations spatio-temporelles des concentrations en tryptophane, indole, tyrosine à chaque station aux deux saisons	119
Figure V.6. Cercles de corrélation montrant la répartition des paramètres selon les axes F1 et F2 à gauche et selon F1 et F3 à droite.....	124
Figure V.7. Distribution des stations en fonction des saisons selon les axes F1 et F2 à gauche et selon F1 et F3 à droite. Saison humide (h) et saison sèche (s).....	127
Figure V.8. MEEFs caractéristiques des SH des sédiments de l'Oued Rhioù à la station R4 (aval du rejet R3) en saison humide (h) et en période sèche (s).....	127
Figure V.9. MEEFs caractéristiques des SH des sédiments de l'Oued Mina en amont (station M1) et en aval (station M3) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).....	128
Figure V.10 MEEFs caractéristiques des SH des sédiments de l'Oued Chélif en amont (station S5) et en aval (station S7) du rejet en saison humide (h) et en période sèche (s).....	129
Figure V.11. MEEF et spectres de fluorescence de 4 fluorophores issus de traitement PARAFAC de la fraction SH des sédiments de Chélif	132
Figure V.12. Variations spatio-temporelles des acides aminés (tryptophane, tyrosine, indole, phénylalanine) le long de l'Oued Chélif	133

Liste des tableaux

Tableau II.1. Répartition des superficies irrigables.....	42
Tableau III.1. Valeurs de ratio DCO/DBO5 des eaux en fonction des saison.....	71
Tableau III.2. Etude comparative entre le Chéouiff et d'autres fleuves	80
Tableau IV.1. Concentrations des éléments métalliques dans la croûte continentale supérieure (UC).....	91
Tableau IV.2. Valeurs des facteurs d'enrichissement dans les stations en fonction des saisons.....	92
Tableau IV.3. Valeurs des facteurs de contamination dans les stations en fonction des saisons.....	94
Tableau IV.4. Classification de la qualité des sédiments.....	96
Tableau IV.5. Valeurs des indices de géo-accumulation (I_{geo}) dans les stations en fonction des saisons.....	98
Tableau IV.6. Classification de la qualité des sédiment E_r et RI	100
Tableau IV.7. Valeurs des coefficients de risque écologique (E_r^i) et de l'indice de risque écologique (RI) dans les stations en fonction des saisons.....	101
Tableau IV.8. Etude comparative entre des concentrations métalliques des sédiments entre l'Oued Chéouiff et d'autres fleuves dans le monde	105
Tableau V.1 Valeurs de HIX et de BIX aux différentes stations en fonction des deux périodes.....	123
Tableau V.2. Valeurs de HIX et BIX des SH extraits des sédiments aux différentes stations en fonction des deux périodes	136