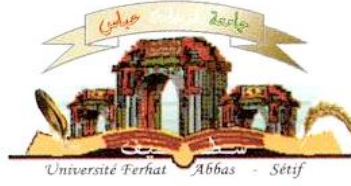


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Ferhat Abbas Sétif 1  
Faculté des Sciences de la  
Nature et de la Vie



جامعة فرحات عباس - سطيف 1  
كلية علوم الطبيعة والحياة

**DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE**

N°...../SNV/2015

**THÈSE**

Présentée par

**SELLAL Abdelhakim**

Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

**Filière : Biologie**

**Spécialité : Biochimie**

**THÈME**

**Etude de la pollution de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) et  
de l'effet phyto-accumulateur de *Phragmites australis* (roseau)**

Soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> février 2018

**DEVANT LE JURY**

Président	<b>BELHATTAB Rachid</b>	<b>Pr. UFA Sétif 1</b>
Directeur de thèse	<b>BOUZIDI Abdelouahab</b>	<b>Pr. UFA Sétif 1</b>
Examineurs	<b>OUAHRANI Ghania</b>	<b>Pr. UFA Sétif 1</b>
	<b>KHELIFI Douadi</b>	<b>Pr. UM Constantine</b>
	<b>ZOUAKH Djamel Eddine</b>	<b>Pr. ESSAIA Alger</b>
	<b>DIAFAT Abdelouahab</b>	<b>M.C. A U. BBA</b>

;

## المخلص

الهدف من هذا البحث هو من جهة، دراسة تلوث وادي قصب (منطقة برج بوعريريج) عن طريق دراسة العوامل الفيزيائية و الكيميائية للعناصر التالية:  $SO_4$ ،  $NO_3$ ،  $NO_2$ ،  $NH_4$ ،  $PO_4$ ، pH،  $HCO_3$ ، Cl، Ca، Mg، Na، K للمياه وكذلك بعض المعادن الثقيلة خاصة الزنك، النحاس، الرصاص، الكاديوم، الحديد، النيكل والكوبالت للمياه والتربة وذلك خلال فصلي الصيف والخريف لسنة 2013، الشتاء والربيع من سنة 2014 في عدة نقاط من الوادي. و من جهة أخرى، أثبتت النتائج المتحصل عليها وجود تلوث عضوي و تراكم للمعادن. كذلك تمت دراسة قدرة نبات القصب *Phragmites australis* على تكديس المعادن الثقيلة حيويا على مستوى السيقان اليابعة، حيث أظهرت النتائج قدرة تكديس ذات دلالة عالية ( $p \leq 0.01$ ) اتجاه الزنك، النحاس، الرصاص والحديد مقارنة مع مجموعة الشاهد وذلك حسب الترتيب التالي :

$$.Fe^a (R^a > T^b > F^b) > Zn^b (R^a > F^b > T^c) > Cu^c (R^a > F^b > T^c) > Pb^c (R^a > T^b > F^c)$$

بعد ذلك، تمت دراسة التأثير المخلي لمستخلصات الهكسان، الإثيل أسيتات، الكلوروفورم والميثانول لأوراق و سيقان وجذور نبتة *Phragmites australis* باستعمال تقنية الفيروزين بالنسبة لاستخلاص الحديد واختبار الميركسيد بالنسبة لاستخلاص الزنك والنحاس، حيث أبدت مستخلصات الهكسان للأوراق و السيقان و الجذور وكذا EDTA (مستخلب مرجعي) نشاطات استخلاص عالية بالنسب التالية فيما يخص الحديد: 89، 86، 70 و 97% و 56، 54، 55 و 56% على التوالي بالنسبة للزنك و 64، 44، 47 و 88% على التوالي بالنسبة للنحاس مقارنة مع مجموعة الشاهد، باعتبار نسبة حدوث التركيب فيها هو 100% . أخيرا، أكد تحليل المستخلصات الفعالة (مستخلصات الهكسان) عن طريق تقنية HPLC وجود حمض الأوكزاليك، السيتريك، الماليك، السوكسينيك، الفورماريك، الفورميك، الأسيتيك، البروبيونيك، وحمض البيوتيريك أو نظيره بالنسبة للأوراق، و حمض الأوكزاليك، السيتريك، الماليك، الفورماريك، الفورميك، الأسيتيك والبروبيونيك بالنسبة للسيقان، وحمض الأوكزاليك، السيتريك، الماليك، الفورماريك، الفورميك والبروبيونيك بالنسبة للجذور والتي لديها القدرة على تشكيل مركبات مع الأيونات ثنائية الشحنة كالحديد، الزنك و النحاس.

**الكلمات المفاتيح :** المعالجة بالنباتات، *Phragmites australis*، القصب، الإستخلاص، المعادن الثقيلة.

## Résumé

L'objectif de la présente recherche est d'étudier d'une part le degré de pollution de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) par dosage des paramètres physico-chimiques :  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , pH,  $\text{HCO}_3$ , Cl, Ca, Mg, Na, K, MO et la DCO des eaux et de quelques métaux lourds notamment : Zn, Cu, Pb, Cd, Fe, Ni et Co dans les eaux et les sols durant l'été-automne 2013 et l'hiver-printemps 2014 dans plusieurs stations. Les résultats obtenus mettent en évidence d'une part, la présence d'une pollution organique et d'une accumulation métallique au niveau de l'oued et d'autre part, la capacité du roseau (*Phragmites australis*) à accumuler les métaux lourds. Ce pouvoir d'accumulation a été observé *in vivo* sur des jeunes tiges et les résultats montrent qu'il est hautement significatif ( $p \leq 0,01$ ) envers le Zn, Cu, Pb et le Fe par rapport au groupe témoin et ce, dans l'ordre suivant :  $\text{Fe}^a (\text{R}^a > \text{T}^b > \text{F}^b) > \text{Zn}^b (\text{R}^a > \text{F}^b > \text{T}^c) > \text{Cu}^c (\text{R}^a > \text{F}^b > \text{T}^c) > \text{Pb}^c (\text{R}^a > \text{T}^b > \text{F}^c)$ . Ensuite, nous avons étudié *in vitro* l'effet de chélation de l'extrait d'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, tiges et racines de la plante *Phragmites australis* en utilisant le test de ferrozine pour la chélation du fer et le test de murexide pour la chélation du Zn et du Cu. Les résultats montrent que les extraits d'hexane de la feuille, la tige et de la racine et de l'EDTA (chélateur standard) possèdent les plus fortes activités de chélation avec des taux respectifs de 89%, 86%, 70% et 97% pour le fer, de 56%, 54%, 55% et 56% pour le zinc et de 64%, 44%, 47% et 88% pour le cuivre par rapport aux groupes contrôle considérés comme 100% de la complexation. Enfin, l'analyse des extraits efficaces (extraits de l'hexane) par HPLC a confirmé la présence des acides : oxalique, citrique, malique, succinique, fumarique, formique, acétique, propionique et butyrique ou iso butyrique dans l'extrait des feuilles ; des acides : oxalique, citrique, malique, fumarique, formique, acétique et propionique dans l'extrait de la tige et des acides : oxalique, citrique, malique, fumarique, formique et propionique dans l'extrait de la racine qui ont la capacité de former des complexes avec les ions bivalents du fer, zinc et cuivre.

**Mots clés :** Phyto-remédiation, *Phragmites australis*, roseau commun, chélation, métaux lourds.

## Summary

The aim of this research, firstly is to study the pollution degree of Oued K'sob (Bordj Bou Arreridj district) using physicochemical parameters ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , pH,  $\text{HCO}_3$ , Cl, Ca, Mg, Na, K, MO and the DCO) of waters on one hand as well as some heavy metals: Zn, Cu, Pb, Cd, Fe, Ni and Co in water and soil between summer-autumn 2013 and winter-spring 2014 in several stations. Obtained results show the existence of organic pollution as well as a metallic accumulation. On the other hand, the ability of *Phragmites australis* to accumulate heavy metals is carried out *in vivo* on young stems and the obtained results show a highly significant accumulation power ( $p \leq 0,01$ ) to the Zn, Cu, Pb and Fe compared to the control group order  $\text{Fe}^a (\text{R}^a > \text{T}^b > \text{F}^b) > \text{Zn}^b (\text{R}^a > \text{F}^b > \text{T}^c) > \text{Cu}^c (\text{R}^a > \text{F}^b > \text{T}^c) > \text{Pb}^c (\text{R}^a > \text{T}^b > \text{F}^c)$ . Then, the chelating effect of the extract of hexane, ethyl acetate, chloroform and methanol from leaves, stems and roots of the *Phragmites australis* plant is studied *in vitro* using the ferrozine test for iron chelation and The murexide test for the chelation of Zn and Cu. Obtained results show that the hexane extracts of the leaf, stem and root and of the EDTA (standard chelator) possess the highest chelation activities with rates of 89%, 86%, 70% and 97% respectively for iron, 56%, 54%, 55% and 56% respectively for zinc and 64%, 44%, 47% and 88% respectively for copper compared to the control groups considered as 100 % of complexation. Finally, the HPLC analysis of effective extracts (hexane extracts) confirmed the presence of oxalic acid, citric, malic, succinic, fumaric, formic, acetic, propionic and butyric or isobutyric acid in leaves extract, oxalic acid, citric, malic, fumaric, formic, acetic and propionic acid in stems extract and oxalic acid, citric, malic, fumaric, formic and propionic acid in roots extract which have the ability to form complexes with bivalent iron, zinc and copper ions.

**Key words:** Phytoremediation, *Phragmites australis*, common reed, chelation, heavy metals.

# Remerciements

Louange à « Allah » qui m'a guidé et inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait jamais abouti.

Je commence par un agréable devoir, celui de remercier tous ceux qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre, ou encouragé au cours de l'élaboration de ma thèse. Je remercie par la même occasion tous ceux qui ne sont peut être pas cités mais qui se reconnaîtront, et dont la présence ou intervention à un moment donné de la thèse était bénéfique.

Je tiens, en premier lieu, à remercier très sincèrement et très chaleureusement mon Directeur de thèse, Professeur **Bouzi Abdelouahab**, qui n'a jamais failli à sa mission de me conduire et de me diriger vers la réussite, m'a proposé des méthodes et des orientations de travail tout en m'octroyant une grande liberté d'action. Il a veillé sur moi, m'a encouragé et a été d'un grand soutien moral, surtout dans les moments les plus difficiles. Son encadrement était des plus exemplaires.

Mes respect et mes vifs remerciements à Monsieur ; **Pr Belhattab Rachid** de l'université Sétif 1, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour tous ces encouragements.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements vont aux Messieurs **Pr Khelifi Douadi**, **Pr Zouakh Djamel Eddine**, **Dr DIAFAT Abdelouahab** et à Madame **Pr Ouahrani Gahnia** pour m'avoir accordé une partie de leur précieux temps, pour lire et examiner ce travail.

Mes sincères remerciements également; A mon oncle **Abdelmalek**, Monsieur **Hadj belkateb secrétaire général de ministère des ressources en eaux**, monsieur **Fadli (directeur central ministère des ressources en eaux)** et à monsieur **Taibi (ancien directeur général de l'ANRH)**, Madame **Alamir B (Directrice générale de CNT Alger)**, ainsi qu'au personnel de CNT et l'ANRH (Alger et Constantine) ou je cite spécialement Mme **soltani mounira** et Mr **Abderrezak Khelifi** qui m'ont accueilli et mis à ma disposition l'appareillages et les produits de l'expérimentation.

# *Dédicaces*

Je dédie ce travail **A Ma mère et ma sœur** : Au-delà des mots et des phrases, aucune parole ni aucune dédicace ne saurait exprimer mon profond amour, mon éternel attachement, ma perpétuelle affection et l'infinie gratitude que je vous dois. Vous êtes tous pour moi et je vous dois tout. Puissiez-vous trouver dans ce travail fierté et satisfaction.

Aussi, je souhaite remercier mes collègues et amis **Deffaf mesaoud, Rouabhi A, Limani Y, Aissaoui M R, Bencheikh O, Amraoui N, Mamache W, Boutefaha Z** pour leur soutien constant et leur sympathie.

Enfin, je dédie cette thèse à ma femme et plus spécialement à ma source d'amour et d'affection, mes enfants ; **Mohamed** et **Adem** et à toute ma famille et à tous mes amis.

**Abdelhakim.**

# LISTE DES ABREVIATIONS

**5-HT** : 5-hydroxytryptamine

**ANRH** : Agence Nationale des Ressources Hydrauliques

**Ash** : Ashes

**BCF** : Facteur de bioconcentration

**BF**: Facteur de bioaccumulation

**CAT** : Catalase

**CLHP** : Chromatographie liquide à haute performance

**DCO** : Demande chimique en oxygen

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**EAEF** : Extrait acétate d'éthyle des feuilles

**EAER** : Extrait acétate d'éthyle des racines

**EAET** : Extrait acétate d'éthyle des tiges

**ECF** : Extrait chloroformique des feuilles

**ECR** : Extrait chloroformique des racines

**ECT** : Extrait chloroformique des tiges

**EDTA** : Ethylene Diamine Tetra acetic Acid

**EHF** : Extrait hexane des feuilles

**EHR** : Extrait hexane des racines

**EHT** : Extrait hexane des tiges

**EMF** : Extrait méthanolique des feuilles

**EMR** : Extrait méthanolique des racines

**EMT** : Extrait méthanolique des tiges

**EPO** : Erythroprotéines

**ETM** : Eléments traces métalliques

**F** : Feuille

**FAO** : Food and Agriculture Organization of the United Nations

**FTG** : Facteur de Tolérance au Glucose

**GABA** : G-amino-butyrique acid

**HMG CoA réductase** : Hydroxy-méthyl-glutaryl-coenzyme A réductase

**HPLC**: High Performance Liquid Chromatography

**HSPs** : Heat shock proteins

**ICP-AES** : spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction

**ICP-MS** : spectroscopie de masse avec plasma couplé par induction

**MF** : Matière fraîche

**MO** : Matière organique

**MS** : Matière sèche

**MT** : Méthylthionéines

**MTH** : Maladies à transmission hydrique

**NF- $\kappa$ B**: Nuclear factor-kappa B

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**PCs** : Phytochélatines

**POX** : Peroxydases

**PPAR- $\gamma$**  : Peroxisome Proliferator-Activated Receptors- $\gamma$

**R** : Racine

**Rn** : Radon

**ROS** : Réactive Oxygen Species

**SOD** : Superoxyde dismutase

**STEP** : Station d'épuration

**T** : Tige

**TF** : Facteur de translocation

**USEPA** : U.S. Environmental Protection Agency



# LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

## FIGURES

- Figure 1.** Les cinq bassins versants de l'Algérie (4).
- Figure 2.** Cycle biogéochimique des éléments (14).
- Figure 3.** *Phragmites australis* (23).
- Figure 4.** La répartition des cytotypes et les haplotypes dominants de *Phragmites australis* dans les différentes parties du monde (25).
- Figure 5.** Les différents mécanismes cellulaires de détoxification et tolérance des plantes contre les métaux (37)
- Figure 6.** Carte de situation des bassins versant de Oued K'sob (40)
- Figure 7.** Carte de situation des points de prélèvement et du rejet du Oued K'sob entre la ville de Bordj Bou Arreridj et la ville d'El Hammadia (42)
- Figure 8.** Variation des concentrations de zinc dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (49)
- Figure 9.** Variation des concentrations de cuivre dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (51)
- Figure 10.** Variation des concentrations de plomb dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (54)
- Figure 11.** Évolution des concentrations de cadmium dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (57)
- Figure 12.** Variation spatio-temporelle des concentrations de fer dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (59)
- Figure 13.** Variation des concentrations de nickel et de cobalt dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (62)
- Figure 14.** Variation trimestrielle des concentrations de zinc dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (64)
- Figure 15.** Variation trimestrielle des concentrations de cuivre dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued k'sob en été, automne, hiver et printemps (65)
- Figure 16.** Variation trimestrielle des concentrations de Plomb dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued k'sob en été, automne, hiver et printemps (67)
- Figure 17.** Variation trimestrielle des concentrations de Cadmium dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued k'sob en été, automne, hiver et printemps (68)
- Figure 18.** Teneurs trimestrielles de fer dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (69)
- Figure 19.** Variations trimestrielles des concentrations **A** : de Nickel. **B** : de cobalt dans les sols des cinq stations de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (70)
- Figure 20.** Evolution des ions des sulfates en différentes stations de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (73)
- Figure 21.** Evolution des ions des nitrates en différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (76)

- Figure 22.** Evolution des ions des nitrites en différents points de prélèvement de l'oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (77)
- Figure 23.** Evolution des ions ammonium en différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (78)
- Figure 24.** Evolution des ions phosphates en différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps (80)
- Figure 25.** Variation spatio-temporelle des ions bicarbonates en différents points de prélèvement de Oued K'sob (82)
- Figure 26.** Variation spatio-temporelle des ions Chlorures en différents points de prélèvement de Oued K'sob (85)
- Figure 27.** Variation spatio-temporelle des ions Calcium en différents points de prélèvement de oued K'sob (86).
- Figure 28.** Variation spatio-temporelle des ions Magnésium en différents points de prélèvement de Oued K'sob (87)
- Figure 29.** Variation spatio-temporelle des ions sodium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob (89)
- Figure 30.** Variation spatio-temporelle des ions Potassium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob (90)
- Figure 31.** Concentrations de la matière organique au niveau des différents points de prélèvement de Oued K'sob (92)
- Figure 32.** Variation Spatio-temporelle de la Demande Chimique en Oxygène (94)
- Figure 33.** Accumulation *in vivo* de Zinc et Fer par la plante de *Phragmites australis* (99)
- Figure 34.** Accumulation *in vivo* de Cuivre et Plomb par la plante de *Phragmites australis* (100)
- Figure 35.** Les valeurs des différents facteurs A. Bio concentration (BCF), B. Bioaccumulation (BF) et de translocation (TF) au niveau des feuilles (C) et au niveau des tiges (D) de la plante *Phragmites australis* en vers le zinc, le fer, le cuivre et le plomb (101)
- Figure 36.** Effet des extraits du roseau et de l'EDTA sur la chélation du fer (104)
- Figure 37.** Chélation de zinc des extraits d'hexane, chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol du *Phragmites australis* et de l'EDTA (chélateur standard) (105)
- Figure 38.** Effet de l'extrait de l'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, tiges et racines du roseau et de l'EDTA sur la formation de complexe  $\text{Cu}^{2+}$ -murexide (107)
- Figure 39.** Chromatogrammes en CLHP des acides organiques standards (108)
- Figure 40.** Chromatogrammes en CLHP des EHF, EHT et EHR (109).

## TABLEAUX

- Tableau 1.** Les ressources en eaux dans les cinq régions hydrographiques (4)
- Tableau 2.** Voies d'exposition au plomb chez l'Homme (17)
- Tableau 3.** Classification botanique de *Phragmites australis* (24)
- Tableau 4.** Distribution des différents haplotypes de *Phragmites australis* (24)
- Tableau 5.** Composition chimique, minérale et en acides aminés de *Phragmites australis* (25)
- Tableau 6.** Espèces réactives de l'oxygène (32)

**Tableau 7.** Acides organiques dans les légumes en mg/100g de poids frais (39)

**Tableau 8.** Matrice de corrélation des différents métaux étudiés dans les eaux et les sols de Oued K'sob (71).

**Tableau 9.** Evolution spatio-temporelle du pH (80)

**Tableau 10.** Matrice de corrélation des différent paramètres physico-chimique étudiés au niveau de Oued K'sob (95)

**Tableau 11.** Profil en acides organiques du roseau (*Phragmites australis*) (110).

# SOMMAIRE

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>1. Situation de l'eau en Algérie</b> .....	3
1.1. Les potentialités en eau.....	3
1.1.1. Les eaux superficielles.....	5
1.1.2. Les eaux souterraines.....	5
1.1.3. Les eaux usées.....	5
<b>1.1.4. Législation et contrôle de pollution en Algérie</b> .....	6
<b>2. La pollution</b> .....	7
2.1. Les sources de pollution des eaux et sédiments.....	6
2.1.1. Pollution anthropique.....	7
2.1.1.1. Les combustions fossiles et de biomasse.....	7
2.1.1.2. Les sources industrielles.....	8
2.1.1.3. L'agriculture.....	8
2.1.1.4. Les rejets domestiques.....	8
2.1.2. Pollution naturelle.....	8
2.1.2.1. Agents physiques.....	8
2.1.2.2. Agents chimiques organiques.....	9
2.1.2.3. Agents chimiques inorganiques.....	9
2.1.2.4. Agents biologiques.....	9
2.2. Pollution des eaux.....	9
2.2.1. Substances polluantes de l'eau.....	9
2.2.2. Conséquences de la pollution des milieux aquatiques.....	10
2.2.3. Pollution organique.....	11
2.2.4. Pollution chimique.....	12
2.2.5. Pollution métallique.....	12
2.2.5.1. Définition générale des éléments traces métalliques et leurs caractéristiques physicochimiques.....	13
2.2.5.2. Origine et sources des éléments traces métalliques (ETM).....	14
2.2.5.3. Etude des différents métaux impliqués.....	15
a. Fer.....	15
b. Plomb.....	15
c. Zinc.....	16

d. Cuivre .....	17
e. Cadmium.....	17
f. Chrome.....	18
g. Manganèse.....	20
2.2.5.4. Absorption des métaux lourds par les plantes (bio-remédiation) .....	21
a. Phytoextraction ou phytoaccumulation .....	21
b. Phytotransformation ou phytodégradation .....	22
c. Rhizofiltration .....	22
d. Phytovolatilisation .....	22
<b>3. <i>Phragmites australis</i> .....</b>	<b>23</b>
3.1. Description botanique .....	23
3.2. Nomenclature et Distribution géographique .....	24
3.3. Importance culturelle et utilisation traditionnelle .....	25
3.4. Composition chimique .....	27
3.5. Propriétés biologiques.....	28
<b>4. Tolérance aux métaux lourds chez les végétaux .....</b>	<b>29</b>
4.1. Les métaux lourds dans la plante .....	29
4.1.1. Absorption racinaire .....	29
4.1.2. Translocation .....	30
4.1.3. Accumulation .....	30
4.2. Toxicité et tolérance .....	31
4.2.1. Les radicaux libres .....	31
4.2.1.1. Principaux radicaux libres .....	32
4.2.1.2. Système antioxydant .....	33
4.2.1.2.1. Rôle des métaux lourds dans l'induction des ROS.....	33
4.2.1.2.2. Système anti-oxydant régulateur de la production de ROS .....	34
a. Superoxyde dismutases.....	34
b. Catalases .....	34
c. Peroxydases .....	34
4.2.3. Chélation .....	34
4.2.3.1. Métallothionéines (MT) .....	34
4.2.3.2. Phytochélatines (PC) .....	35
4.2.3.3. Acides gras et organiques .....	36
4.2.3.4. Les acides aminés .....	36
4.2.4. Antioxydants et les chélateurs d'origines végétales .....	37
4.2.4.1. Acides gras à courte chaîne (propionate, butyrate et iso-butyrates) .....	37
4.2.4.2. Acides organiques .....	38

4.2.4.3. Acide ascorbique .....	38
---------------------------------	----

## MATERIEL ET METHODES

<b>Partie 1</b> .....	40
<b>1. Etude de pollution de Oued K'sob</b> .....	40
1.1. Choix de la zone d'étude et échantillonnage de l'eau et du sol.....	40
1.2. Préparation des échantillons et dosage des métaux lourds.....	43
1.2.1. Eaux.....	43
1.2.2. Sols .....	43
1.3. Dosage de sulfate $SO_4^{2-}$ .....	43
1.4. Dosage de nitrate $NO_3^-$ .....	43
1.5. Dosage de nitrite $NO_2^-$ .....	43
1.6. Dosage de phosphates $PO_4^-$ .....	44
1.7. Dosage des ions ammonium $NH_4$ .....	44
1.8. Alcalinité .....	44
1.9. Dosage des ions chlorures .....	44
1.10. Dosage des cations.....	44
1.11. Dosage de la matière organique.....	44
1.12. Demande chimique en oxygène.....	44
<b>Partie 2</b> .....	45
<b>1. La capacité d'accumulation du <i>Phragmites australis in vivo</i></b> .....	45
<b>Partie 3</b> .....	46
<b>1. Chélation des métaux</b> .....	46
1.1. MATERIEL.....	46
1.1.1. Collection du matériel végétal.....	46
2.1. METHODES.....	46
2.1.1. Préparation des extraits.....	46
2.1.2. Activité de chélation <i>in vitro</i> .....	46
2.1.2.1. Chélation de fer ( $Fe^{2+}$ ).....	46
2.1.2.2. Chélation de zinc.....	46
2.1.2.3. Chélation de cuivre.....	47
2.1.4. Analyse et identification des acides organiques.....	47
Analyse statistique.....	47

# RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Partie 1</b> .....	48
<b>1. Teneurs des métaux lourds dans les eaux de l'oued k'sob</b> .....	48
1.1. Zinc.....	48
1.2. Cuivre.....	50
1.3. Plomb.....	52
1.4. Cadmium.....	54
1.5. Fer.....	57
1.6. Nickel et Cobalt.....	60
<b>2. Concentrations des métaux lourds dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob</b> .....	62
2.1. Zinc.....	62
2.2. Cuivre.....	64
2.3. Plomb.....	65
2.4. Cadmium.....	67
2.5. Fer.....	68
2.6. Nickel et Cobalt.....	69
<b>3. Paramètres physico-chimiques</b> .....	71
3.1. Ions sulfates $SO_4^{2-}$ .....	71
3.2. Ions nitrates, nitrites et ammonium.....	74
3.3. Ions phosphates ( $PO_4^{-3}$ ).....	78
3.4. pH et alcalinité.....	80
3.5. Ions chlorures.....	82
3.6. Cations : $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Na^+$ et $K^+$ .....	84
3.7. Matière organique.....	90
3.8. Demande chimique en oxygène.....	92
3.9. Corrélations linéaires.....	95
<b>Partie 2</b> .....	96
<b>1. Test d'accumulation de <i>Phragmites australis in vivo</i></b> .....	96
<b>Partie 3</b> .....	102
<b>1. Activité de chélation des métaux</b> .....	102
1.1. Chélation de fer.....	102
1.2. Chélation de zinc et de cuivre.....	103
1.3. Analyse de variance des tests de chélation de fer, zinc et cuivre.....	107
<b>2. Analyse phyto-chimique de la feuille, tige et racine du roseau (<i>Phragmites australis</i>)</b> .....	108

<b>Conclusion et perspectives</b> .....	111
<b>Références bibliographiques</b> .....	113
<b>Index</b>	
<b>Publication</b>	



## Introduction

Au cours des dernières décennies, la pollution de l'environnement compte parmi les problèmes les plus importants qui préoccupent tous les pays où l'industrie connaît un développement considérable. Les pays en voie de développement, comme l'Algérie, sont confrontés à de sérieux problèmes de pollution liés à l'évolution rapide et « anarchique » du système industriel. Les différents facteurs de pollution peuvent provenir de la terre, de l'air et de l'eau. Actuellement, on assiste à une augmentation des activités industrielles et agricoles ainsi qu'à une croissance démographique. Les différentes activités industrielles ont introduit dans les hydrosystèmes (cours d'eau, nappes souterraines, lacs et oueds) certaines substances toxiques. Ces substances ont des répercussions néfastes sur l'environnement, mais aussi sur la santé humaine. Dans certains écosystèmes, ces produits chimiques peuvent être à l'origine de la disparition de certaines espèces animales et/ou végétales et par conséquent, entraînent le dysfonctionnement de la chaîne trophique (Bahroun et Kherici, 2011).

En raison de l'impact du changement climatique mondial, l'eau est devenue une denrée rare dans beaucoup de pays dont l'Algérie. Les ressources en eau naturelles renouvelables sont estimées à environ 17,2 milliards de m<sup>3</sup>/an, ce qui représente une moyenne de 404 m<sup>3</sup>/personne/an, près du seuil de 500 m<sup>3</sup>/habitant et par an. Ces chiffres indiquent le début d'une crise, comme étant le seuil de carence en eau (Hamiche *et al.*, 2015).

Les eaux des oueds et souvent même les eaux souterraines reçoivent de nombreux composés organiques et minéraux d'origine naturelle et industrielle, des déchets des activités humaines, ainsi que des éléments toxiques provenant de l'industrie. La pollution par les métaux lourds causée par une combinaison de lessivage naturel et l'activité anthropique devient un problème environnemental important. Des milliers d'hectares de terres arables ont été contaminés, ce qui représente un danger important pour la santé humaine (Zhao *et al.*, 2014).

La région de Bordj Bou Arreridj est l'une des régions algériennes soumises à une pollution industrielle. Le problème de pollution de cette région n'a vraiment commencé à devenir inquiétant qu'à partir de la dernière, lorsque cette région a vu un essor de développement dans le domaine industriel, particulièrement dans l'électronique, l'électroménager et le textile.

En Algérie, la gestion durable de l'eau ainsi que la réutilisation des eaux usées sont devenues une préoccupation majeure des responsables puisque l'eau doit répondre aux besoins des générations actuelles et futures. Les agriculteurs, en particulier ceux des régions intérieures, sont intéressés par l'utilisation des eaux épurées donc le développement des ressources en eau dépend des solutions à proposer, mais en général elles sont liées à une forte consommation d'énergie et

donc le développement du secteur de l'eau sera étroitement lié au développement du secteur de l'énergie (Kettab *et al.*, 2008 ; Hannachi *et al.*, 2014).

A l'échelle mondiale, un grand nombre de plantes possèdent des propriétés biologiques très intéressantes qui trouvent leur application dans divers domaines en particulier dans le domaine de la phyto-remédiation telle que *Phragmites australis* qui est une plante macrophyte d'intérêt économique qui se trouve fréquemment dans les zones humides et dans les régions tempérées et tropicales. Cette plante a une forte capacité d'accumuler des métaux tels que Fe, Zn, Pb et Cu (Jiang and Wang, 2007 ; Rocha *et al.*, 2014).

L'évaluation des propriétés phyto-accumulatrices et chélatrices est considérée comme très importante et très utile, en particulier pour les plantes qui sont économiques et largement distribuées. Ces plantes représentent une large source de substances biologiquement actives. En effet, les principes actifs doués d'activités biologiques (chélatrices) intéressantes font l'objet de nombreuses recherches *in vivo* comme *in vitro*.

L'objectif de notre travail est d'explorer une problématique réelle à partir de l'évaluation du degré de pollution de l'Oued K'sob entre la région de Bordj Bou Arreridj et El Hamadia, ce qui nous permet de passer à l'évaluation de l'activité accumulatrice *in vivo* et l'effet de chélation des différents extraits de la plante *Phragmites australis in vitro*. Les molécules des extraits efficaces sont identifiées par HPLC afin de déterminer les principes actifs.

# 1. Situation de l'eau en Algérie

La prolifération et l'aggravation des états de carence en eau est une problématique qui sera sans doute une préoccupation majeure durant ce siècle et qui sont en train de prendre mondialement une dimension de premier ordre. Les niveaux des nappes phréatiques est en dégradation ce qui menace d'environ 1.5 milliards d'habitants sur la planète. Il n'est donc pas exclu que l'eau est amenée à devenir un enjeu stratégique international pouvant engendrer de graves conflits régionaux (Hadeff et Hadeff, 2001).

En Algérie, le manque de l'eau est devenu inquiétant affirment les diverses prévisions qui ont toutes conclu que notre pays se trouvera entre 2010 et 2025 confronté à cette insuffisance hydrique (Kettab, 2001).

Actuellement, le coût des épidémies de santé dues aux contaminations des eaux a conduit aux problèmes des MTH (maladies à transmission hydrique) est très élevé. Le budget alloué aux MTH est l'équivalent d'un budget de construction d'une dizaine de stations d'épuration des eaux. Les principaux facteurs de ces maladies sont l'insuffisance des ressources hydriques combinée au manque de traitement de certaines ressources d'eau. Pratiquement, sur les 53 STEP (station d'épuration) existantes, 42 sont à l'arrêt depuis des années et les agriculteurs irriguent couramment leurs cultures avec cette eau polluée. Il faut ajouter à cela, la diminution d'eau potable en rapport avec l'ancienneté des réseaux qui sont estimées à 30% et les piquages illégaux de l'ordre de 10%, qui rognent sur un volume hydrique déjà bien bas (Hadeff et Hadeff, 2001).

A travers ce constat la situation est devenue alarmante, par conséquent, il est urgent de définir une politique ferme en matière de gestion, d'inventaire, de conservation, de traitement, d'utilisation et de recherche des ressources en eau, indispensable pour tout développement économique (Kettab *et al.*, 2008).

## 1.1. Les potentialités en eau

En Algérie, les potentialités hydriques naturelles sont estimées à 17,2 milliards de m<sup>3</sup>/an distribuées sur cinq grands bassins versants hydrographiques : (i) Oranie-Chott Chergui ; (ii) Cheliff Zahrez ; (iii) Algérois-Hodna-Soummam ; (iv) Constantinois-Seybouse-Mellegue ; (v) Sahara (fig. 1), dont 12 milliards de m<sup>3</sup> sont évalués dans les régions nord réparties en 2 milliards de m<sup>3</sup> comme ressources souterraines et 10 milliards de m<sup>3</sup> superficielles et 5,2 milliards de m<sup>3</sup> seulement dans le sud (tab. 1). Sachant que 70% des ressources souterraines du nord sont mobilisées à partir des ressources superficielles, tandis que le volume annuel domestique rejeté est estimé à environ 600 millions de m<sup>3</sup> (Hadeff et Hadeff, 2001 ; Kettab, 2001 ; Kettab *et al.*, 2008).



**Figure 1.** Les cinq bassins versants de l’Algérie (Kettab, 2001).

Devant ces besoins en eau et vu l’impossibilité de se contenter seulement des ressources naturelles conventionnelles, la recherche des moyens de traitement efficaces et la réutilisation des eaux usées épurées est devenue une solution attrayante. C’est un choix incontournable afin de produire et de mobiliser des volumes plus importants d’eau et satisfaire ainsi la demande de plus en plus croissante, en particulier dans les pays à climat aride et semi-aride comme l’Algérie (Kettab, 2001).

**Tableau 1.** Les ressources en eaux dans les cinq régions hydrographiques (Kettab, 2001).

Régions hydrographiques	Eaux superficielles	Eaux souterraines	Total de la ressource
<b>Oranie - Chott Chergui</b>	1 milliard m <sup>3</sup>	0.6 milliard m <sup>3</sup>	1.6 milliard m <sup>3</sup>
<b>Cheliff - Zahrez</b>	1.5 milliard m <sup>3</sup>	0.33 milliard m <sup>3</sup>	1.83 milliard m <sup>3</sup>
<b>Algérois - Hodna - Soummam</b>	3.4 milliards m <sup>3</sup>	0.74 milliard m <sup>3</sup>	4.14 milliards m <sup>3</sup>
<b>Constantinois - Seybouse - Mellegue</b>	3.7 milliards m <sup>3</sup>	0.43 milliard m <sup>3</sup>	4.13 milliards m <sup>3</sup>
<b>Sahara</b>	0.2 milliard m <sup>3</sup>	5 milliards m <sup>3</sup>	5.2 milliards m <sup>3</sup>

### **1.1.1. Les eaux superficielles**

A l'échelle mondiale, la quantité d'eau de toutes les formes (solide, liquide et gaz) est estimée à environ 1.384.120 km<sup>3</sup> dont seulement 359871 km<sup>3</sup> (0,26%) représentant l'eau douce suffisante pour alimenter quelques 20 milliards d'habitants. Mais, malheureusement ces ressources ne sont pas réparties d'une manière égale (Kehal, 2001 ; Kettab *et al.*, 2008).

Dans les pays arabes, l'eau superficielle est estimée à environ 204 milliards de m<sup>3</sup>, dont l'Algérie qui malgré sa capacité d'environ 107 barrages exploitables ne mobilise que 4,8 milliards m<sup>3</sup> en comparaison avec le Maroc qui mobilise environ 10 milliards m<sup>3</sup> avec 33 barrages seulement et la Tunisie qui mobilise 2,4 milliards m<sup>3</sup> avec 28 barrages (Kettab ; 2001).

L'Algérie est classée parmi les zones semi-arides voire même arides avec une pluviométrie variant de 2000 mm/an dans la bande côtière à moins de 100 mm/an au nord du Sahara. En outre, les ressources en eaux sont très limitées, irrégulières et localisées au nord, où, sur les 100 milliards m<sup>3</sup> de précipitations totales, 85% s'évapore et 15% (12,5 milliards m<sup>3</sup>) constitue l'écoulement superficiel et seulement 6 milliards m<sup>3</sup> de cette dernière sont mobilisables, dont 2 milliards m<sup>3</sup> sont destinés à la consommation potable et industrielle, alors que la consommation réelle est de l'ordre de 5 milliards m<sup>3</sup>. Il faudrait donc mobiliser à l'avenir 3 milliards de m<sup>3</sup> (Kehal, 2001).

### **1.1.5. Les eaux souterraines**

Les ressources en eau souterraines sont estimées à environ 12% du potentiel global qui est équivalent à 1.8 milliards m<sup>3</sup> au nord de l'Algérie. Les potentialités du sud sont de l'ordre de 60000 milliards m<sup>3</sup>. En fait, seulement 5 milliards m<sup>3</sup> sont exploitables annuellement (Kettab, 2001).

### **1.1.6. Les eaux usées**

Les eaux usées représentent une des composantes de l'offre globale en eau au même titre que les eaux superficielles et souterraines. En Algérie, les réseaux d'assainissement couvrent environ 17000 km (11500 km en milieu urbain et 5500 km rural), leur volume annuel est estimé à 600 millions de m<sup>3</sup>, dont 550 millions de m<sup>3</sup> correspondent aux agglomérations de taille supérieure à 50 000 habitants. Une cinquantaine de stations d'épuration traitent un volume total de 4 millions m<sup>3</sup> équivalent pour une population de 2,5 millions d'habitants raccordés à un réseau, cela signifie que seulement 20 % de la population raccordée à un réseau d'assainissement et bénéficie du traitement de ses eaux usées. Notons que 60 % de ces eaux sont éliminées : (i) soit loin des périmètres d'irrigation et des barrages ; (ii) soit en mer. Ceci rend leur réutilisation en irrigation peu rentable. Il faut noter aussi que seulement 240 millions de m<sup>3</sup> sont potentiellement utilisables en irrigation en raison de la localisation des points de rejet en plus, près de 95 % des stations d'épuration sont à réhabiliter (Hannachi *et al.*, 2014).

### **1.1.7. Législation et contrôle de la pollution en Algérie**

En Algérie, les oueds sont devenus des dépotoirs, ils reçoivent toutes sortes de rejets liquides et solides. Ceci a eu pour conséquence une dégradation de la qualité des eaux, constituant un vrai danger pour la population (Guasmi *et al.*, 2006).

Les différentes pollutions observées, notamment par le biais des maladies hydriques, tel que le choléra, montrent une augmentation du taux de salinité de l'eau du fait de l'évaporation intense. Le développement socio-économique et l'urbanisation rapide ont un impact néfaste sur la qualité des ressources en eau. De nombreux cas de pollution métallique d'origine industrielle et urbaine ont été observés en l'occurrence au niveau des barrages, des eaux souterraines et des cours d'eau. Ces derniers sont l'exutoire de rejets extrêmement polluants. Un réseau de surveillance de la pollution a été réalisé au niveau d'une cinquantaine de stations à travers le pays, mais elles sont désignées seulement pour les eaux superficielles. Le contrôle de la pollution est effectué par l'analyse d'une trentaine de paramètres physico-chimiques et bactériologiques, malheureusement ce contrôle n'est pas permanent. Par ailleurs, il est à noter le manque de coordination entre les différents laboratoires et les administrations chargées de la surveillance de la pollution. A titre d'exemple, les services du Ministère de la Santé ne collaborent pas avec les services des communes qui ont la même responsabilité. Il en est de même entre l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) et l'ex. Agence Nationale pour la Protection de l'Environnement ANPE (Kadi, 1997).

On note également une certaine mauvaise coordination entre les diverses administrations de l'eau. Il faut souligner que le contrôle des unités industrielles est presque absent, car les normes de rejet ne sont pas définies, ni les taxes à prélever des industriels qui déversent leurs déchets pollués (Kadi, 1997).

Dans ce sens, la loi gouvernementale N°83-03-1983 précise les principes généraux de la gestion et de la protection de l'environnement, notamment ceux qui concernent les ressources hydriques. Cette dernière a été renforcée par l'adoption de la loi portant sur le code des eaux (loi N° 83-17, 1983 modifiée par la loi n°96-13, 1996 suite par la loi n°5-12, 2005) qui interdit à l'intérieur des périmètres de protection toute activité, rejet ou dépôt susceptible d'altérer la qualité des eaux (Hazzab, 2001).

A partir de 2000, un dispositif juridique dans le domaine de l'environnement est venu renforcer les précédentes lois. Parmi ces textes de lois promulguées, on cite la loi N° 03-10, 2003 qui détaille les principes du nouveau droit de l'environnement adopté au niveau international, parmi lesquels celui de la non dégradation des ressources hydriques (Hazzab, 2011).

## **2. La pollution**

Le terme « pollution » désigne toute action qui introduit volontairement, accidentellement ou naturellement au milieu un agent externe (effets directs ou indirects) qui peut être un sous-produit de l'action humaine, altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivants. Ces modifications peuvent affecter l'Homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités réactives du milieu. La pollution est la dégradation d'un écosystème par la diffusion, comme sous-produit involontaire d'une activité humaine, les polluants, qui rendent ce milieu malsain, dangereux pour la santé humaine. Elle peut être définie également, comme la surexploitation des capacités d'autoépuration du milieu naturel (Raweh *et al.*, 2011).

### **2.1. Les sources de pollution des eaux et sédiments**

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport des quantités très importantes de substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou anthropique. Dans un milieu aquatique, on ne peut parler de pollution d'eau sans parler de pollution des sédiments. Les sédiments constituent souvent un réservoir de polluants en particulier pour les éléments traces métalliques (ETM) et deviennent par la suite une source potentielle de contamination pour les eaux (Abrid *et al.*, 2013). Les sources de pollutions sont multiples, mais peuvent être classées en deux catégories majeures.

#### **2.1.1. Pollution anthropique**

Les sources de cette pollution sont multiples, la combustion reste la principale source, l'industrie, le stockage et l'incinération des déchets, l'agriculture, l'élevage, restent aussi des sources importantes de pollution.

##### **2.1.1.1. Les combustions fossiles et de biomasse**

Les émissions de polluants dans l'atmosphère due à la combustion des combustibles fossiles, charbon, pétrole et gaz naturel interviennent dans de nombreux secteurs d'activité (transport, activités industrielles et agricoles,). Les combustions de biomasse sont souvent rencontrées dans les pays en voie de développement, les aérosols ainsi générés contiennent principalement du carbone. La nature dynamique de l'atmosphère favorise le transport des micropolluants atmosphériques sous forme d'aérosols (particulaire et liquide) et à l'état gazeux, depuis leurs sources vers les différents écosystèmes par l'intermédiaire des retombées atmosphériques (Ding *et al.*, 2013). Généralement, ces polluants finissent par rejoindre le milieu aquatique par drainage.

### **2.1.1.2. Les sources industrielles**

Les rejets non épurés des activités industrielles (mines, cimenteries, usines chimiques) sont très polluants à l'échelle locale. Ces rejets sont souvent riches en polluants tels que les métaux lourds (plomb, cadmium), les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les micropolluants organiques. La plupart des rejets ne sont pas biodégradables, ils sont déversés directement dans les cours d'eau et affectent le milieu avec le temps (Sancey *et al.*, 2010).

### **2.1.1.3. L'agriculture**

Suite au développement démographique que connaît le monde entier, l'usage d'engrais (nitrates) et de pesticides s'intensifie de plus en plus. Le ruissellement des eaux de pluie ou d'arrosage drainent ces derniers et les transportent vers des cours d'eau, causant un déséquilibre du milieu récepteur (pollution diffuse) selon Benoit *et al.*, (1997).

### **2.1.1.4. Les rejets domestiques**

Les rejets domestiques contiennent différents produits extrêmement nocifs pour l'environnement, tels que les matières organiques, les solvants, les produits d'entretien du sol, les organismes pathogènes. Les décharges se situent souvent près des cours d'eau, on assiste parfois à un largage direct des rejets dans ce dernier. Les rejets chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances minérales et organiques peuvent être drainés par ruissellement jusqu'au cours d'eau, causant ainsi sa pollution (Bahroun et Kherici Bousnoubra, 2011).

## **2.1.2. Pollution naturelle**

La pollution naturelle est due à divers agents :

### **2.1.2.1. Agents physiques**

Comprenant les matières insolubles de toutes dimensions pouvant rester en suspension dans l'eau ; elles sont sans activité chimique ou biologique. Que ce soit du sable, du limon ou de l'argile, ces matières sont en grande partie le résultat de l'érosion. La pluie, la neige, la glace amènent une désagrégation des roches compactes, des dépôts meubles ou des sols (Amiard et Attajani, 1995).

### **2.1.2.2. Agents chimiques organiques**

Le ruissellement dans les zones présentant un couvert végétal entraîne toutes sortes de matières organiques dans les cours d'eau et dans les lacs. Ces matières organiques pourraient provenir souvent de la dégradation des matières végétales. Cette pollution organique colorante engendre souvent l'apparition de macromolécules acides comme l'acide humique ou fulvique, entraînant une diminution notable du pH (Bertin et Schiavon, 1989).



### **2.1.2.3. Agents chimiques inorganiques**

Les polluants chimiques inorganiques apparaissent dans les eaux lorsque le sol et les formations géologiques sont lessivés par les précipitations. Ce lessivage provoque une solubilisation des sels constituants de la lithosphère et la présence d'ions plus ou moins toxiques dans les eaux de drainage. La nature géologique du terrain conditionne les types d'ions qui s'y trouvent. La quantité et la qualité de la précipitation déterminent l'intensité de ce phénomène. Les éléments traces métalliques constituent les polluants inorganiques les plus souvent rencontrés dans les milieux aquatiques. (Tanouay *et al.*, 2015).

### **2.1.2.4. Agents biologiques**

Les cours d'eaux contiennent une multitude d'organismes de toutes tailles formant des chaînes alimentaires spécifiques. L'apport naturel d'éléments organiques ou inorganiques peut modifier ces équilibres de façon temporaire ou permanente en favorisant ou en inhibant la croissance de certains organismes. (El Haissoufi *et al.*, 2011).

## **2.2. Pollution des eaux**

L'eau est l'une des ressources abondantes les plus importantes pour la vie humaine, mais les ressources en eau sont constamment épuisées avec le temps. Ceci est une grave préoccupation pour la population mondiale, les régulateurs et les chercheurs scientifiques. Cette section décrit les sources de pollution de l'eau et des méthodes courantes pour réduire les polluants de l'eau (Mohan *et al.*, 2011).

### **2.2.1. Substances polluantes de l'eau**

Les substances polluantes de l'eau sont celles qui la rendent impropre à la consommation ou qui dégradent certaines de ses propriétés. Parmi ces composés, outre certains composés biologiquement dégradables comme les substances nutritives, on compte aussi de nombreux polluants difficilement voire pas dégradables, par exemple, ceux qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique. Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques (Bliefert et Perraud, 2001).

## 2.2.2. Conséquences de la pollution des milieux aquatiques

La pollution des écosystèmes aquatiques provoque une multitude de conséquences tant au niveau des diverses biocénoses qu'au niveau de leurs habitats. La pollution de l'eau, quelle que soit sa nature (organique, chimique ou microbiologique,...) peut avoir des conséquences désastreuses, en se traduisant par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques.

En effet, les microorganismes aérobies engendrent une autoépuration des eaux qui se traduit par un épuisement de l'oxygène présent dans l'eau, lequel est indispensable pour la faune aquatique. Cette régression du taux d'oxygène conduit à une asphyxie chez les espèces animales aquatiques, ainsi qu'à la disparition de la faune des eaux propres en aval d'un émissaire d'égout. Ainsi, l'accumulation des agents polluants dans un cours d'eau, affecte progressivement son équilibre dynamique naturel et conduit à sa pollution, essentiellement si l'agent polluant n'est pas ou peu biodégradable ; le processus d'autoépuration est alors inopérant, les substances s'accumulent dans l'écosystème, intoxiquant les espèces vivantes qui les intègrent (Merghem *et al.*, 2016).

Les activités agricoles sont susceptibles d'affecter la qualité des eaux de diverses façons : par lessivage de nitrates, phosphates, pesticides, herbicides, contenus en quantité excessive dans les sols ou par contamination microbiologique. Or, l'enrichissement des eaux superficielles en nitrates et phosphates est à même d'entraîner une multiplication excessive de végétaux aquatiques et de déclencher un phénomène d'eutrophisation de cours d'eau, lacs ou étangs (Rainey *et al.*, 2003).

La pollution des eaux par les nitrates et les phosphates provoque dans certaines étendues d'eau comme les lacs un phénomène de dystrophisation qui résulte du rejet de matières organiques fermentescibles dans les eaux ou de leur enrichissement par les minéraux nutritifs (nitrates et phosphates) provenant de l'agriculture et des effluents domestiques rejetés. Comme le renouvellement des eaux lacustres est évidemment beaucoup plus que celui d'un cours d'eau, ces éléments nutritifs libérés directement ou par l'intermédiaire de la dégradation de matières organiques vont provoquer une prolifération du phytoplancton et des plantes aquatiques, qui va elle-même engendrer un véritable bouleversement des conditions écologiques du lac. Ainsi, la mort de ces masses proliférantes provoque une désoxygénation progressive, mais permanente des eaux profondes avec pour conséquence la disparition des espèces de poissons nobles. Peu à peu, le fond du lac va être le siège de crises de dystrophie avec dégagement de gaz putrides ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ) et d'odeurs nauséabondes. L'eau constitue le solvant dans lequel plusieurs substances chimiques minérales ou organiques peuvent se dissoudre (Rainey *et al.*, 2003). Elle est capable de mettre en suspension les matières solubles et les déchets solides.

Cette mise en suspension de la matière provoque une diminution de la transparence de l'eau et donc de la photosynthèse et de l'oxygénation (Nollet, 1996). Ainsi, dans les étangs et les rivières lentes, l'apport constant de substances nutritives (nitrates et surtout phosphates) peut entraîner une prolifération de végétaux aquatiques et par voie de conséquence une destruction des espèces sensibles, en colmatant les ouïes des poissons et les branchies des mollusques. De même, en colmatant le fond et les berges du lac ou de la rivière, les matières en suspension interdisent la reproduction aux espèces de poissons qui frayent sur des graviers (Nollet, 1996).

Enfin, la pollution des rivières et des cours d'eau entraîne des effets nuisibles aussi bien pour le petit organisme que pour le grand et peut induire le développement de nouvelles espèces tolérantes par cette pollution. Ces espèces sont des bio-indicateurs, car leur présence révèle une pollution de l'eau (Rodolph, 1990).

### **2.2.3. Pollution organique**

Cette forme de pollution constitue la fraction la plus importante. En effet, elle résulte de l'introduction dans le milieu de substances organiques provenant de diverses activités : industrielles (hydrocarbures), agricoles (engrais azotés et phosphatés) et domestiques (phosphates, matières fermentescibles) selon Ahoussi *et al.*, (2010).

La pollution organique de l'eau provenant des eaux domestiques et des industries agro-alimentaires provoque une surconsommation de l'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique et peut entraîner par conséquent la mort de la vie aquatique (Ahoussi *et al.*, 2010). Les composés azotés contribuent à la pollution organique, suite à la dégradation de l'urée et des acides aminés, ce sont d'abord les formes ammoniacales qui dominent en milieu désoxygéné ; la fraction d'ammoniaque non dissociée ( $\text{NH}_4$ ) est toxique pour le poisson. Lorsque les eaux sont ré-oxygénées, l'ammoniaque se transforme en nitrates avec un stade intermédiaire, les nitrites (eux-mêmes toxiques) selon Rodolph, 1990. Les formes d'azotes (azote organique, ammoniaque, nitrites) sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates très solubles, par un processus d'oxydation biologique. La migration des nitrates est nettement plus rapide sur les surfaces cultivables laissées à nu pendant l'hiver. Ainsi, les rejets des collectivités et occasionnellement de certaines industries (engrais azotés) peuvent aussi concourir à l'enrichissement des eaux en nitrates. La présence d'ammonium dans les eaux résulte d'une contamination liée aux rejets d'effluents domestiques et industriels ou d'un phénomène de réduction naturelle des nitrates en nitrites, qui dans le cycle de l'azote s'insèrent très rapidement en occupant un niveau intermédiaire et sont très peu stables, par conséquent très peu présents dans les eaux sauf en cas de pollution proche : les nitrites sont donc de bons indices de contamination organique (Dobbs et Zabel, 1994).

Dans les eaux usées, le phosphore se trouve soit sous forme d'ions ortho-phosphatés isolés, soit sous forme d'ions phosphates condensés ou sous forme d'ions phosphates condensés avec des molécules organiques. Ces phosphates sont fixés facilement par le sol, leur présence dans l'eau est souvent liée à la nature des terrains traversés, à la décomposition de la matière organique, aux engrais phosphatés industriels entraînés par lessivage ou par infiltration causant par la suite une dystrophisation avancée (Turpin *et al.*, 1997).

Les phosphates sont généralement responsables de l'accélération des phénomènes d'eutrophisation (facteur limitant) dans les lacs et les rivières (Slim *et al.*, 2012). De ce fait, il s'en suit que la pollution organique au sein des écosystèmes aquatiques est importante du point de vue impact. En fait, les effets de cette forme de pollution se prolongent plus en aval avec l'apparition des algues filamenteuses fixées pour les eaux vives, et un plancton très abondant dans les eaux lentes (Rodolph, 1990).

#### **2.2.4. Pollution chimique**

Ce type de pollution des eaux de surface résulte le plus souvent de l'introduction dans le milieu de substances à effet toxique, de critères multiples et d'origines diverses (pesticides, détergents, métaux lourds).

La pollution chimique des eaux peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Elle peut être due à l'insuffisance de certaines stations d'épuration, l'absence de réseaux d'assainissement dans certaines zones, le lessivage des sols, mais aussi des chaussées et des toits par les pluies et par le rejet d'effluents par les industries. Cette forme de pollution issue de substances chimiques telles que les insecticides ou les herbicides provoque la destruction de la qualité des eaux de surface (cours d'eau, lacs) et celle des eaux souterraines (Gomgnimbou *et al.*, 2009).

#### **2.2.5. Pollution métallique**

Les métaux lourds sont les éléments chimiques qui correspondent actuellement au terme générique d'ETM. Ces éléments traces métalliques désignent en fait un nombre important de métaux ayant un intérêt de plus en plus important dans la vie des sociétés modernes et à caractère toxique pour l'environnement et pour l'être humain.

Ils sont issus des activités industrielles et urbaines et sont acheminés dans les écosystèmes par voie atmosphérique et par le biais des cours d'eau (Maanan *et al.*, 2004 ; Glasby *et al.*, 2004). Ces éléments peuvent incorporer les sédiments, les eaux, les matières en suspension (Niencheski et Baumgarten, 2000) et aussi les organismes telles que les moules. Ces dernières concentrent ces micropolluants et sont utilisées comme des bio-indicateurs pour surveiller les niveaux de pollution métallique dans les écosystèmes côtiers (Labonne *et al.*, 2001).

Ce sont les sédiments qui constituent le piège essentiel de ces polluants ; leur concentration en surface est le résultat des impacts humains des dernières décennies (Pempkowiaka *et al.*, 2000). Leur répartition dans les sédiments est influencée par la proximité des sources de pollution, les pourcentages en carbone organique, la taille des grains, les conditions d'oxydo-réduction, l'hydrodynamisme, mais aussi par la nature minéralogique des sédiments (Cochran *et al.*, 1998 ; Soto-Jiménez et Páez-Osuna, 2001 ; Bellucci *et al.*, 2002).

Du fait de leur toxicité, ces éléments peuvent changer la productivité primaire des environnements côtiers. Certains de ces oligoéléments (Cu, Zn, Fe et Mn) participent au cycle biologique et sont essentiels pour certaines réactions enzymatiques et donc indispensables pour la croissance de beaucoup d'organismes ; mais à forte concentration, ils peuvent devenir nocifs. Au contraire, le plomb et le cadmium qui sont des métaux lourds, ne sont pas exigés pour le cycle biologique et sont fortement toxiques à l'état de trace ; leur présence dans les écosystèmes côtiers témoigne d'une influence anthropique (Sunda, 1989 ; Vazquez *et al.*, 1999).

#### **2.2.5.1. Définition générale des éléments traces métalliques et leurs caractéristiques physicochimiques**

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi facilement avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables (Cloutier et Lefrançois, 2005).

Dans l'industrie de l'orfèvrerie, on appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  (Galvez-cloutier et Lefrançois, 2005). Les éléments traces sont les 80 éléments chimiques constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1%. Certains des éléments traces sont des métaux (ETM) (Cd, Cr, Zn, Cu, Pb), présents en très faibles quantités dans le sol, l'eau, l'air et les êtres vivants. C'est pour cela qu'on les qualifie parfois de métaux à l'état de traces ou d'oligo-éléments. Certains de ces éléments métalliques sont essentiels à l'Homme en quantité infime, notamment le fer, le cuivre, le manganèse, le zinc, le cobalt, l'iode, le molybdène, le sélénium, le chrome et l'étain. Cependant, tous sont toxiques et quelques-uns sont même cancérigènes à hautes concentrations (Galvez-cloutier et Lefrançois, 2005). Les ETMs sont présents dans tous les compartiments de notre environnement, mais en général en quantités très faibles. Ce sont des éléments naturels présents dans l'air, l'eau et les sols. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique. Certains éléments traces métalliques sont indispensables à faible teneur au déroulement des processus biologiques (Juste, 1988).

### 2.2.5.2. Origine et sources des éléments traces métalliques (ETM)

En général, les métaux toxiques pourraient provenir de la combustion du charbon, pétrole, des ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers. Ils sont principalement issus des usines d'incinération de déchets et du trafic automobile (Person *et al.*, 1993). De plus, les éléments traces métalliques sont également présents naturellement (fond géochimique).

Les ETM contenus dans les roches peuvent se retrouver dans les sols, par altération de ces dernières, à des teneurs variables selon la composition initiale de la roche mère. De même, ils sont présents dans tous les autres compartiments de l'environnement (eaux, air et même les êtres vivants).

La localisation ou la forme chimique des ETMs dans l'environnement peut varier selon des phénomènes naturels ou par l'intervention de l'Homme. Il existe donc un véritable cycle biogéochimique des ETM qui peut être schématisé comme sur la figure 2 et au cours duquel les éléments traces métalliques changent de compartiment et de formes chimiques sous l'influence de processus naturels ou anthropiques (Lamand *et al.*, 1991).

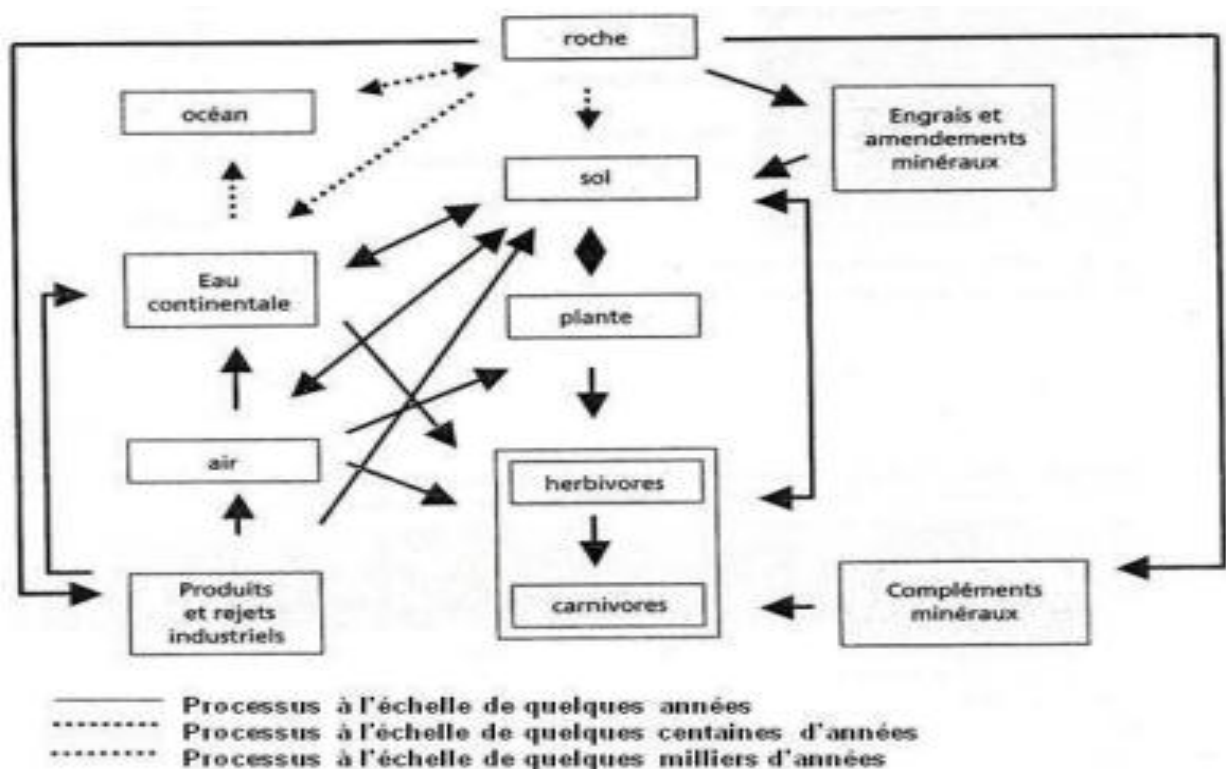


Figure 2 : Cycle biogéochimique des éléments (Lamand *et al.*, 1991).

### 2.2.5.3. Etude des différents métaux impliqués

#### a. Fer

Le fer est l'un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Il est présent dans l'eau sous trois formes : le fer ferreux  $Fe^{2+}$ , le fer ferrique  $Fe^{3+}$  et le fer complexé à des matières organiques (acides humique, fulvique, tannique, hémoglobine, myoglobine) et minérales (silicates phosphates) selon Zaviska *et al.*, (2009).

Dans les eaux bien aérées, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde,  $Fe(OH)_3$ . Dans les eaux souterraines, au contraire, l'absence d'oxygène fait que le fer reste en solution. Sous l'action de bactéries, le fer ferrique peut être réduit en fer ferreux dans les sédiments, en présence de composés organiques (Audebert *et al.*, 2006 ; Zaviska *et al.*, 2009).

La présence du fer dans l'eau provient principalement du lessivage des sols, de la dissolution des roches et minerais, des rejets industriels, de la corrosion des canalisations ou de ferrailles métalliques et de l'utilisation de sels ferriques comme coagulants. Le fer est un élément impliqué dans le métabolisme des végétaux (Guerinot et Yi, 1994) et animaux. Il est, entre autre, un important composant de protéines et d'enzymes, notamment celles impliquées dans la synthèse de la chlorophylle (Kim et Rees, 1992).

#### b. Plomb

Le plomb est un métal mou, gris, habituellement trouvé en petite quantité dans la croûte terrestre. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il appartient au groupe IVb de la classification périodique des éléments. Une fois extrait, transformé par procédé industriel puis introduit dans l'environnement, il représente un danger potentiel permanent. Dans l'environnement, presque tout le plomb provient de l'activité humaine. Il n'existe cependant aucune technologie qui peut le détruire ou le rendre inoffensif. Les sources naturelles de plomb atmosphérique incluent : l'érosion éolienne des sols, les poussières volcaniques, les incendies de forêts, les sels marins et le délabrement du radon (Rn) selon Saka *et al.*, (2011).

Le plomb n'est un élément essentiel ni pour la croissance des plantes ni celle des animaux et ne participe à aucun métabolisme cellulaire. Le risque d'exposition le plus important provient des produits et procédés mis au point par l'Homme. Actuellement, le plomb est présent dans les aliments, l'eau, l'air, le sol, la peinture et d'autres matériaux avec lesquels la population est en contact. Ce sont des voies potentielles d'exposition pour l'organisme humain par inhalation ou ingestion (tab. 2). Les peintures à base de plomb, l'eau de boisson et les sols et poussières urbaines et les gazolines sont les sources majeures d'intoxication au plomb (Uveges *et al.*, 2002).

Généralement, 75% des particules de plomb aéromobiles ont un diamètre inférieur à 0.7µm et à cette taille, une large fraction du plomb inhalée se dépose dans les poumons et s'accumule dans le sang. Comme le plomb ne peut être excrété de l'organisme, il peut affecter les reins, le foie, le système nerveux et d'autres organes. C'est un métal non essentiel dont la toxicité se manifeste par inhibition des enzymes responsables de la synthèse de l'hémoglobine et par sa compétition avec le calcium dans les réactions métaboliques (Garnier, 2005 ; Saka *et al.*, 2011).

L'exposition accrue génère une anémie en bloquant certaines réactions chimiques nécessaires à la formation des globules rouges, des retards mentaux, des troubles dans la reproduction et dans le comportement ainsi que des effets négatifs sur la pression artérielle (Coleman, 1999).

### **c. Zinc**

La plupart des roches et de nombreux minéraux contiennent du zinc dans diverses proportions. Il est également présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol. Sa concentration dans la croûte terrestre varie entre 10 et 300 mg/kg (Malle, 1992), pour une valeur moyenne de 70 mg/kg. Le minerai le plus courant à base de zinc est la Sphalérite (ZnS) (Alloway et Ayres, 1997). Il entre dans la composition de nombreux alliages et il est utilisé dans les procédés de revêtement de l'acier anticorrosion. Ceci permet d'économiser les ressources métalliques, tels que les minerais de Fe. Il est également utilisé dans le laiton et les alliages ; les équipements automobiles, les appareils électroménagers, les matériaux de construction, les produits pharmaceutiques et équipements médicaux, pneumatiques et tous les produits à base de caoutchouc, engrais et nourriture pour animaux (Rahmoune *et al.*, 2001).

Enfin, le zinc est un élément essentiel et indispensable pour l'ensemble des organismes vivants d'où son interaction relativement complexe avec l'environnement. Le zinc induit la formation de composés insolubles au niveau des muqueuses recouvrant les branchies des mollusques et des poissons perturbant ainsi la fonction respiratoire. Il affecte également la mue des crustacés. Le plus inquiétant est que le zinc est désormais reconnu comme un cancérigène lent, mais puissant (Angelier, 2003). Chez les végétaux et à forte concentration, l'ion  $Zn^{2+}$  provoque le rétrécissement du xylème et inhibe la photosynthèse (Brémond et Vuichard 1973).



**Tableau 2.** Voies d'exposition au plomb chez l'Homme (Garnier, 2005)

<b>Alimentation</b>	Ingestion	Plantes contaminées par des retombées atmosphériques et/ou accumulation depuis le sol Gibier Stockage des aliments
<b>Poussières</b>	Inhalation	Poussières fines Fumées de cigarettes Emissions automobiles
<b>Peintures</b>	Ingestion Inhalation	Ecailles de peintures anciennes Poussières de peinture lors des travaux de rénovation Ingestion de sol par les jeunes enfants (pica)
<b>Activités professionnelles</b>  <b>Loisirs</b>	Inhalation	Métallurgie du plomb Fabrication d'accumulateurs et de batteries Récupération des métaux Soudure Décapage des vieilles peintures Manipulation de pigments Poussières Activité de poteries, imprimerie artisanale...

#### d. Cuivre

Il est présent dans la nature dans un large éventail de gisements de minerai. Il entre dans la fabrication des tissus, des peintures marines, des conducteurs et fils électriques, des appareils et tuyaux de plomberie, des pièces de monnaie et des ustensiles de cuisine (Khandanlou *et al.*, 2015). Il peut être présent dans l'eau à partir du contact avec des minéraux porteurs de cuivre ou de déchets minéraux provenant de la production de cuivre (Kemmer, 1984).

Il peut se concentrer dans les eaux naturelles généralement à des teneurs inférieures à 1mg/l et ses principales sources anthropiques sont les industries, les traitements agricoles et la corrosion des tuyauteries (0,5 à 1 mg/l) (Rodier *et al.*, 2005). Son numéro atomique est 29 et sa masse atomique est de 63,546 g/mole. Son point de fusion 1083°C. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines (Nriagu, 1990).

Il est un excellent conducteur d'électricité et de chaleur. Quand le cuivre se trouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques. Par conséquent, il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut être suspendu sur des particules de boue ou comme ion libre (Khandanlou *et al.*, 2015).

#### e. Cadmium (Cd)

Le cadmium est un métal blanc argenté avec des teintes de bleu appartenant à la famille des métaux de transition. Le cadmium élémentaire a un numéro atomique de 48 et une masse atomique de 112,4 g/mol. Le cadmium se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure. La valence  $Cd^{2+}$  est la valence la plus souvent

rencontrée dans l'environnement et est vraisemblablement la seule valence du cadmium dans les systèmes aqueux (McLaughlin et Singh, 1999).

Il n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. Le cadmium est identifié comme un polluant extrêmement toxique (Godt *et al.*, 2006).

Quelle que soit son origine, le cadmium présent dans le sol ne se décompose ni par voie chimique, ni par voie biologique. Il est accumulé dans les couches superficielles des sols et peut être entraîné par les eaux de ruissellement pour atteindre les nappes phréatiques profondes. Dans le cas d'une accumulation du cadmium dans les couches superficielles des sols, il peut être absorbé par les plantes, ce qui représente un problème majeur pour la santé humaine. Une exposition au cadmium entraîne un grand nombre d'effets nocifs, les lésions rénales et le cancer figurant parmi les plus graves (Godt *et al.*, 2006).

Le rein semble être l'organe le plus touché par les méfaits du cadmium (Barbier *et al.*, 2005). Le cadmium atteint le rein sous la forme de complexe cadmium-métallothionéines. Ce complexe est filtré dans le glomérule et est réabsorbé plus tard par le tubule proximal. La quantité de cadmium dans les cellules tubulaires augmente, en provoquant des perturbations des métabolismes phosphorés et calciques, des dommages tubulaires et glomérulaires, une protéinurie et une haute excrétion de calcium induisant un grand risque d'avoir des calculs rénaux (Svartengren *et al.*, 1986). Il existe plusieurs preuves de la cancérogénicité du cadmium, notamment en ce qui concerne le cancer rénal chez l'Homme (Kolonel, 1976 ; Ilyasova, 2005).

Aussi, le cadmium affecte sévèrement le système respiratoire où il provoque des troubles respiratoires et des œdèmes pulmonaires ainsi qu'une destruction des muqueuses (Seidal *et al.*, 1993).

## **f. Chrome**

Est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, son poids atomique relatif est de 52, d'une couleur gris lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrosifs ordinaires. Sa quantité dans la croûte terrestre est d'environ 100 ppm. Presque tout le Chrome trouvé dans les roches formant la croûte terrestre est de la forme trivalente bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (II à VI) (Dragunski *et al.*, 2012).

Le Chrome est extrait essentiellement de la chromite, minerai qui contient entre 40 à 60 % d'oxyde de chrome. La présence du chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle

(altération des roches, précipitations, retombées atmosphériques) ou une origine anthropique (mise en décharge, rejets pétroliers, tanneries) selon Dragunski *et al.*, (2012).

Les intoxications liées au chrome sont rares mais le dépassement du seuil de toxicité provoque chez l'être humain des irritations plus ou moins graves. La dose létale moyenne  $DL_{50}$  est estimée à 5 mg/l par voie digestive (Moore, 1991).

Par inhalation, il provoque une irritation trachéo-bronchique sévère. La toxicité chronique se manifeste par une allergie dermique, une irritation de la membrane nasale et un cancer de la peau. La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; elle est très toxique et aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé (Gardea-torresdey *et al.*, 2000 ; Karthikeyan *et al.*, 2005).

Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques (Gao *et al.*, 2008). L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présent dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  selon U.S.EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*).

En outre, l'organisation mondiale de la santé (O.M.S.) a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  (Norme OMS, 1993).

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III).

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (DeFlora et Wetterhahn, 1989 ; Otabbong, 1990; Alloway, 1995), appelés FTG / GTF (Facteur de Tolérance au Glucose / Glucose Tolerance Factor).

Cependant, une carence peut provoquer des troubles cardiovasculaires, des perturbations du métabolisme et impliqué dans le diabète. L'absorption excessive de chrome (III) peut provoquer également des éruptions cutanées, anémie et même le cancer (Otabbong, 1990).

Le contact avec le chrome contenu dans l'eau, les poussières ou les particules de sol provoque des allergies cutanées (Norseth, 1981; Otabbong, 1990; Suchubert *et al.*, 1997).

Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées «pigeonneau» ou «rossignol». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. En plus de ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique et plus rarement de l'acné. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (Schubert *et al.*, 1997).

Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité, effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'Homme (Richard et Bourg, 1991).

#### **g. Manganèse**

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25 et qui existe dans la nature à l'état d'oxydes (Hurlbut et Klein, 1982). C'est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. Le manganèse fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique.

Le manganèse et ses formes ioniques les plus communs sont paramagnétiques. Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés.  $Mn^{2+}$  est souvent en compétition avec  $Mg^{2+}$  dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants (Favier, 2003).

Le manganèse est naturellement présent dans un certain nombre de formes physiques et chimiques dans la croûte terrestre, dans les particules de l'atmosphère et dans l'eau (Prabhakaran *et al.*, 2009). C'est un oligoélément indispensable au fonctionnement normal d'un grand nombre de processus physiologiques. Il est notamment impliqué dans les métabolismes des glucides, des acides aminés et des lipides, il joue un rôle important au niveau du système nerveux et immunitaire, de la régulation énergétique cellulaire, de la formation des os et des tissus conjonctifs et dans l'activation de certains enzymes (Gillet *et al.*, 2010).

Ainsi, au niveau cérébral, c'est un cofacteur important de la superoxide-dismutase et d'enzymes impliquées dans la synthèse et le métabolisme des neurotransmetteurs (Gunter *et al.*, 2006; Bouchard *et al.*, 2011). Mais à des taux très élevés, il devient toxique pour l'organisme (Weiss, 2006).

Le système nerveux central constitue sans doute l'organe critique c.à.d. l'organe susceptible d'être en premier affecté en cas d'exposition chronique excessive au manganèse. Généralement, ce sont les mineurs qui présentent les symptômes neurologiques les plus sévères. Le stade avancé de la maladie se manifeste par l'apparition de symptômes neurocomportementaux et des signes neurologiques, caractérisées par une dégénération des ganglions de la base et plus particulièrement du globus pallidus. Ce trouble neurologique est très proche de la maladie de Parkinson et appelé le Parkinson manganique (Sriram *et al.*, 2012).

Bien que de nombreux acides aminés jouent un rôle dans la neurotransmission, le glutamate (Glu), la glycine (Gly) et G-amino-butérique (GABA) sont parmi les plus répandus et connus pour être étroitement régulés. Glu le neurotransmetteur excitateur majeur et Gly et GABA sont les principaux neurotransmetteurs inhibiteurs. L'exposition prolongée au manganèse peut conduire à une dérégulation de ces neuromédiateurs (Aschner et Aschner, 2005).

Les poumons avec le système nerveux central sont considérés comme des organes cibles d'une exposition chronique au manganèse, ils peuvent être affectés sans que ne se manifestent les troubles nerveux (Mir, 2007). L'inhalation des particules de Mn peut conduire à une réponse inflammatoire au niveau des poumons. Cette situation est caractérisée par une infiltration des macrophages et des leucocytes qui phagocytent les particules déposées. Les dommages au tissu pulmonaire ne sont normalement pas importants mais peuvent inclure des zones d'œdème. Les symptômes et les signes d'irritation pulmonaire peuvent inclure une toux, une bronchite, une pneumopathie et des réductions mineures des fonctions pulmonaires. Dans certains cas, une pneumonie chimique est observée chez les travailleurs exposés au Manganèse (Pourcher et Remillard, 2009).

#### **2.2.5.4. Absorption des métaux lourds par les plantes (bio-remédiation)**

Plusieurs mécanismes permettent aux plantes l'élimination des polluants par phyto-remédiation (Schröder et Collins, 2002).

##### **a. Phyto-extraction ou phyto-accumulation**

Dans ce processus, les plantes absorbent et concentrent les polluants provenant des sols ou des eaux dans leurs parties récoltables (feuilles, tiges, racines).

Ce terme utilisable souvent dans le cas des métaux lourds et des composés organiques avec l'utilisation de plantes accumulatrices et/ou hyper-accumulatrices qui sont capables de tolérer et d'accumuler ces polluants (Arthur *et al.*, 2005 ; Pilon-Smits, 2005).

## **b. Phyto-transformation ou phyto-dégradation**

Certaines plantes sont capables de produire des enzymes qui catalysent la dégradation des substances absorbées ou adsorbées, celles-ci sont alors transformées en substances moins toxiques ou non toxiques par la métabolisation des contaminants dans les tissus des plantes ou par les organismes de la rhizosphère maintenue par la plante (on parle alors de rhizo-dégradation, de phyto-stimulation ou encore de bio-remédiation) (Blaauboer, 1996 ; Arthur *et al.*, 2005).

## **c. Rhizofiltration**

Permet la dépollution et la restauration des eaux de surface et souterraines. Les contaminants sont absorbés ou adsorbés par les racines des plantes en milieu humide. Lors de grande capacité d'absorption par ces dernières on parle de « *phytopumping* », on utilise le plus souvent des arbres (comme le saule ou le peuplier) pour assécher les terrains et extraire les polluants du sol (Schröder et Collins, 2002 ; Arthur *et al.*, 2005).

## **d. Phyto-volatilisation**

Dans ce type, les plantes transforment les contaminants du sol ou des eaux polluées en éléments volatiles et les relâchent dans l'atmosphère via leurs feuilles (Corgie *et al.*, 2004).

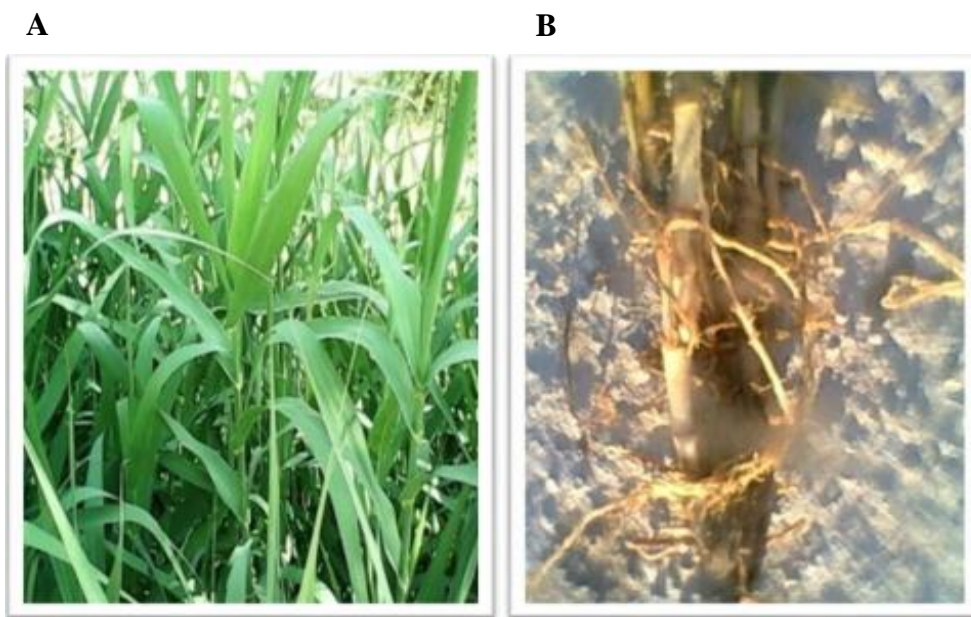
En effet, leur productivité primaire est supérieure à celle des écosystèmes aquatiques ainsi que de la plupart des écosystèmes terrestres (Reddy et Gale, 1994).

La pédologie est également un domaine important pour l'étude des milieux humides. En effet, le sol joue un rôle actif dans l'amélioration de la qualité de l'eau. Il influence directement la croissance des plantes par sa teneur en éléments nutritifs disponibles, ainsi que l'activité microbienne par son contenu en matière organique facilement dégradable. De plus, il retient une partie des nutriments par la formation de complexes ou encore par la liaison des éléments chimiques avec les particules du sol (Reimold, 1994).

### 3. *Phragmites australis*

#### 3.1. Description botanique

Le roseau commun, *Phragmites australis* (Tab. 3) nommé Aghanim dans la langue berbère est une plante aquatique macrophyte vivace herbacée de la famille des Gramineae (Poaceae). Cette plante porte des rhizomes hemicryptophytes/géophytes et des tiges qui mesurent jusqu'à 6m de hauteur, un diamètre variant de 4 à 10 mm et 10 à 25 cm de longs entrenœuds creux (fig. 3). Le roseau est probablement l'une des plantes vasculaires les plus répandues dans le monde (Mal et Narine, 2004 ; Giudice et Bonanno, 2010). C'est une espèce hydrophile qui se trouve naturellement dans les milieux humides ou les plaines inondables, comme les marais d'eau douce, les rives des fleuves, les rivières et les lacs (Mal et Narine, 2004).



**Figure 3.** *Phragmites australis*  
**A.** La plante entière. **B.** Le rhizome avec les racines

C'est une plante à feuilles lisses lancéolées de 20 à 70 cm de long et de 1 à 5 cm de large, une inflorescence dense sous forme d'une grande panicule, souple plumeuse brun-rouge avec des épillets pédicellés longs de 10 à 15 mm étroitement aigus comprenant de 3 à 7 fleurs (Durand et Lévêque, 1980). La floraison a lieu entre les mois de juillet et novembre (Francis, 2004 ; Vymazal *et al.*, 2007). Ses fruits sont des akènes appelés caryopses de couleur paille doré à brune, pourvus de poil soyeux blancs où la capsule contient une seule graine noire (Martens, 1999 ; Krzakowa *et al.*, 2003). Ses rhizomes sont pérennes et ont deux composantes horizontales et verticales responsables de l'extension de la taille du clone et donnent lieu au prolongement des tiges. Ces rhizomes sont vivaces noueux, avec une peau beige pâle emplie de tissu parenchymateux qui achemine l'oxygène et une chair jaune pale juteuse. Il devient de plus en plus fibreux avec l'âge, couvert de feuilles écailleuses et pourvu à sa partie inférieure de racines cylindriques (Mal et Narine, 2004).

**Tableau 3.** Classification botanique de *Phragmites australis* (Ollendorf *et al.*, 1988)

Règne	Plantae
Classe	Monocots
Ordre	Poales
Famille	Poaceae
Sous-famille	Arundinoideae
Genre	<i>Phragmites</i>
Espèce	<i>Phragmites australis</i>

### 3.2. Nomenclature et Distribution géographique

Le roseau commun a été décrit pour la première fois en 1753 par Linnaeus comme *Arundo phragmites* L. Plus tard, le genre *Phragmites* est fixé pour distinguer le roseau commun sur les autres graminées. La deuxième partie du nom *Phragmites australis* est extraite du nom de l’Australie où elle est découverte pour la première fois (Clayton, 1967).

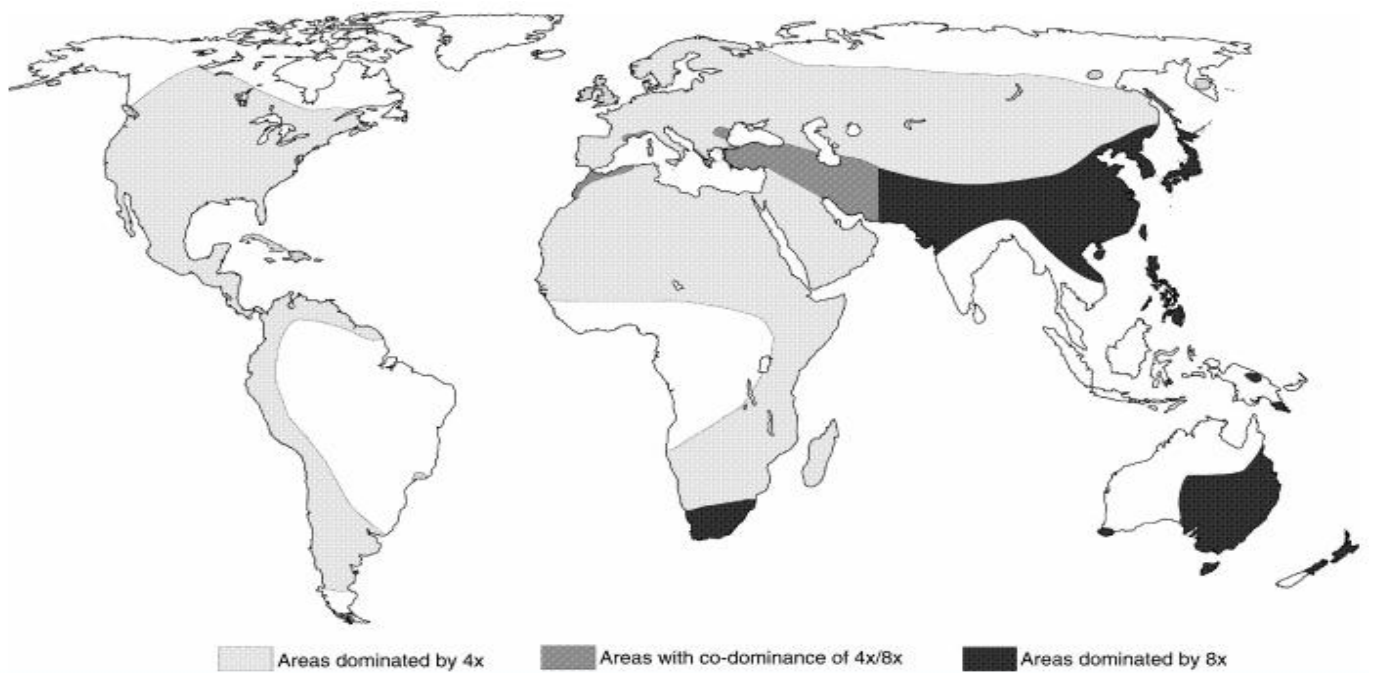
Sur les 27 haplotypes de roseau commun identifiés dans le monde entier (Tab. 4). Six (22%) sont originaires de l’Amérique du Nord, deux (7%) sont d’origine de l’Amérique du Sud, 7% qui représente deux haplotypes sont d’origine de l’Europe, l’Asie et l’Australie comprennent ensemble 10 haplotypes (37%) et finalement l’Afrique qui comprend 4 haplotypes qui représentent 15% de la distribution mondiale (Saltonstall, 2002 ; Cheshier *et al.*, 2013).

**Tableau 4.** Distribution des différents haplotypes de *Phragmites australis* (Saltonstall, 2002)

Continent	Haplotype	%
Asie/Australie	I, J, L, M, O, P, Q, U, W et X	<b>37</b>
Afrique	K, M, R et V	<b>15</b>
Amérique du Nord	A-H, S, Z, AA, I et M	<b>22</b>
Amérique du Sud	I et Y	<b>7</b>
Europe	L- O et T	<b>7</b>

*Phragmites australis* est une plante cosmopolite (répartie dans toutes les régions du monde) et parmi les angiospermes les plus distribués dans le monde (fig. 4), elle est extrêmement abondante en particulier dans les régions tempérées. En effet, des colonies de cytotype 4x sont présentes largement en Afrique, en Amérique (du Nord, Centrale et du Sud) et les cytotypes 8x en Asie, en Australie et en Nouvelle-Zélande. En particulier, en Europe un mélange des cytotypes 4x/8x.





**Figure 4.** Répartition des cytotypes et les haplotypes dominants de *Phragmites australis* dans les différentes parties du monde (Clevering et Lissner 2000).

### 3.3. Importance culturelle et utilisation traditionnelle

Depuis longtemps, le roseau commun (*Phragmites australis*) est utilisé et intégré dans le mode de vie des gens où il est considéré comme un enjeu important dans diverses applications et dans différents secteurs grâce à ses caractéristiques qui lui confèrent d’être utilisé dans l’agriculture, la médecine, l’industrie et l’aquaculture (Köbbing *et al.*, 2014).

En agriculture, l’utilisation du roseau est étendue dans plusieurs pays et sa récolte devenue actuellement un grand marché international (Brink et Achigan-dako, 2012) où il est utilisé pour le pâturage des animaux car les bourgeons de roseau commun sont verts et doux. Il est récolté en été et stocké afin d’être utilisé comme une bonne source fourragère durant l’hiver (Asaeda *et al.*, 2006).

Les feuilles de roseau ont une valeur nutritive très intéressante. Elles sont utilisées dans l’alimentation des ruminants, des équins et des lapins (Kadi *et al.*, 2012). Les tiges sont employées comme clôtures de jardins et barrières pour les animaux, de plus, les *Phragmites* sont utilisés comme des engrais et contribuent donc à la fertilisation de la terre (Köbbing *et al.*, 2014).

Les feuilles et les rhizomes de roseau commun sont utilisés en médecine traditionnelle depuis longtemps dans le traitement d’arthrites rhumatoïdes, rhumatisme, leucémie et autres types de cancer, problèmes des seins, diabète, jaunisse (hépatite), nausée et typhoïde (Rahmatullah *et al.*, 2010). Dans les régions tropicales, *Phragmites australis* est utilisé comme traitement contre la bronchite, la diarrhée, la fièvre et les douleurs d’estomac.

En Afrique de Sud, la poudre des graines est utilisée comme ingrédient dans les crèmes contre les brûlures, en plus, le rhizome de roseau est considéré comme diaphorétique, diurétique et émétique (Brink et Achigan- dako, 2012).

En industrie, cette plante est considérée comme un matériau primaire pour la fabrication d'un grand nombre de produits industriels tel que le carton, le textile et le papier où la qualité de ce dernier varie en fonction de pourcentage de roseau contenu dans la pâte de fabrication de papier dont 30% donne une bonne qualité et le papier produit avec 80% de roseau est destiné à l'emballage (Mal et Narine, 2004). En outre, le roseau commun est utilisé dans la construction des toits, la base des plâtres, il est classé comme un bon isolant thermique qui évite la déperdition des chaleurs vers l'extérieur en hiver et la transmission des chaleurs vers l'intérieur en été. Le roseau est employé aussi dans la fabrication de produits de vannerie comme les nattes, les paniers, les chapeaux et les sacs (Köbbing *et al.*, 2014).

Il est considéré comme une source importante d'énergie par le processus de combustion et la fabrication des biocarburants. En effet, les phragmites récoltés en automne et en hiver sont transformés en brique ou en bottes afin d'être brûlés. D'autre part, la génération de l'énergie à partir du roseau peut être autrement obtenue par la production de biocarburant (bio éthanol, bio diesel et bio hydrogène) utilisés par les véhicules (Cavalaglio *et al.*, 2015). L'éthanol est obtenu par une fermentation des sucres fermentescibles contenus dans le roseau (Köbbing *et al.*, 2014).

Actuellement et à l'échelle mondiale, *Phragmites australis* est utilisé largement dans le domaine de l'aquaculture comme une macrophyte hyper accumulatrice pour traiter et purifier les eaux grâce à son développement racinaire étendu et sa capacité à absorber les polluants. L'utilisation du roseau dans les bassins d'épuration des eaux usées constitue une technique très importante pour un objectif de réduire le niveau de contamination en métaux lourds et en microorganismes et les rendre réutilisables en agriculture (Giudice et Bonanno, 2010 ; Bonanno, 2013).

*Phragmites australis* comme les macrophytes est caractérisé par un système racinaire très actif, ces racines ont l'aptitude d'absorber et d'accumuler certains éléments métalliques. Cette plante présente une forte tolérance au zinc, plomb, fer, cuivre et au cadmium au niveau des racines (Ait Ali *et al.*, 2004). Ces éléments traces accumulés sont transportés ensuite vers les parties aériennes sous forme cationique liée aux acides organiques et/ou acides gras à courte chaîne aliphatique (fumarique, citrique, oxalique, propionique, butyrique) où sont stockés finalement dans les vacuoles des cellules foliaires (Windham *et al.*, 2003 ; Kleche *et al.*, 2013).

### 3.4. Composition chimique

Le roseau commun, comme toutes les autres plantes possède un taux très élevé en matière sèche (MS) qui représente environ 93% de la composition générale et 7% d'eau (Baran *et al.*, 2002 ; Zirmi-zembri et kadi, 2016). Cette dernière renferme la matière cellulosique et hémi-cellulosique (fibres) qui représente respectivement 33à 36% et 20à 22% (Muthanna, 2017), une matière organique de 87,05 g/kg de la matière sèche qui représente 8,7% de la composition chimique, des acides gras de 18 g/kg qui représentent 2% de la MS, 67.3 g/kg (6.73% de la MS) est une poudre Ash et finalement 120.6 g/kg de la matière sèche (12.06% MS) et 453.4 g/kg de la matière fraîche (45.34% MF) sont des substances à base azotée.

Pour la composition minérale, la plante renferme un mélange de Ca, Mg, K, Na, P, Fe, Mn, Zn et Cu qui représente un taux global d'environ 20% de la composition générale. Des acides aminés représentant environ 7.9% de la composition générale (Tab. 5) selon Baran *et al.*, (2002).

Les activités biologiques du roseau sont souvent attribuées aux acides organiques et aux acides gras à courte chaîne aliphatique comme l'acide propionique, l'acide butyrique, iso-butyrique, l'acide fumarique et l'acide acétique (Baran *et al.*, 2002).

**Tableau 5.** Composition chimique, minérale et en acides aminés de *Phragmites australis* (Baran *et al.*, 2002).

Acides aminés			Composition chimique		Composition minérale		
Thr	(g·kg <sup>-1</sup> )	4.393	Matière sèche	93.8%	Ca	2.660	g·kg <sup>-1</sup>
Val	(g·kg <sup>-1</sup> )	3.604	Matière organique	87,05 g·kg <sup>-1</sup> MS	Mg	2.649	g·kg <sup>-1</sup>
Ile	(g·kg <sup>-1</sup> )	3.158	Acide gras	18.2 g·kg <sup>-1</sup> MS	K	10.899	g·kg <sup>-1</sup>
Leu	(g·kg <sup>-1</sup> )	6.042	Fibre	278.3 g·kg <sup>-1</sup> MS	Na	0.534	g·kg <sup>-1</sup>
Tyr	(g·kg <sup>-1</sup> )	4.962	Ash	67.3 g/kg MS	P	1.575	g·kg <sup>-1</sup>
Phe	(g·kg <sup>-1</sup> )	4.995	N-substances	453.4 g/kg MF	Fe	58.750	mg·kg <sup>-1</sup>
His	(g·kg <sup>-1</sup> )	2.200	N-substances	120.6 g/kg MS	Mn	96.964	mg·kg <sup>-1</sup>
Lys	(g·kg <sup>-1</sup> )	5.082			Zn	26.964	mg·kg <sup>-1</sup>
Arg	(g·kg <sup>-1</sup> )	7.247			Cu	8.452	mg·kg <sup>-1</sup>
Met	(g·kg <sup>-1</sup> )	0.378					
Asp	(g·kg <sup>-1</sup> )	9.819					
Ser	(g·kg <sup>-1</sup> )	4.330					
Glu	(g·kg <sup>-1</sup> )	9.376					
Pro	(g·kg <sup>-1</sup> )	7.081					
Gly	(g·kg <sup>-1</sup> )	4.307					
Ala	(g·kg <sup>-1</sup> )	6.981					
Cys	(g·kg <sup>-1</sup> )	0.199					

### 3.5. Propriétés biologiques

Le roseau est connu par de remarquables activités biologiques. Plusieurs travaux confirment que les différents organes (racines, rhizomes, tiges et feuilles) sont efficaces contre la pollution des eaux et des sols par les métaux lourds dans l'ordre racine, rhizome, feuille, tige (Giudice et Bonanno, 2010). Des études effectuées par Kleche *et al.*, (2013) ont montré que les racines de *Phragmites australis* présentent des effets d'absorption/adsorption des métaux, représentés par une accumulation de zinc et de fer.

L'activité antidiabétique type 2 et anti-obésité du rhizome a été également étudiée. En effet, l'extrait d'éther de pétrole et d'éthyle acétate de rhizome présente une forte activité antidiabétique type 2. Ils stimulent significativement l'activation des récepteurs activés par les proliférateurs de peroxyosomes (Peroxisome Proliferator-Activated Receptors- $\gamma$  PPAR- $\gamma$ ) qui sont des protéines de la superfamille des récepteurs nucléaires agissant comme des facteurs de transcription des gènes impliqués dans le métabolisme du glucose et des lipides). Ceci conduit à une augmentation de la sensibilité des cellules à l'insuline et le métabolisme des lipides comparativement au rosiglitazone comme un contrôle positif (Bermudez *et al.*, 2010 ; Raman *et al.*, 2012 ; Gao *et al.*, 2016).

Au niveau cardiaque, il est admis que les extraits des racines et les rhizomes de *Phragmites australis* abaissent la pression artérielle et inhibent la synthèse du cholestérol en bloquant l'enzyme (HMG CoA réductase) en agissant sur la synthèse des stérols par la voie des mévalonates. D'autres études ont constaté que les racines et les rhizomes du roseau sont des purificateurs du sang, diurétiques et arrêtent la production de lait chez les femmes allaitantes (Yasari et Vahedi, 2011).

L'extrait obtenu de la décoction des rhizomes du roseau montre également des activités pharmacologiques, notamment anti-inflammatoires au niveau gastro-intestinal par l'inhibition ou la stimulation d'importantes enzymes de régulation. En effet, l'acide propionique, l'acide butyrique ainsi que d'autres acides gras à courte chaîne produits de la fermentation des carbohydrates au niveau gastro-intestinal sont des stimulateurs de la sérotonine 5-hydroxytryptamine (5-HT) qui permet la motilité colique et des puissants inhibiteurs de la production des prostaglandines, des leucotriènes et des molécules pro-inflammatoires très actives. Cet effet est dû à la réduction du métabolisme de l'acide arachidonique par l'inhibition de la lipooxygénase et de la cyclooxygénase et par l'inhibition de facteur de transcription NF- $\kappa$ B (Mitsui *et al.*, 2005a ; Mitsui *et al.*, 2005b ; Al-Lahham *et al.*, 2010 ; Bahmani *et al.*, 2014).

Expérimentalement, les acides organiques et les acides gras à courte chaîne tels que fumarate, oxalate, acétate, malate, propionate et butyrate sont de puissants chélateurs, car ils préservent les cellules contre la toxicité des métaux (Hall, 2002).

Plusieurs études ont été consacrées à la mise en évidence des propriétés antioxydantes du roseau dont plusieurs composés antioxydants ont été étudiés. Ces études révèlent un effet antioxydant et un pouvoir Scavenger très faible dû essentiellement au faible taux des substances antioxydantes notamment les polyphénols (Faraji et Jamei, 2016).

## **4. Tolérance aux métaux lourds chez les végétaux**

### **4.1. Les métaux lourds dans la plante**

Parmi l'ensemble des métaux lourds, une vingtaine d'entre eux sont indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments. Un nombre de ces métaux (Cu, Zn, Ni, Fe et Co) sont aussi impliqués au niveau de processus moléculaires tels que le contrôle de l'expression des gènes, la biosynthèse des protéines, des acides nucléiques, des substances de croissance, de la chlorophylle et des métabolites secondaires, le métabolisme lipidique ou la tolérance au stress. En outre, certains éléments peuvent se présenter sous différents états d'oxydation ( $\text{Cu}^{2+} + e^- \text{Cu}^+$ ). Ils jouent ainsi un rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, très important dans les multiples systèmes enzymatiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction (Rengel, 1999).

Pour autant, les métaux lourds n'ont pas tous une fonction connue à ce jour dans le métabolisme de la plante et malgré la grande diversité des besoins et des niveaux de tolérance aux métaux lourds chez les plantes, certains restent considérés comme des poisons cellulaires pour lesquels les doses admissibles sont très faibles. On retrouve parmi les plus toxiques le Pb, Cr, Hg, Ni et le Cd (Rengel, 1999).

#### **4.1.1. Absorption racinaire**

La voie principale d'absorption des métaux se fait par simple diffusion à travers de l'apoplaste du cortex racinaire et de l'endoderme (voie apoplastique). Le transport des éléments métalliques à travers la paroi cellulaire se fait passivement (non métabolique et donc dans le sens du gradient de concentration) par les pores du réseau de la cellulose, de l'hémicellulose et des glycoprotéines. Cependant, une partie des ions peut être adsorbée par les charges négatives de surface de l'acide polygalacturonique des pectines qui agissent comme des échangeurs d'ions (Briat et Lebrun, 1999).

Au niveau de l'endoderme, le transport peut devenir actif au niveau de la membrane plasmique des cellules de la bande de Caspary (voie symplastique) autorisant cette fois un transfert contre le gradient de concentration. Cependant, les mécanismes exacts de l'absorption sont encore mal connus, en particulier pour certains éléments comme le cuivre (Greger, 1999).

On considère de nos jours que le plomb et le nickel sont absorbés passivement via certaines protéines de type porine, alors que le zinc et le cuivre sont absorbés activement par une protéine de transport sélective nécessitant de l'énergie (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Par ailleurs, bien que le transport actif soit en principe spécifique, certains cations toxiques (Cd, Pb ou Cr) sont des compétiteurs potentiels vis-à-vis des cations essentiels. Par exemple, le cadmium semble être un compétiteur connu du calcium en empruntant les canaux calciques membranaires (Di Toppi et Gabrielli, 1999 ; Greger, 1999). Il est estimé que 70% du Cd entre dans la racine par cette voie. Une partie des métaux apoplastiques peut donc rejoindre la voie symplastique puis le xylème par les plasmodesmes (Greger, 1999).

#### **4.1.2. Translocation**

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

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

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

#### **4.1.3. Accumulation**

Certaines plantes accumulent des quantités inhabituelles d'éléments métalliques : 100 mg/kg de matière sèche pour le Cd, 1000 mg/kg pour le Ni, le Cu, le Co ainsi que 10 000 mg/kg pour le Zn et le Mn. Selon Brooks (1998), ces espèces sont alors qualifiées comme des plantes hyper-accumulatrices (*Alyssum bertolonii*, *Sebertia acuminata*, *Phragmites australis*, *Silene cobalticola*, *Thlaspi caerulescens*, *Brassica napus*, *Pteris vittata*).

## 4.2. Toxicité et tolérance

Le premier effet des métaux lourds observable chez les végétaux est l'inhibition de la croissance. Celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux autres indices de dysfonctionnement : chlorose foliaire, importantes lésions nécrotiques, jaunissement progressif, repliement ou dessèchement du feuillage. A l'heure actuelle, les bases moléculaires de ces perturbations sont encore mal connues, mais on admet généralement qu'elles résultent d'un stress oxydatif dû à la production d'espèces réactives de l'oxygène ou *Reactive Oxygen Species* (ROS) (Iannelli *et al.*, 2002).

Plusieurs indications montrent que les métaux lourds peuvent induire un stress oxydatif. En effet, en présence des métaux lourds, les végétaux produisent des radicaux libres qui sont des formes très réactives de l'oxygène ROS capables d'endommager les structures cellulaires. Parmi les ROS les plus connues l'ion superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le radical hydroxyl ( $OH^{\cdot}$ ) et l'oxygène singulet ( $^1O_2$ ). Toutes ces formes sont extrêmement réactives. Le peroxyde d'hydrogène est un inhibiteur de certaines enzymes du cycle d'assimilation photosynthétique du carbone (cycle de Calvin-Benson). Les radicaux hydroxyl sont des oxydants redoutables, capables d'arracher des électrons aux macromolécules organiques cellulaires provoquant ainsi la peroxydation lipidique membranaire, la destruction des protéines et la dénaturation de l'ADN des chromosomes. Une inhibition de la photosynthèse peut également se produire du fait de la destruction de la machinerie photosynthétique (protéines du photosystème II) par les formes actives de l'oxygène singulet (Martínez Domínguez *et al.*, 2010 ; Esmailzadeh *et al.*, 2017).

### 4.2.1. Radicaux libres

Les radicaux libres sont des espèces chimiques qui possèdent un électron célibataire qui, parce qu'il n'est pas apparié à un autre électron de spin opposé, confère à la molécule une très forte réactivité (Butterfield *et al.*, 1997). L'ensemble des radicaux libres et de leurs précurseurs est souvent appelé espèces réactives de l'oxygène (Favier, 2003).

L'appellation « dérivés réactifs de l'oxygène » n'est pas restrictive, elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit, mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante tel le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le peroxyde nitrite ( $^{\cdot}ONOO^-$ ). Le tableau 6 résume les divers ROS (Favier, 2003).

**Tableau 6.** Espèces réactives de l'oxygène (Kohen et Nyska, 2002)

Espèces radicalaires		
Anion superoxyde	$O_2^{\bullet}$	
Radical hydroxyle		$OH^{\bullet}$
Radical peroxyde		$ROO^{\bullet}$
Radical alkoxyde		$RO^{\bullet}$
Monoxyde d'azote		$NO^{\bullet}$
Espèces non radicalaires		
Peroxyde d'hydrogène		$H_2O_2$
Peroxyde organique		$ROOH$
Acide hypochlorique		$HOCl$
Aldéhydes		$HCOR$
Oxygène singulet		$^1O_2$
Peroxynitrite		$ONOO^-$

#### 4.2.1.1. Principaux radicaux libres

L'espèce réactive primaire de l'oxygène est l'anion superoxyde produit à partir d'une molécule d'oxygène, cette dernière mise en présence d'une quantité d'énergie suffisante, peut acquérir un électron supplémentaire et former ainsi l'anion superoxyde. Cet anion intervient comme facteur oxydant dans de nombreuses réactions. Généralement, il est peu réactif, mais représente un précurseur d'espèces plus agressives tel que le peroxyde d'hydrogène (Robinson *et al.*, 2006).

Le radical hydroxyle est formé par la dégradation du peroxyde d'hydrogène en présence de métaux de transition sous leur forme réduite. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène associé au fer ferreux conduit à la réaction de Fenton (Favier, 2003).

Le radical hydroxyle est très réactif vis-à-vis des structures organiques et joue un rôle initiateur dans l'auto-oxydation lipidique (Bruijn *et al.*, 1997).

Le radical peroxyde peut également réagir avec le radical superoxyde aboutissant, là encore, à la production du radical hydroxyle. Ce mécanisme réactionnel se nomme la réaction d'Haber-Weiss qui ne se produit qu'en présence de métaux. Le peroxyde d'hydrogène peut néanmoins être considéré comme un dérivé réactif de l'oxygène potentiellement toxique car sa faible réactivité, associée à sa capacité à traverser les membranes biologiques, fait qu'il peut se retrouver à une grande distance de son lieu de synthèse (Favier, 2003).

Les ROS altèrent toute une série de substrats biologiques importants, avec comme conséquence la modification des domaines fonctionnels des biomolécules : inhibition de l'activité enzymatique, perturbation du métabolisme végétal (notamment la photosynthèse et la respiration), oxydation de protéines, altération des membranes cellulaires via l'induction de phénomènes de peroxydation lipidique, apparition de cassures au sein de l'ADN, pouvant conduire à la mort cellulaire (Devi et Prasad, 1999 ; Dietz *et al.*, 1999 ; Cheng, 2003).



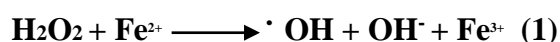
Pour éviter ces inconvénients, des systèmes de stockage ou de détoxification des métaux accumulés ont été sélectionnés chez certains végétaux. D'efficacité variée selon les espèces, il semble à l'heure actuelle que deux mécanismes sont largement prépondérants : le système anti-oxydant, qui limite les dégâts des espèces réactives de l'oxygène et la chélation intracellulaire, qui empêche l'activité de l'ion métallique.

#### 4.2.2. Système antioxydant

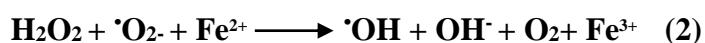
Le système antioxydant jouerait un rôle central dans la détoxification des métaux lourds ayant pénétré dans la cellule. Il est donc important de bien comprendre d'une part les événements conduisant à un stress oxydant et d'autre part les mécanismes biochimiques impliqués dans la réponse à ce stress.

##### 4.2.2.1. Rôle des métaux dans l'induction des ROS

Le rôle des métaux dans la formation des ROS est lié à leur capacité de traverser différents états d'oxydation. En effet, les cations d'éléments comme Fe, Cu, Pb, Zn, Cr ou Mn sont capables de céder un ou plusieurs électrons susceptibles de réduire l'oxygène et ses dérivés. La plus connue de ces réactions est la réaction de Fenton (1) produite en présence de fer ferreux et qui conduit à la réduction du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en radical hydroxyl (<sup>•</sup>OH) et en anion hydroxyl (OH<sup>-</sup>) :



D'autres réactions de ce type faisant intervenir des métaux réduits ont également été décrites, telle que la réaction d'Haber-Weiss (2) au cours de laquelle le peroxyde d'hydrogène réagit avec un radical superoxyde, comme l'anion superoxyde <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, aboutissant, là encore, à la production du radical hydroxyle :



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

##### 4.2.2.2. Système antioxydant régulateur de la production de ROS

Trois activités enzymatiques clefs occupent une place centrale dans les mécanismes de détoxification des ROS : il s'agit des superoxyde-dismutases (SOD), des catalases (CAT) et des peroxydases (POX). Ces enzymes ont une action complémentaire sur la cascade radicalaire au

niveau de l'anion superoxyde  $\cdot\text{O}_2^-$  et du peroxyde d'hydrogène, conduisant finalement à la formation d'eau et d'oxygène moléculaire (Yu, 1994 ; Favier, 2003 ; Pokora *et al.*, 2003 ; Kalpakcioglu et Şenel, 2008 ; Matthijssens *et al.*, 2008).

#### a. Superoxyde-dismutases.

Les superoxydes dismutases (SODs) sont responsables de la dismutation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), selon la réaction (3) :



#### b. Catalases

Les catalases sont contenues dans les peroxysomes et dans le cytosol. Elles agissent en synergie avec les SODs puisque leur rôle est de catalyser la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène moléculaire selon la réaction suivante :



#### c. Peroxydases

Les peroxydases (POX) permettent, comme les catalases, la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en eau et en oxygène moléculaire (Foyer et Noctor, 2000).

### 4.2.3. Chélation

Au niveau intracellulaire, la présence de ligands organiques qui assurent une complexation et donc la détoxification de nombreux ions métalliques constitue à l'heure actuelle un aspect fondamental de la résistance aux métaux lourds. Chez les végétaux, quatre groupes principaux de ligands intracellulaires ont été caractérisés (fig. 5).

#### 4.2.3.1. Métallothionéines

Les métallothionéines (MT) sont des protéines largement distribuées dans le monde vivant. On les rencontre chez de nombreux procaryotes et chez la plupart des eucaryotes. Ces protéines sont caractérisées par leur richesse en cations métalliques (essentiellement Cu et/ou Zn) et par leur forte proportion de résidus cystéines (environ 30 %). Elles se distinguent aussi par leur faible masse moléculaire (6 à 8 kDa et 60 à 75 acides aminés) et par l'absence de résidus aromatiques. Bien que leurs séquences en acides aminés soient très variables d'un organisme à un autre, il semblerait que la structure tridimensionnelle soit bien conservée. Selon les études actuellement disponibles, la plupart des MT présentent deux domaines globulaires distincts, dépourvus de structure secondaire et reliés entre eux par une courte séquence de transition ; chaque domaine est responsable de la fixation de plusieurs cations métalliques divalents ou monovalents.

Le rôle précis des MT dans la réponse aux métaux lourds est encore débattu, mais de nombreuses observations ont montrées qu'elles pourraient être impliquées dans certains mécanismes de tolérance, notamment vis-à-vis du cadmium et du cuivre. Chez *Arabidopsis thaliana* par exemple, il a été démontré que la présence de cuivre stimule la biosynthèse de MT et que la variation écotypique de la tolérance à ce métal est corrélée au taux de transcription des gènes MT (Murphy et Taiz, 1995).

En fait, il est aujourd'hui bien établi que la surexpression de gènes MT, dans des organismes aussi variés que des cyanobactéries, des levures, des cellules de mammifères ou des plantes, peut s'accompagner d'une augmentation de la tolérance à certains métaux lourds (Cu et Zn). Des travaux d'ingénierie moléculaire, visant à modifier les capacités de chélation (affinité et spécificité) des MT, sont actuellement en cours. Cependant, il faut souligner que la synthèse de MT ne constitue probablement pas une réponse spécifique ; en effet, ces protéines s'accumulent également en réponse à différents stress (chocs thermiques) ou lors des effets hormonaux et inflammatoires (effet cytokinique). Ainsi, la présence universelle des métallothionéines dans le monde vivant et leur synthèse dans des situations physiologiques variées, suggèrent que ces protéines seraient plutôt impliquées dans le contrôle général de l'homéostasie cellulaire et non dans les réponses spécifiques aux métaux lourds. A ce propos, on peut remarquer que les hyper-accumulateurs étudiés jusqu'à présent ne semblent pas se distinguer par leur richesse en MT (Misra et Gedamu, 1989).

#### **4.2.3.2. Phytochélatines**

Les phytochélatines (PCs) sont des chélateurs intracellulaires uniquement rencontrés dans le règne végétal. De nature peptidique, ces molécules sont classées dans une petite famille apparentée aux MT, avec lesquelles elles partagent d'assez nettes similarités de structure et de fonction : elles sont très riches en Cys [formule générale (Glu-Cys) $n$ -Gly (avec  $n = 2$  à  $11$ )] et leur synthèse est stimulée par la présence de métaux lourds (Cu et Zn). Une différence essentielle avec les autres MT réside dans l'origine biosynthétique des PCs. En effet, elles ne sont pas directement codées par le génome mais sont synthétisées par une phytochélatine synthétase, à partir d'un tripeptide précurseur, le glutathion (Glu-Cys-Gly). Bien que les PCs soient clairement impliquées dans la liaison des métaux intracellulaires, l'activité PC synthase semble constitutive chez la plupart des plantes. En effet, les écotypes tolérants ne présentent pas de concentrations accrues en PC (De Knecht *et al.*, 1992). Il est donc difficile d'attribuer la tolérance des phytoextracteurs naturels à la présence de phytochélatines.

Néanmoins, Zhu *et al.* (1999) ont montré, à partir de clones transformés de *Brassica juncea*, que la surexpression des gènes intervenant dans la synthèse du glutathion conduit à une augmentation de la tolérance au cadmium via une augmentation du pool de phytochélatines.

La stimulation des voies conduisant aux PCs représente donc, comme pour les MT, une stratégie de transgénèse potentiellement efficace pour l'amélioration des phytoextracteurs.

#### **4.2.3.3. Acides gras et acides organiques**

Outre les métallothionéines et les phytochélatines, d'autres composés semblent être impliqués dans la complexation des ions métalliques au niveau cellulaire.

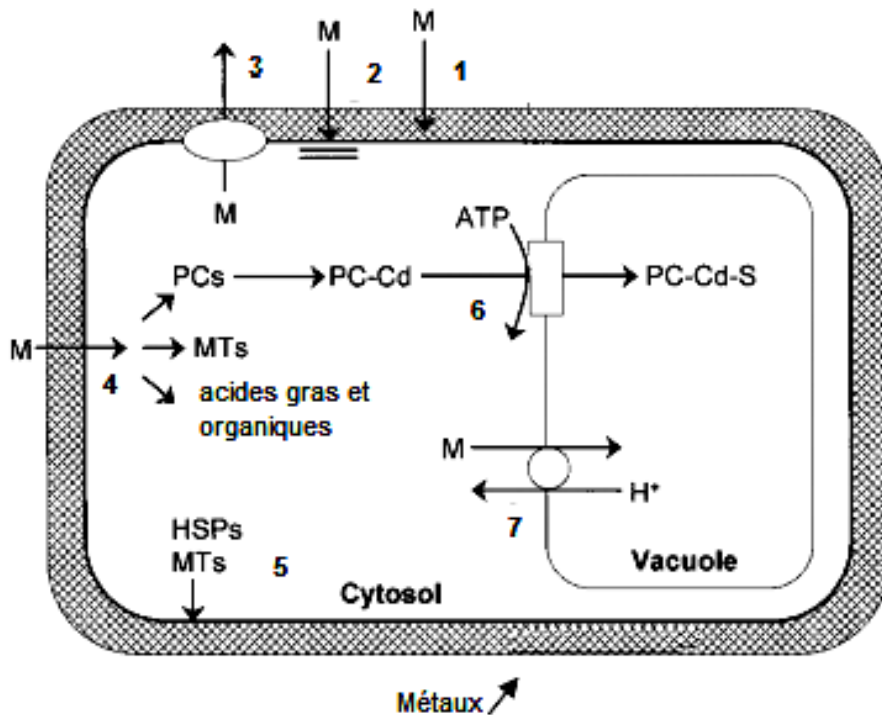
Cette classe représente un autre groupe de chélateurs naturels. Sous cette dénomination sont classées des molécules diverses tels que des acides monocarboxyliques (propionique et butyrique), dicarboxyliques (acides fumarique, malique, oxalique) ou des acides tricarboxyliques (comme l'acide citrique). Toutes ces petites molécules sont clairement impliquées dans les phénomènes d'accumulation. On observe souvent une stimulation de leur synthèse en présence de métaux lourds, ce qui laisse penser qu'elles assurent le transport xylémien des ions métalliques depuis les racines vers les parties aériennes de la plante. De plus, des observations récentes ont clairement montré qu'au moins dans certains cas, des acides organiques sont impliqués directement dans les mécanismes de tolérance (Kumar *et al.*, 2015).

Ainsi, les capacités d'hyper-accumulation et de résistance de certaines variétés de blé noir (*Fagopyrum esculentum*) vis-à-vis de l'aluminium sont directement dépendantes de la synthèse d'acide oxalique (Ma *et al.*, 1997).

De même, une synthèse accrue de malate a été observée chez une population tolérante de *Festuca rubra* se développant sur des dépôts riches en Cu et Zn, par rapport à une population sensible provenant d'une prairie (Harrington *et al.*, 1996). Ces deux exemples suggèrent donc que la tolérance aux métaux chez quelques métallophytes hyper-accumulatrices serait acquise par une synthèse spécifique de petites molécules organiques à fortes capacités de chélation. Néanmoins, les données dans ce domaine sont encore trop fragmentaires pour être généralisées à l'ensemble des métallophytes.

#### **4.2.3.4. Les acides aminés**

Les acides aminés libres, comme la proline, l'histidine et la cystéine, s'accumulent lors d'un stress métallique et pourraient être eux aussi impliqués dans la chélation de divers métaux lourds, notamment du zinc et du nickel (Briat et Lebrun, 1999). C'est ainsi que l'accumulation et la tolérance au nickel dans le genre *Alyssum* semble principalement due à la synthèse accrue d'histidine (Krämer *et al.*, 1996).



**Figure 5.** Différents mécanismes cellulaires de détoxification et tolérance des plantes contre les métaux.  
 1- liaison à la paroi cellulaire et avec l'exsudat racinaire.  
 2- Diminution d'afflux à travers la membrane plasmique.  
 3- les canaux des métaux.  
 4- chélation cytosolique par divers ligands (PC, MT, acides gras et organiques).  
 5- protection et réparation de la membrane plasmique par les HSPs.  
 6- 7- transport et accumulation avec et sans énergie des métaux dans les vacuoles (Hall, 2002).

#### 4.2.4. Antioxydants et chélateurs d'origines végétales

Toutes les défenses précédentes peuvent être renforcées par des composants exogènes, ainsi plusieurs substances d'origines végétales peuvent agir en tant qu'antioxydants. Elles incluent les acides gras à courte chaîne, les acides organiques et l'acide ascorbique.

##### 4.2.4.1. Acides gras à courte chaîne (propionate, butyrate et iso-butyrates)

Les acides gras à courte chaîne aliphatique (propionate, butyrate et iso-butyrates) sont des chélateurs importants qui protègent les cellules contre les dommages associés aux métaux lourds et par conséquent, prolongent la vie cellulaire tout en ralentissant le processus de vieillissement et la diminution de l'athérosclérose. Ils sont présents dans les huiles végétales, les noix, les graines, le lait, les œufs et les légumes à feuilles vertes (Meydani, 2000).

Les acides gras à courte chaîne jouent un rôle très important dans la chélation des métaux lourds sous forme des complexes, d'ailleurs, plusieurs travaux ont prouvé que le propionate peut se complexer avec les cations bivalents comme le zinc  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{-Zn}$  (Györyová *et al.*, 2003).

#### 4.2.4.2. Acides organiques

Les acides organiques sont une classe de composés phytochimiques très importante présentant des propriétés acides, c'est-à-dire capables de libérer un cation  $H^+$  ou  $H_3O^+$  en milieu ; ils sont trouvés dans les légumes verts (Tab. 7), les épinards, la salade, les carottes, l'abricot, le melon et d'autres fruits. Également dans le chocolat et le cacao, ils empêchent l'activité microbienne et protègent contre les dommages oxydants en augmentant le métabolisme de désintoxication due aux métaux lourds (Bauer *et al.*, 2010).

Le système de la phytoextraction qui utilise des plantes absorbantes des métaux lourds dans les sols et les eaux par les racines, puis transfèrent et accumulent ceux-ci dans leurs parties récoltables (feuilles, tiges et racines). Ces métaux lourds vont se complexer avec des acides organiques synthétisés par la plante. Les métaux lourds sont ensuite récupérés en incinérant ou compostant la biomasse de la plante. Certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides fumarique, acétique, citrique et oxalique interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent être sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limitent ainsi les transferts par des processus de complexation (McGrath et Zhao, 2003 ; LeDuc et Terry, 2005).

#### 4.2.4.3. Acide ascorbique

L'acide ascorbique (vitamine C) est un puissant réducteur et largement utilisé comme un chélateur de référence. Il joue un rôle important dans la régénération de la vitamine E. Il est présent dans les légumes, le poivron et les agrumes. L'influence sur les dégâts protéiques a été examinée dans des études d'apports de suppléments, principalement sur des modèles de rats et il y a eu quelques essais chez l'Homme (Yu, 1994). De façon intéressante, de supplémenter des volontaires sains pendant 5 semaines avec de la vitamine C n'a aucun effet. Cependant, après 10 à 15 semaines de traitement, les taux de carbonyles ont été significativement abaissés (Carty *et al.*, 2000). Ceci suggère que les autres études, qui n'ont pas réussi à trouver une influence de l'apport de suppléments de vitamine C prévient également des dégâts des métaux lourds sur les protéines induits par la fumée de cigarettes (Panda *et al.*, 1999).

**Tableau 7.** Acides organiques dans les légumes en mg/100g de poids frais (Bauer *et al.*, 2010).

Légumes	<i>Acide malique</i>	<i>Acide citrique</i>	<i>Acide oxalique</i>
Artichaut	170	100	9
Haricot vert	175	25	20-45
Betterave rouge	40	195	180
Brocoli	220	210	-
Choux de Bruxelles	200	350	6
Chou blanc	160	75	-
Carotte	240	12	0-60
Chou-fleur	200	20	-
Poireau	-	60	0-90
Oignon	170	20	6
Petits pois vert	140	140	-
Pomme terre	90	520	-
Rhubarbe	910	140	230-500
Epinard	40	25	440
Tomate	50	330	-

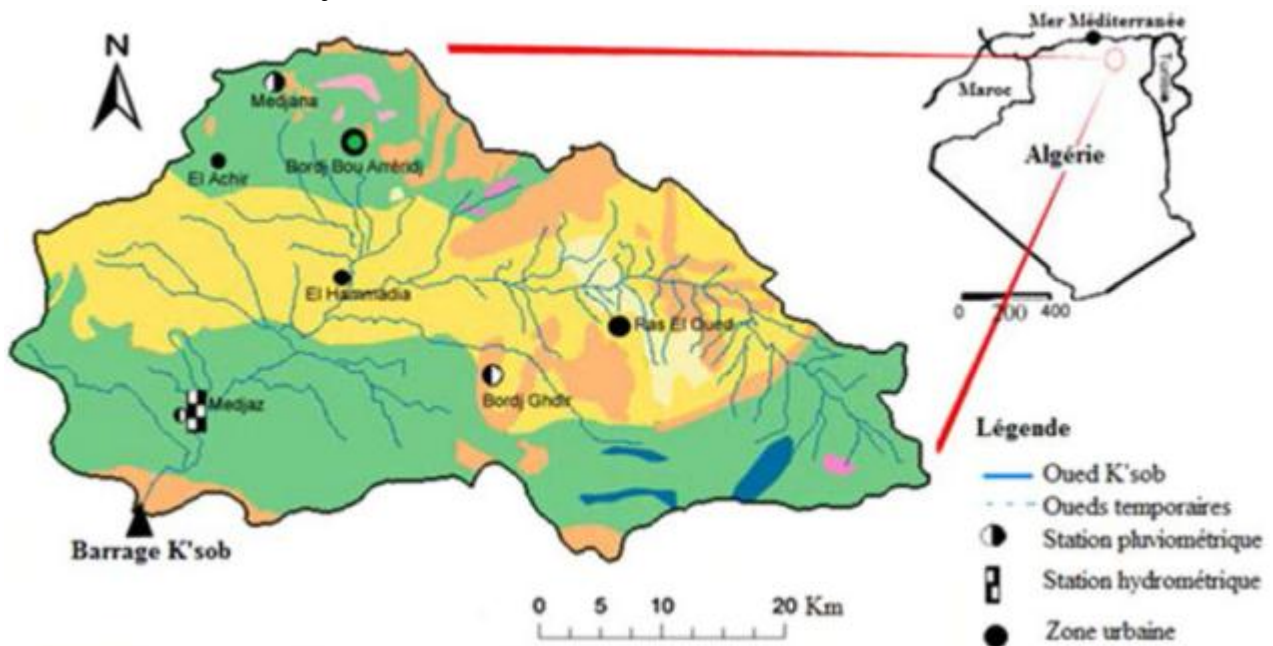
# MATERIEL ET METHODES

## Partie 1

### 1. Etude de la pollution de Oued K'sob

#### 1.1. Choix de la zone d'étude et échantillonnage de l'eau et du sol

Bordj Bou Arreridj grand centre urbain, rencontre aujourd'hui de graves problèmes de rejets urbains, agricoles et industriels au niveau de l'Oued K'sob qui prend sa source dans les hauts plateaux sétifiens (fig. 6). Il draine une superficie de 1484 km<sup>2</sup> avec une pente moyenne de l'ordre de 9.3 % et aboutissant au barrage K'sob (région de M'sila) destiné à l'irrigation des périmètres agricoles de la commune de M'sila. Ce barrage occupe un site géographique représentatif (Est algérien). Autrefois, lieu de pêche artisanale, l'Oued K'sob qui constitue la problématique retenue pour notre présente étude est actuellement pollué par les industries. C'est la présence de l'eau qui a généré l'installation anarchique de zones industrielles et ce, sans souci de la préservation de l'environnement (Benkadja *et al.*, 2013).



**Figure 6.** Carte de situation des bassins versant de Oued K'sob (Benkadja *et al.*, 2013).

Oued K'sob est l'un des axes les plus importants de la région, il est considéré comme un collecteur final de tous les oueds de Bordj Bou Arreridj, situé au sud de la wilaya et passe à côté de la station d'épuration des eaux usées qui déverse les eaux traitées dans l'oued et à côté de la zone industrielle qui déverse aussi les rejets non traités directement dans l'oued. La toxicité des eaux usées urbaines et industrielles peut être expliquée par la présence des métaux lourds ou des substances chimiques et d'autres produits résultants des réactions chimiques se déroulant dans les conduites des eaux usées.



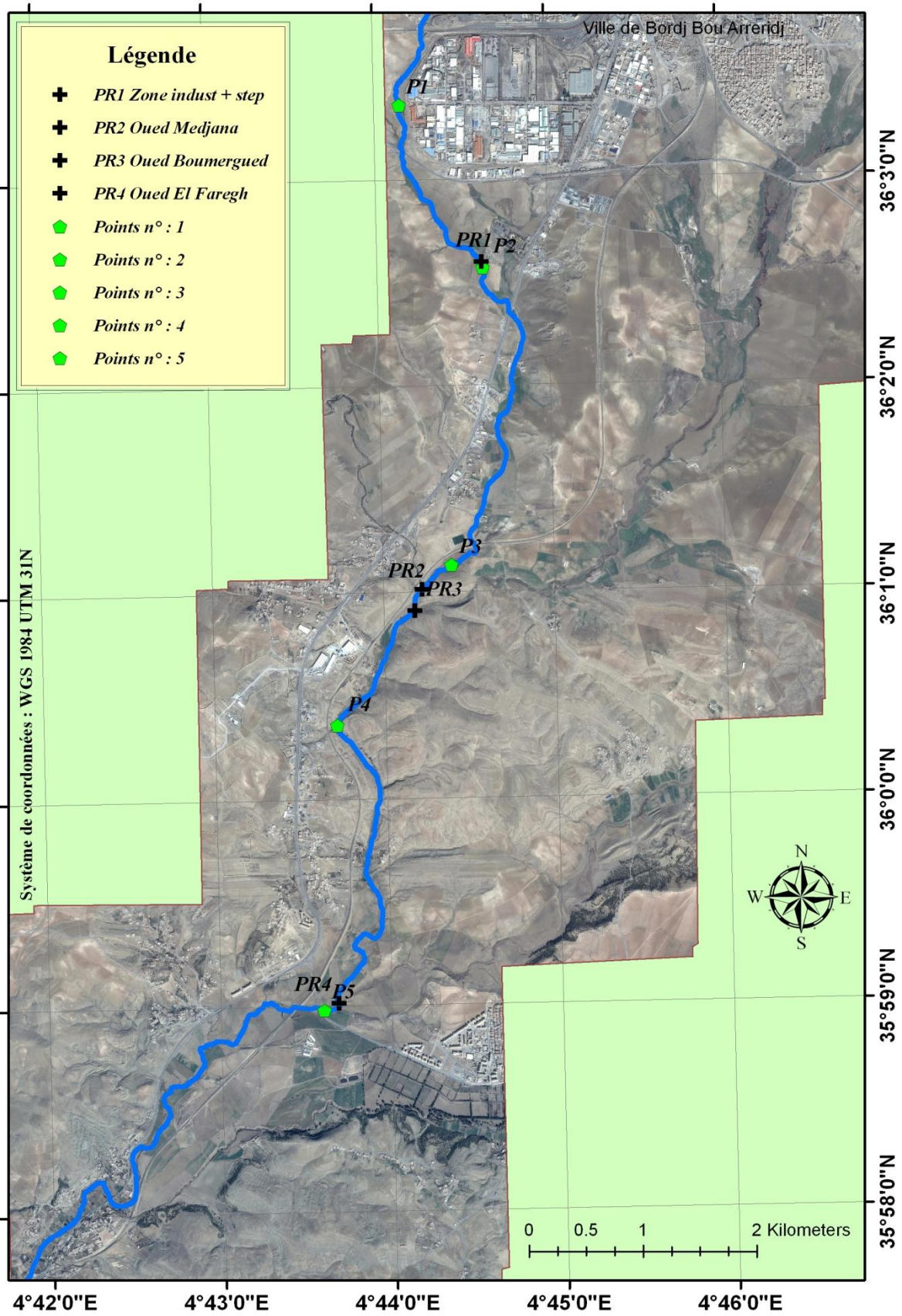
L'industrie est remarquable dans la région, elle se positionne surtout à côté de Oued K'sob. On dénombre globalement huit catégories d'industries dans la zone industrielle de Bordj Bou Arreridj :

- L'industrie électronique avec les complexes spécialisés dans la fabrication et le montage des produits électroniques et électroménagers.
- La transformation de papier représentée par deux grandes unités spécialisées dans la production des produits d'emballages en papier.
- L'activité de textile est représentée par des unités de fabrication des produits de literie.
- L'industrie de transformation de plastique est l'activité majoritaire : huit unités spécialisées dans l'injection plastique, la fabrication de sacs d'emballage plastique en polypropylène, la fabrication de film plastique agricole et la production de géotextile.
- L'activité agro-alimentaire représentée par quatre filiales : production de pâtes alimentaires, fabrication de gaz industriel destiné à l'utilisation agroalimentaire, production de boissons gazeuses et enfin les activités de biscuiterie, confiserie et semoulerie.
- La production des matériaux de construction est présente en force par plusieurs unités de production de béton et de bitume, briqueteries et production de carrelage.
- La transformation métallique et sidérurgique : unités de fabrication de matériels d'irrigation, matériel avicole et fabrication de treillis soudés et grillage métallique.
- L'industrie chimique représentée par des usines de peinture, d'encres d'impression et autres produits cosmétiques.

Les rejets industriels sont déversés directement dans l'Oued K'sob sans traitement, contrairement aux rejets urbains qui sont traités au niveau de la station d'épuration avant d'être évacués l'oued.

Le choix des échantillons a porté sur 5 stations distantes de 2 km, la première étant le rejet direct de la zone industrielle, la seconde est localisée à la sortie des eaux de la station d'épuration (en aval), elle se trouve à la sortie de la ville de Bordj Bou Arreridj dans laquelle sont déversées les eaux usées urbaines et industrielles de la ville. La troisième et la quatrième station sont situées le long de la route de M'sila et qui confinent entre eux les points de rejets de Oued Medjana et Oued Boumergued. La dernière station se trouvant près de la commune d'El Hammadia sur la route de M'sila reçoit le rejet de l'Oued El Faregh ou Oued Biata aux périodes pluviales (fig. 7).

Les échantillons d'eau (2 litres) de chaque point ont été prélevés mensuellement pendant une année (de juin à mai de l'année suivante) dans des bouteilles en polyéthylène stériles préalablement rincées avec l'échantillon. Pour les sols, 500g d'échantillon sont prélevés dans des sachets stériles à une profondeur de 50 cm pour éviter toute contamination superficielle accidentelle. Les échantillons sont prélevés 24h avant le pré-traitement puis transportés dans une glacière et conservés à 4°C (Bouchouata *et al.*, 2011).



**Figure 7.** Carte de situation des points de prélèvement et du rejet de Oued K'sob entre la ville de Bordj Bou Arreridj et la localité d'El Hammadia.

## **1.2. Préparation des échantillons et dosage des métaux lourds**

### **1.2.1. Eaux**

L'eau de chaque échantillon (100 ml) de différentes stations est digérée (minéralisée) avec 4 ml d'acide nitrique 65% à 200°C pendant 30 mn. Le minéralisat obtenu est filtré et le filtrat obtenu est ensuite lu à l'aide d'un ICP OES (spectromètre de plasma à couplage inductif avec détecteur optique de la marque Perkin Elmer) étalonné auparavant par un standard multi-métal selon la technique réalisée par Bouchouata *et al.*, (2011).

### **1.2.2. Sols**

Le pré-traitement est constitué de deux étapes avant analyse : préparation puis minéralisation.

La préparation permet de travailler sur un sous échantillon suffisamment homogène pour être représentatif de l'échantillon prélevé.

Les échantillons sont séchés dans une étuve à 105°C pendant au moins 24 heures. Ils sont ensuite broyés avant d'être passés sur un tamis de 1 mm. 100 mg de cette poudre est digérée à 200°C sur un bloc chauffant pendant 20 mn avec 3 ml d'acide nitrique (69% v/v) et 2 ml d'acide chlorhydrique (37% v/v). Le minéralisat est ensuite ajusté à 50 ml et lu par ICP MS (*Indictor Coupled Plasma Mass Spectrometry* Perkin-Elmer Nexion TM 300x) selon la technique réalisée par Bragato *et al.*, (2006) ; Alsac, (2007) ; Giudice et Bonanno (2010).

## **1.3. Dosage des sulfates $\text{SO}_4^{2-}$**

Les ions sulfates sont déterminés par la méthode de chlorure de baryum décrite par Agarwal *et al.*, (2014).

## **1.4. Dosage des nitrates $\text{NO}_3^-$**

Les nitrates sont dosés selon la méthode adaptée de celle rapportée par Mroczkowski et Stuczyński, (2006).

## **1.5. Dosage des nitrites $\text{NO}_2^-$**

Les ions nitrites sont déterminés par la méthode de Griess décrite par Stadler *et al.*, (1994) avec des modifications.

## **1.6. Dosage des phosphates $\text{PO}_4^-$**

Les ions phosphates sont dosés selon la méthode de molybdate d'ammonium adaptée de celle rapportée par Awerbuch, (1975) ; Beusichem *et al.*, (1985) avec des modifications.

## **1.7. Dosage des ions ammonium $\text{NH}_4^+$**

Les ions ammonium sont déterminés par la méthode de Berthelot décrite par Zadorojny *et al.*, (1977).

## **1.8. Alcalinité**

Ce paramètre dépend des concentrations des ions bicarbonates, déterminés selon la méthode décrite par Mehdi *et al.*, (2007) ; Ansari *et al.*, (2015).

## **1.9. Dosage des ions chlorures**

La détermination des ions chlorures est réalisée selon la méthode décrite par Yoshinaga et Ohta, (1990).

## **1.10. Dosage des cations**

Les ions  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont déterminés par spectrophotomètre à flamme Mehdi *et al.*, (2007).

## **1.11. Dosage de la matière organique**

La matière organique (MO) est déterminée par la méthode décrite par Benslimane *et al.*, (2013).

## **1.12. Demande chimique en oxygène**

La demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée par la méthode de titration de dichromate de potassium décrite par Mehdi *et al.*, (2007).

## Partie 2

### 1. La capacité d'accumulation de *Phragmites australis in vivo*

La capacité du roseau d'accumuler et de résister à différentes concentrations (0, 100, 200 et 500 mg/l) de fer, zinc, cuivre et du plomb est évaluée par la méthode adaptée de Zhiwen *et al.*, (2013) avec des modifications. Les jeunes tiges de la plante collectées au mois de février de la région d'El Hammadia sont pré-cultivées dans une serre au niveau de la station d'épuration de Bordj Bou Arreridj ; 100 jeunes tiges homogènes sont plantées dans un milieu de sable de rivière homogénéisé auparavant et de terreau pour un rapport 2/3, 1/3 respectivement dans 15 bacs en plastique pendant 30 jours (jusqu'à la germination). Trois plantes similaires en poids et en biomasse sont sélectionnées dans chacun des bacs. Ensuite, les bacs sont irrigués séparément par un gradient de 0, 100, 200 et 500 mg/l de fer, zinc, cuivre et de plomb sous formes ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) pendant 30 jours. Ensuite, les différentes parties des plantes de chacun des bacs sont récupérées séparément et le matériel végétal est lavé par l'eau de robinet puis par l'eau distillée pour éliminer tous les débris. Les échantillons sont ensuite séchés à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24h puis moulus jusqu'à l'obtention d'une poudre. Le matériel végétal est digéré à  $200^\circ\text{C}$  pendant 20mn par un mélange de  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  (3-1 ml/g de la plante) (Giudice et Bonanno, 2010). Les concentrations des métaux sont déterminées par ICP-MS (Perkin-Elmer Nexion TM 300x) au niveau de Centre National de Toxicologie (CNT).

Ensuite, la capacité de la plante à accumuler ou à stabiliser les métaux est déterminée en utilisant les facteurs BF (facteur de bioaccumulation), BCF (facteur de bioconcentration) et TF (facteur de translocation) qui ont été calculés selon Korzeniowska et Stanislawska-Glubiak, (2015)

$$\text{BCF} = \frac{[\text{Métal}] \text{ racine}}{[\text{Métal}] \text{ sol, solution}}$$
$$\text{BF} = \frac{[\text{Métal}] \text{ partie aérienne}}{[\text{Métal}] \text{ sol, solution}}$$
$$\text{TF} = \frac{[\text{Métal}] \text{ feuille ou tige}}{[\text{Métal}] \text{ racine}}$$

## Partie 3

### 1. Chélation des métaux

#### 1.1. Matériel a

##### 1.1.1. Collection du matériel végétal

Le matériel végétal (*Phragmites australis*) utilisé dans cette étude est collecté dans la région d'El Hammadia située dans le sud de la wilaya de Bordj Bou Arreridj (est de l'Algérie) en mars 2013. Les différentes parties de la plante (feuilles, tiges et racines) sont lavées à l'eau de robinet puis séchées à l'ombre pendant 4 semaines. Les différentes parties déshydratées ont été moulues dans un malaxeur de type « Moulinex » jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. La poudre est préparée juste avant l'extraction.

### 2.1. Méthodes

#### 2. 1. 1. Préparation des extraits

L'extraction par soxhlet est réalisée sur les feuilles, tiges et racines de la plante. 20g, 25g et 30g des poudres des différentes parties respectivement sont extraites successivement par un volume de 190 ml de différents solvants avec une polarité croissante : hexane, chloroforme, acétate d'éthyle et méthanol (6 cycles pour chacun). Les extraits obtenus sont filtrés sur un papier filtre (Wathman N° 3). Les filtrats ainsi obtenus sont concentrés au rotavapor (Buchi) à 45 °C. Les extraits sont ensuite séchés et stockés à 4 °C dans des flacons stériles jusqu'à utilisation selon la méthode décrite par Sanjeevkumar *et al.* (2014).

#### 2.1.2. Activité de chélation *in vitro*

##### 2.1. 2.1. Chélation du fer (Fe<sup>2+</sup>)

La capacité des extraits de l'hexane, chloroforme, acétate d'éthyle et méthanol des feuilles, tiges et racines de roseau (EHF, ECF, EAEF, EMF, EHT, ECT, EAET, EMT, EHR, ECR, EAER et EMR respectivement) à fixer les ions Fe<sup>2+</sup> est évaluée par une méthode adaptée de celle rapportée par Ibrahim *et al.*, (2013).

##### 2.1.2.2. Chélation du zinc

L'évaluation de l'effet de chélation des extraits cités auparavant des différentes parties de *Phragmites australis* envers les ions de zinc est réalisée selon la méthode du murexide décrite par Watak et Patil, (2012).

### 2.1.2.3. Chélation du cuivre

L'évaluation de l'effet de chélation des extraits de différentes parties de *Phragmites australis* envers les ions du cuivre est réalisée selon la méthode du murexide décrite par Watak et Patil, (2012).

### 2.1.4. Analyse et identification des acides organiques

L'analyse et l'identification des acides organiques (acide fumarique, formique, malique, propionique, isobutyrique, acétique, oxalique, citrique et succinique) des extraits de l'hexane de la feuille, tige et racine sont réalisées par la méthode chromatographique d'HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) UV-visible selon la méthode décrite par de Sa *et al.*, (2011).

Les solutions standards (1000 mmol./l) de l'acide fumarique, formique, malique, propionique, isobutyrique, acétique, oxalique, citrique et succinique sont préparées séparément dans de l'eau distillée ultra pure (grade HPLC) et stockées au congélateur jusqu'à utilisation.

La chaîne chromatographique (HPLC) utilisée pour le contrôle analytique de marque « Waters 2695 » comporte les éléments suivants : un dégazeur (waters), deux pompes (waters), un système isocratique, un auto-sampler et un détecteur « Waters 2696 » connecté à un logiciel informatique (Empower). La colonne analytique utilisée est une colonne échangeuse d'ions de marque « Aminex HPX-87H » utilisée pour l'analyse des carbohydrates, les acides gras volatiles et les acides gras à courte chaîne aliphatique (longueur 300 mm, diamètre 7.8 mm, taille des particules 9 µm).

La phase mobile est une solution d'acide sulfurique à 0.005 mol/l introduite à 55 °C après filtration sur une membrane (Omnipore TM Merck Millipore Ltd) de porosité 0,45 µm et dégazage pendant 10 mn par les ultrasons avec un débit de 0.9 ml/mn et un volume d'injection de 20µl en mode isocratique. La longueur d'onde d'analyse utilisée est 206 nm.

### Analyse statistique

Les résultats sont présentés en moyennes  $\pm$  SD en triplicate. Le test *t* de Student est utilisé pour comparer les échantillons à analyser (extraits et standard) au contrôle. L'analyse des variances (ANOVA one-way) suivie d'une comparaison des LSD a été réalisée par le logiciel Costat pour comparer les moyennes entre les différents groupes.  $P < 0.01$  considéré comme significatif,  $P < 0.001$  hautement significatif.

L'analyse des corrélations est appliquée sur les différents résultats des paramètres physico-chimiques.

# RESULTATS ET DISCUSSION

## Partie 1

### 1. Teneurs des métaux lourds dans les eaux de l'Oued K'sob

#### 1.1. Zinc

Le zinc est parmi les métaux les plus répandus sur le globe. Il entre dans les alliages, la galvanisation des pièces métalliques et dans la fabrication des pigments pour la teinture. Le zinc induit la formation de composés insolubles au niveau des muqueuses, perturbant la fonction respiratoire. Le plus inquiétant est que le zinc est désormais reconnu comme un cancérigène lent, mais puissant (Angelier, 2003). Chez les végétaux et à forte concentration, l'ion  $Zn^{2+}$  provoque le rétrécissement du xylème et inhibe la photosynthèse (Brémond et Vuichard, 1973).

La figure 8 représente la variation saisonnière et mensuelle de la concentration en zinc dans les différentes stations de prélèvement dans les eaux de l'Oued K'sob.

Les concentrations de zinc mesurées dans les eaux de Oued K'sob sont en général acceptables et statistiquement non significatives par rapport aux normes algérienne fixées à 3 mg/l pour les rejets d'effluents liquides industriels destinés à l'environnement (Décret N° 26 du 23 avril 2006) et 10 mg/l pour les eaux usées superficielles destinées à l'irrigation (Décret N° 41 du 15 juillet 2012) où la concentration maximale enregistrée est de l'ordre de  $2.38 \pm 3.42$  mg/l (fig. 8 A). Cette valeur moyenne trimestrielle élevée obtenue en été au niveau de la deuxième station est due à l'augmentation excessive de la concentration de zinc au mois d'aout à  $6.3 \pm 0.1$  mg/l, dépassant les normes algériennes et souligne la gravité des rejets d'effluents liquide industriels dans l'environnement (fig. 8 B). Cette augmentation des teneurs en zinc au niveau de la deuxième station en été est probablement en relation avec les rejets urbains de la ville de Bordj Bou Arreridj mélangés avec les rejets industriels déversés dans cette station (El morhit *et al.*, 2008).

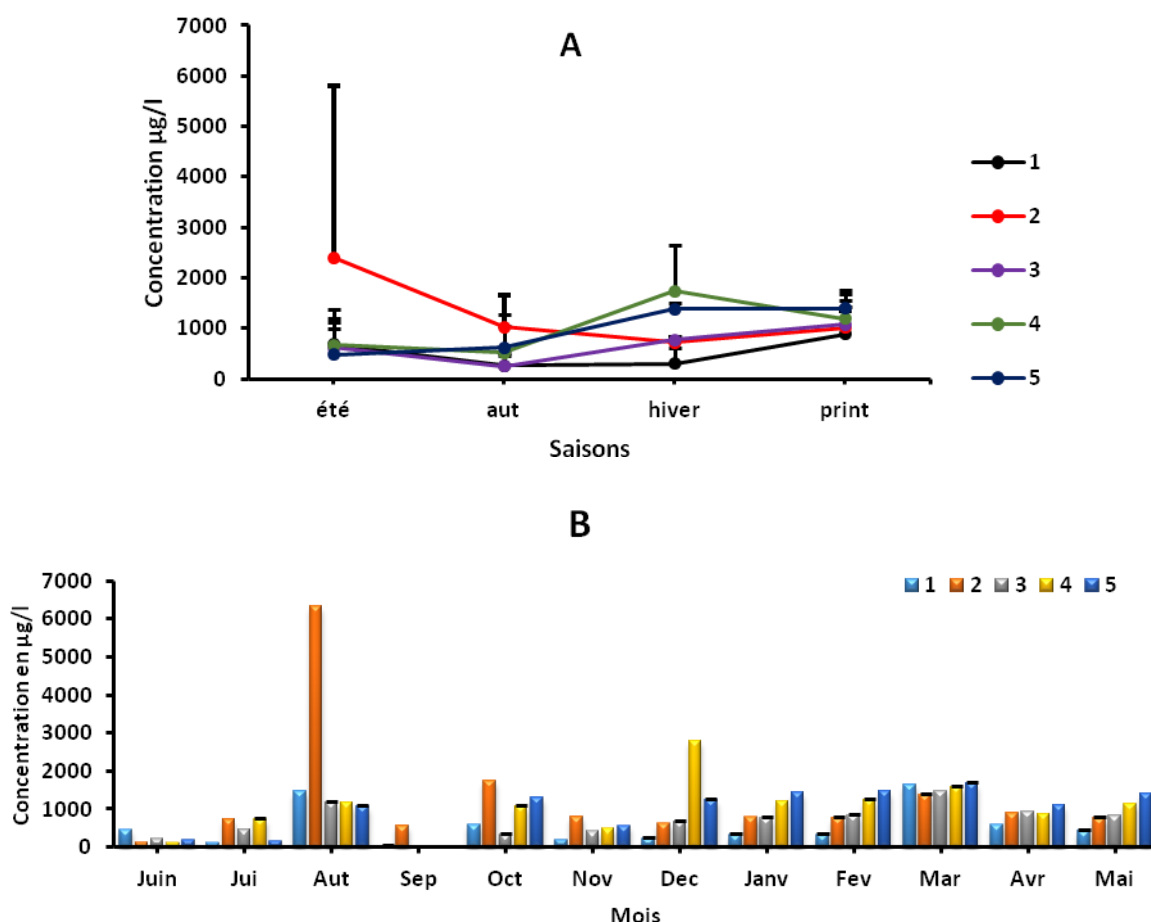
Une augmentation remarquable des concentrations de zinc est observée en hiver au niveau de la quatrième et la cinquième station de prélèvement. Cette augmentation est à mettre en relation avec les rejets de Oued Medjana et Oued Boumergued déversés en amont de la quatrième station et le rejet de Oued Biata localisé juste en amont de la cinquième station, ainsi que les précipitations d'hiver qui neutralisent le milieu aquatique ce qui rend le zinc très mobile de l'amont vers l'aval (Ashley, 1996).

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier et le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager et les équipements industriels (Vitry *et al.*, 2014). Il est utilisé aussi en agriculture



où on le retrouve en abondance dans les engrais organiques phosphatés et minéraux (Vertes, 1995 ; Levasseur et Texier, 2001 ; Levasseur, 2002 ; Pugh *et al.*, 2002). De nombreuses activités urbaines libèrent le zinc dans l'environnement notamment les toitures en zinc, gouttières et les incinérations des déchets domestiques (Pugh *et al.*, 2002).

Selon Pugh *et al.*, (2002) ; Chaoui *et al.*, (2015) les apports anthropiques de zinc probables dans notre étude résultent principalement de l'activité de transformation métallique présente dans la zone industrielle à travers les unités dont deux de traitement du minerai, galvanisation et protection anticorrosion spécialisées dans la fabrication de matériel d'irrigation galvanisé, ces deux unités utilisent largement le zinc sous forme d'oxyde de zinc (ZnO) ou sous forme de laiton (alliage zinc-cuivre-plomb). Les travaux de Llusar *et al.*, (2017) ont montré que l'activité de la production et l'utilisation des pigments et les peintures à base de zinc et de cobalt est responsable de la présence de ces deux derniers en commun, cette activité est représentée dans la zone industrielle de Bordj Bou Arreridj à travers les unités de fabrication de peinture, des encres d'impression et des produits d'arts graphiques.



**Figure 8.** Variation des concentrations du zinc dans les eaux de différentes stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A** : Zn eau trimestrielle. **B** : Zn eau mensuelle. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyennes mensuelles  $\pm$  écart type.

## 1.2. Cuivre

Le cuivre (Cu) est un oligo-élément essentiel entrant dans la composition de nombreuses enzymes et protéines céruléoplasmiques et des cytochromes oxydases. Il joue un rôle important dans différents métabolismes (coenzymes de métalloprotéines) et dans la synthèse de l'hémoglobine (Philibert et Poey, 2000 ; Bost *et al.*, 2016). Il est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques exceptionnelles : excellente conductibilité électrique et thermique ainsi que sa résistance à la corrosion. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages parmi lesquels le laiton (cuivre- zinc), le bronze (cuivre-étain), le maillechort (cuivre-nickel-zinc). Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. En dehors des pollutions industrielles et de traitements agricoles, le cuivre provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (Philibert et Poey, 2000).

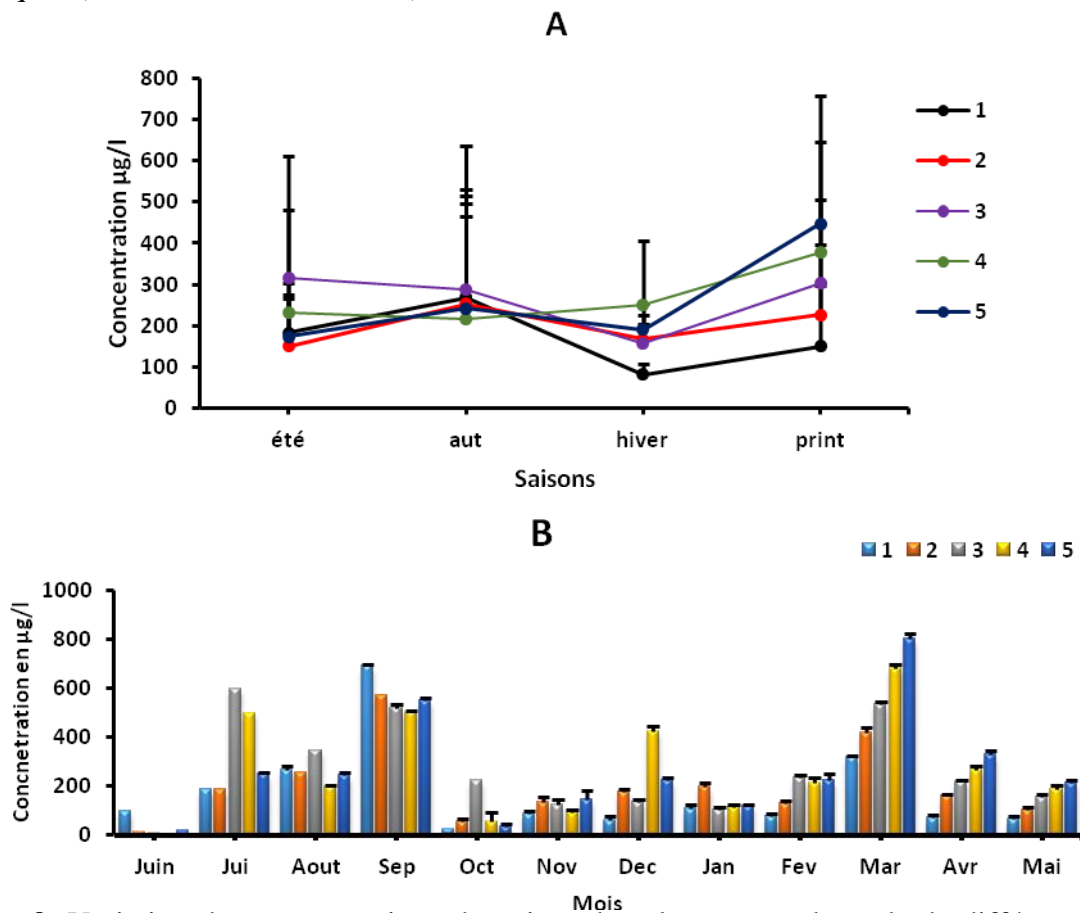
Cependant, au dessus d'une certaine concentration, il devient toxique. En effet, une exposition au cuivre à long terme provoque une irritation du nez, de la bouche et des yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même provoquer la mort (Benzidia *et al.*, 2015 ; Bost *et al.*, 2016).

Les concentrations de cuivre enregistrées dans les cours d'eaux durant les périodes d'étude dans les 5 stations d'étude ne présentent pas de variations significatives inter- stations. Il faut souligner toutefois qu'une forte concentration enregistrée au printemps au niveau de la station 5, de l'ordre de  $0.45 \pm 0.3$  mg/l. Ceci est dû à l'augmentation au mois de mars, en moyenne de  $0.8 \pm 0.02$  mg/l (fig. 9 A et B respectivement). Ces chiffres dépassent les normes algériennes fixées à 0.5 mg/l pour les rejets d'effluents de liquides industriels rejetés dans l'environnement (Décret n°26 du 23.04 .2006). Toutefois ces rejets d'effluents restent en dessous de la norme de 5 mg/l pour les eaux usées superficielles destinées à l'irrigation (Décret n° 41, 15.07.2012) mais hautement supérieure aux normes algériennes des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eaux potable des populations fixées à 0.05 mg/l (Décret n° 34, 19.06.2011). D'une façon générale, des concentrations remarquables sont observées mensuellement au niveau des stations 4 et 5 surtout en saisons sèches (printemps et été) (fig. 9 B). Ces augmentations sont probablement justifiées par l'entrée des rejets de l'Oued Medjana (PR2) et Oued Boumergued (ce dernier reçoit les rejets de l'abattoir central) localisé en amont de la quatrième station et l'Oued Biata localisé en amont de la cinquième station. Par contre, une diminution remarquable des concentrations de cuivre est observée en saisons pluvieuses et ce qui est expliqué par le phénomène de dilution causé par les précipitations.

En effet, deux corrélations positives et significatives sont observées entre le Cu eau/Pb eau ( $r=0.59$ ) et entre Le Cu eau/Ni eau ( $r=0.49$ ) résulte du fait que ces éléments ont la même origine et montre une distribution similaire dans les profils.

Les travaux de Philibert et Poey, 2000 ; Chaoui *et al.*, 2015 sont cités qu'en raison de sa ductilité, sa résistance à la corrosion, le laiton (alliage entre Cu, Zn et Pb) est largement utilisé en industrie métallurgie, il entre dans de nombreux alliages. Ces activités sont représentées dans la zone industrielle de BBA par deux unités dont l'une spécialisée dans la fabrication de matériel d'irrigation galvanisée et la deuxième de la galvanisation des aciers. Ces activités sont considérés comme une source majeure de cuivre en commun avec le zinc et le plomb (Ayari *et al.*, 2016). En agriculture, à cause de ses propriétés bactéricides et antifongiques, le cuivre est largement utilisé avec le cadmium sous forme des sels avec le sulfate ou l'oxychlorure pour les traitements chimiques des surfaces ce qui explique la forte corrélation hautement significatives ( $p<0.01$ ) obtenue entre ces deux élément dans les sols (Philibert et Poey, 2000 ; Mehennaoui *et al.*, 2009).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution des eaux et de gaz et les câbles électriques (Mahamane et Guel, 2015).



**Figure 9.** Variation des concentrations du cuivre dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A :** Cu eau trimestrielle. **B :** Cu eau mensuelle. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyenne mensuelle  $\pm$  écart type respectivement.

### 1.3. Plomb

Le plomb est un métal toxique présent dans l'écorce terrestre. Dans de nombreuses parties du monde, la généralisation de son usage a entraîné une importante contamination de l'environnement, une exposition humaine et de graves problèmes de santé publique (Saka *et al.*, 2011).

L'exploitation minière, la métallurgie, les activités de fabrication et de recyclage dans certains pays, l'usage des peintures et du carburant au plomb sont des sources importantes de contamination de l'environnement. Ainsi, plus des trois-quarts de la consommation mondiale de plomb s'expliquent par la fabrication des batteries plomb-acide pour véhicules motorisés (Garnier, 2005).

Le plomb peut causer des problèmes et des dommages au niveau du système nerveux comme il peut également endommager les reins, le foie, le système reproducteur, les processus cellulaires de base et les fonctions cérébrales. Les symptômes les plus courants lors d'une intoxication de plomb sont l'anémie, l'insomnie, des maux de tête, des étourdissements, de l'irritabilité, la faiblesse des muscles, des hallucinations et des dommages rénaux (Garnier, 2005).

Le saturnisme est une pathologie liée directement à l'absorption du plomb dans le sang et leur dépôt dans les os et les autres tissus. L'exposition aiguë provoque aussi des coliques et des encéphalites accompagnées parfois d'ataxie (perte d'équilibre), de convulsions, de coma et même de décès et l'exposition chronique peut entraîner chez l'enfant une déficience de son développement intellectuel, des problèmes de comportement, une altération de la fonction auditive et une perturbation de la croissance (Diomande *et al.*, 2009).

La variation saisonnière de concentration en plomb dans les eaux et les sols prélevés des différentes stations de Oued K'sob est représentée dans la figure 10.

L'analyse des variances combinées entre les trimestres et les stations de prélèvement pour les concentrations du plomb des eaux de l'Oued K'sob montrent une différence temporelle hautement significative ( $p < 0.01$ ) avec un ordre de automne<sup>a</sup> > printemps<sup>ab</sup> > hiver<sup>b</sup> > été<sup>b</sup>.

A l'exception de la concentration de  $0.64 \pm 0.91$  mg/l (fig. 10 A) enregistrée en automne au niveau de la première station et qui dépasse la norme algérienne fixée à 0.5 mg/l pour les rejets d'effluents liquides industriels destinés à l'environnement (Décret N°26 de 23 avril 2006). Ces résultats restent en dessous de la norme de 10 mg/l pour les eaux usées superficielles destinées à l'irrigation (Décret N° 41, 15 juillet 2012). Toutes les autres valeurs enregistrées sont en dessous de ces normes.

La représentation mensuelle des concentrations montre que cette valeur élevée de la première station est obtenue comme résultat à l'augmentation de la concentration au mois de septembre avec  $1.7 \pm 0.013$  mg/l et qui est due sans doute à un apport industriel (fig. 10 B). Ces résultats obtenus à l'automne sont à l'inverse de ceux enregistrés en été et ce à cause de la diminution de l'activité industrielle.

Par ailleurs, durant la saison pluvieuse (hiver), les apports pluviométriques diluent l'oued et abaissent ainsi les concentrations de plomb au niveau des eaux. Ce phénomène de dilution est observé aussi à partir de la deuxième station qui est due à l'effluent des eaux usées de la station d'épuration (El morhit *et al.*, 2008)

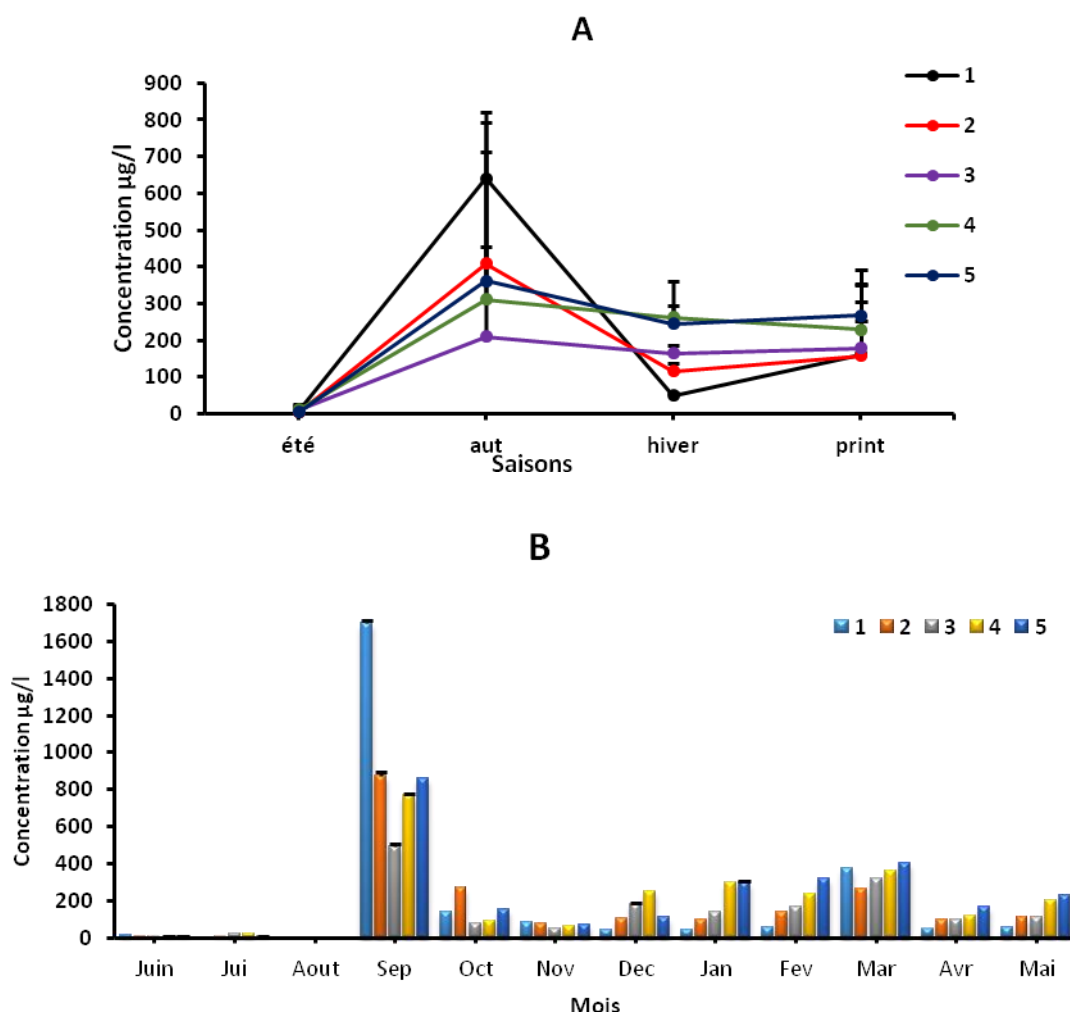
L'analyse des corrélations des concentrations de plomb dans les eaux montre des relations positives et significatives ( $p < 0.01$ ) entre Pb eau/ Cd eau ( $r=0.61$ ), Pb eau/Ni eau ( $r=0.8$ ) et entre le Pb eau/Co eau ( $r=0.69$ ) ce qui indique que ces éléments pourraient provenir des mêmes sources (tab. 8).

Selon N'geussan *et al.*, (2009), le plomb est un contaminant qui accompagne notamment le zinc, le cuivre, le nickel et le cadmium dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux représentés dans la zone industrielle par des unités spécialisées dans la fabrication de matériel d'irrigation galvanisé, galvanisation de l'acier et d'autres spécialisées dans la fabrication des clôtures et grillage métallique.

La présence et la variation spatio-temporelle du plomb dans les différents sites étudiés peut s'expliquer aussi par leur utilisation dans l'industrie chimique notamment dans la fabrication de la peinture, l'encre d'impression et par l'utilisation des pigments dans le domaine des textiles (Raissouni *et al.*, 2016).

L'agriculture représente aussi une source probable de plomb où il est largement utilisé en commun avec le zinc et le cuivre dans la fabrication des pesticides et des fongicides, ce qui explique leur augmentation au mois de septembre durant la période de traitement des surfaces agricoles (Mehennaoui *et al.*, 2009).

Selon les travaux de Raissouni *et al.*, (2016), les faibles teneurs en plomb obtenues sont expliquées par la diminution des émissions de plomb du carburant. Depuis l'usage du carburant sans plomb, ils sont encore expliqués par l'absence de plusieurs activités industrielles qui utilisent le plomb de façon directe comme la production des batteries pour l'automobile, l'enrobage des câbles et les alliages.



**Figure 10.** Variation des concentrations du plomb dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A** : Pb eau trimestrielle. **B** : Pb eau mensuelle. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyenne mensuelle  $\pm$  écart type respectivement.

#### 1.4. Cadmium

Le cadmium (Cd) est un élément très rare d'une couleur blanc argentée appartenant à la famille des métaux de transition. Il fait partie des contaminants métalliques les plus toxiques provenant en majeure partie des apports anthropiques. Le cadmium se trouve souvent associé aux éléments du même groupe, comme le zinc, le plomb et le mercure. La valence  $Cd^{2+}$  est la plus souvent rencontrée dans l'environnement et probablement la seule valence du cadmium dans les systèmes aqueux. Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permet de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Raissouni *et al.*, 2016).

Généralement, il a des propriétés physiques proches de celles du zinc. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques qui pourraient provenir essentiellement de l'incinération des déchets, des combustibles et des piles et batteries au cadmium.

Le cadmium intervient, souvent de façon diffuse dans un grand nombre de procédés et de produits industriels et d'activités humaines notamment, dans l'industrie du bois, papier et carton ainsi que l'industrie chimique sous forme d'oxyde (CdO), de sulfure (CdS), de chlorure (CdCl<sub>2</sub>), de bromure (Cd Br<sub>2</sub>) et de sulfate (CdSO<sub>4</sub>). Les engrais phosphatés employés introduisent du cadmium dans les sols. Le cycle de l'eau et le labourage conduisent ensuite à la libération de ce polluant. Les boues des stations d'épuration, les lixiviats de décharge contiennent du cadmium et leur épandage contribue à l'enrichissement des sols et des eaux en ce métal. Un grand nombre de produits (peinture, vernis, matériaux de construction, réactifs de laboratoire, composants électroniques, pigments, stabilisants, accumulateurs et piles) contiennent aussi du cadmium en faible quantité (Brignon, 2017).

Le cadmium est l'un des éléments les plus néfastes pour la santé des êtres vivants et pour l'environnement. Le principal danger du cadmium réside dans son effet cumulatif dans le foie puis dans les reins. Il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés ensuite jusqu'aux reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Il peut entraîner, notamment, des lésions des tissus rénaux qui se traduisent par une protéinurie, une glucosurie, et une aminoacidurie ainsi qu'une pathologie osseuse. Parmi les problèmes de santé que le cadmium peut provoquer, on peut citer : la diarrhée, les douleurs d'estomac et des vomissements importants (accompagnés de crampes musculaires et d'une hypersalivation), cassure des os, infertilité, problèmes au système nerveux central, problèmes au niveau du système immunitaire, désordre psychologique, altération de l'ADN ou développement de cancer (Godt *et al.*, 2006).

Les résultats illustrés dans la figure 11 présentent les concentrations en cadmium dans les eaux. Les concentrations de cadmium mesurées dans les eaux de Oued K'sob ne présentent pas de variations spatiales significatives très sensibles mais présente une différence temporelle hautement significative (automne<sup>a</sup>, été<sup>b</sup>, hiver<sup>b</sup> et printemps<sup>b</sup>).

Les résultats montrent l'existence de Cd seulement en automne où la concentration la plus élevée en ce métal est de  $0.15 \pm 0.2$  mg/l enregistrée au niveau de la première station de prélèvement suivie par la cinquième, la quatrième, la deuxième et enfin la troisième station.

Ces valeurs élevées sont dues à une augmentation importante au mois de septembre avec des concentrations de  $0.46 \pm 0.01$ ,  $0.43 \pm 0.009$ ,  $0.42 \pm 0.006$ ,  $0.4 \pm 0.013$  et  $0.37 \pm 0.01$  mg/l respectivement. Ces valeurs dépassent nettement la norme algérienne requise pour les rejets d'effluents liquides industriels destinés à l'environnement (Décret N°26 du 23 avril 2006) fixée à

0,2 mg/l et dépasse largement la spécification de 0.05 mg/l pour les eaux superficielles destinées à l'irrigation (Décret N° 41 du 15 juillet 2012).

L'analyse statistique des résultats du dosage du cadmium dans les eaux montre deux corrélations positives et significatives entre le Cd eau/Pb eau ( $r = 0.61$ ) et entre le Cd eau/Ni eau ( $r = 0.53$ ) (tab. 8).

Les concentrations obtenues au niveau de la première station localisée en aval de la zone industrielle de B.B.A. sont sans doute d'origine industrielle où le cadmium est presque toujours associé à des minerais de Ni, de Cu, de Zn et de Pb. Les principaux secteurs d'utilisation du Cd sont les unités de production des pigments et des encres d'impression, la galvanoplastie qui représente l'activité majoritaire de la zone industrielle de B.B.A. par huit unités spécialisées dans le domaine d'injection plastique où le Cd est utilisé comme un stabilisateur de polymère, les activités métallurgiques et la transformation du papier sont les principales activités qui sont la source majeure de cadmium selon Khaled-Khodja *et al.*, 2016.

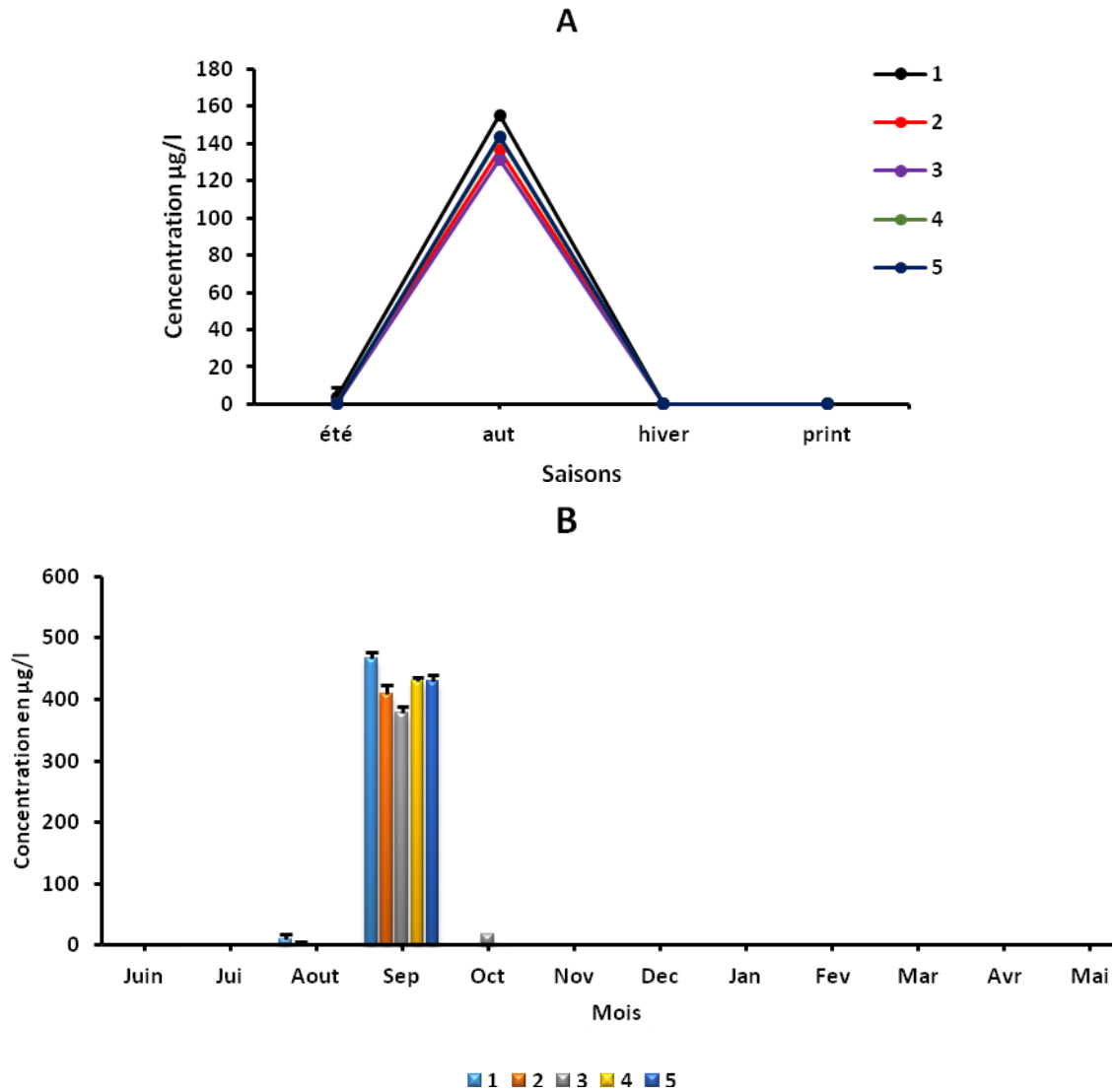
Les rejets de l'Oued Boumergued et Oued Medjana en aval de la quatrième station, ainsi que le rejet de l'Oued Biata aux périodes orageuses dans la cinquième station sont les principales causes d'augmentation de la contamination en Cd dans ces dernières. A ceci, il peut être ajouté les concentrations de cadmium transportées par le cours d'eau (sous forme hydratées ou de complexes organiques) et les rejets d'origine agricole largement présents aux bords de ces stations.

Selon Mehennaoui *et al.*, (2009), l'agriculture est considérée comme une autre source importante de contamination par l'utilisation d'engrais phosphatés riches en cadmium, auxquels s'ajoutent les pesticides utilisés chaque année. Le lessivage des sols cultivés se traduit par un enrichissement des eaux de l'oued en cadmium durant la saison automnale après l'application d'herbicides, engrais et pesticides. Ceci explique les teneurs élevées en Cd au mois de septembre.

L'étude de Brignon, (2017) a fixé le taux d'élimination du cadmium dans une station d'épuration urbaine à 60 % ce qui nous permet de dire que la contamination en Cd au niveau de la deuxième et la troisième station localisées en aval de la station d'épuration des eaux usées est sans doute d'origine urbaine et qui pourraient provenir spécialement des ordures ménagères notamment les rejets des piles et batteries au cadmium.

D'autres auteurs signalent que le quart de la contamination en Cd est dû principalement à l'incinération des déchets et des combustibles (Khaled-Khodja *et al.*, 2016).





**Figure 11.** Évolution des concentrations du cadmium dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A** : Cd eau trimestrielle. **B** : Cd eau mensuelle. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyennes mensuelles  $\pm$  écart type respectivement.

### 1.5. Fer

C'est l'élément le plus répandu dans la croûte terrestre. Il est largement utilisé dans l'industrie métallurgique et ses emplois dans la chimie sont très variés. Le fer est un oligo-élément métallique essentiel aux processus biologiques mais qui devient toxique pour les êtres vivants s'il est présent en excès dans leurs cellules. Il entre dans la constitution de l'hémoglobine (complexe dont il est l'élément central), comme il intervient dans de nombreuses fonctions enzymatiques. La pollution en fer provient essentiellement de l'industrie sidérurgique et métallurgique comme il provient aussi des effluents urbains, de la corrosion de toutes les ferrailles métalliques (Garg et *al.*, 2017). Sa présence dans les eaux à des concentrations relativement élevées confère à l'eau une couleur jaune à orangée, provoquent des dépôts d'hydroxyde ferrique et donne ainsi à l'eau un goût

métallique désagréable, comme il favorise la production des radicaux libres oxygénés qui sont potentiellement toxiques pour les lipides, les protéines et même pour l'ADN. Généralement, le fer ferreux (II) favorise la formation du radical hydroxyle OH• qui est le plus dangereux pour l'organisme au cours de la réaction Fenton qui se déroule en présence de l'eau oxygénée (Favier, 2003).

Les résultats obtenus avec les eaux des différentes stations de prélèvement de l'Oued K'sob révèlent des concentrations très élevées et indiquent que le fer est l'élément le plus dominant. L'analyse des variances ne présente aucune variation spatio-temporelle entre les concentrations avec une différence non significative d'un ordre spatial de : 2<sup>a</sup> > 5<sup>a</sup> > 4<sup>a</sup> > 3<sup>a</sup> > 1<sup>a</sup> et d'un ordre temporel de : été<sup>a</sup> > aut.<sup>a</sup> > hiver<sup>a</sup> > print.<sup>a</sup>. Les valeurs moyennes trimestrielles oscillent entre 2.35 ± 0.37 et 11.31 ± 16.77 mg/l enregistrées en hiver et en été au niveau de la première et la deuxième station respectivement (fig. 12 A).

Sur la figure 12 B, la concentration moyenne mensuelle maximale enregistrée est de 30.61 ± 0.036 mg/l obtenue au mois d'aout au niveau de la deuxième station. A l'exception des valeurs moyennes trimestrielles obtenues au niveau de la station 2 en été et au printemps, de la station 3 au printemps et de la station 1 en hiver qui sont très proches de la norme algérienne fixée à 3 mg/l pour les rejets d'effluents liquide industriels destinés à la nature selon le décret n°26 de 23 avril 2006, toutes les autres teneurs dépassent nettement cette valeur.

Le fer peut être entraîné dans les eaux par diverses voies dont principalement la dissolution superficielle de ferrailles, des roches, le lessivage des terrains miniers, les rejets industriels directement dans les eaux ou bien dans l'atmosphère où les particules émises ensuite retombent avec les pluies à la surface de la terre.

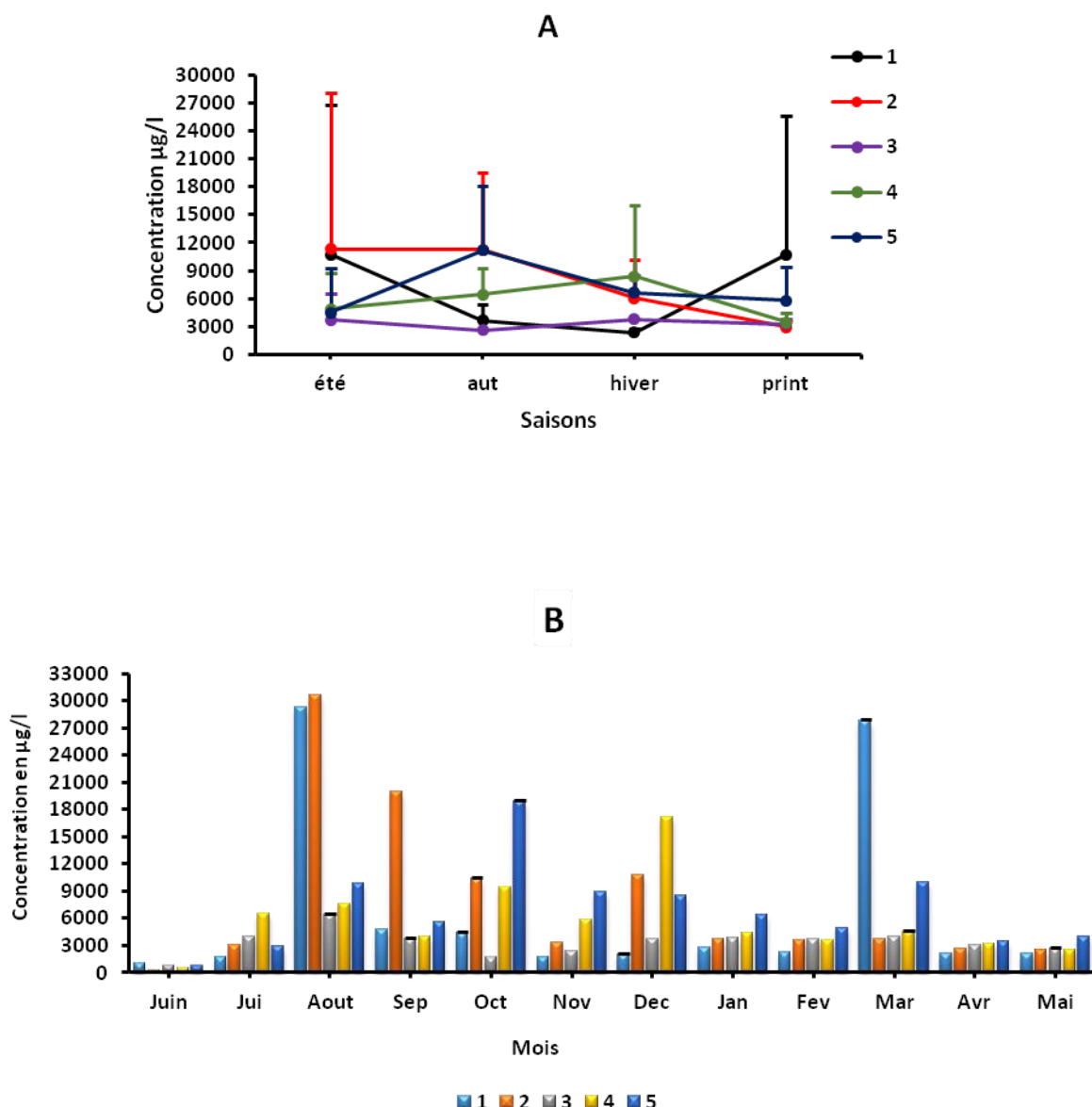
L'ordre spatio-temporel obtenu indique l'origine urbaine de la pollution en fer. En effet, les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau de la station 2 qui reçoit les eaux usées de la wilaya de Bordj Bou Arreridj et pourraient provenir de la station d'épuration localisée à proximité, suivi par la Station 5 qui reçoit les rejets de l'Oued Biata aux périodes orageuses et les rejets urbains de l'Oued Medjana et Oued Boumergued. Ces rejets urbains sont très riches en fer qui provient essentiellement de la corrosion de toutes sortes de ferrailles métalliques (Garg *et al.*, 2017).

Par ailleurs, l'ordre temporel indique clairement que, durant les saisons pluvieuses (hiver et printemps), les apports pluviométriques diminuent la teneur en fer dans les eaux, contrairement aux saisons relativement sèches où a lieu une élévation de cet élément aidé par la forte évaporation (El morhit *et al.*, 2008).

Les teneurs obtenues au niveau de la première station ont comme origine la contamination en fer qui pourrait provenir de l'industrie métallurgique. Cette activité est présente dans la zone de B.B.A. par les unités de fabrication de matériel d'irrigation galvanisé et de la galvanisation de

l'acier, la fabrication de matériel avicole, la transformation des métaux et par d'autres unités spécialisées dans la fabrication de treillis soudés, clôtures et grillages métalliques qui pourraient être les sources de pollution les plus importantes. Ces activités représentent la majeure cause de la contamination en métaux lourds notamment en fer selon les travaux de Wu *et al.*, (2016).

Cette pollution serait liée aussi, du moins en partie, à une activité agricole basée sur l'usage de fertilisants phosphatés et de pesticides, sachant que les fongicides sont riches en zinc et en fer (Fadil *et al.*, 1997). D'après Mouni *et al.*, (2009), la pollution des eaux en fer pourrait être due aussi à l'augmentation des teneurs en matière organique, ces derniers sont capables de former des complexes avec le fer ce qui lui permet de migrer du sol vers l'eau.



**Figure 12.** Variation spatio-temporelle des concentrations du fer dans les eaux et les sols de différents points de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A** : Fe eau trimestrielle. **B** : Fe eau mensuelle. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyennes mensuelles  $\pm$  écart type respectivement.

## 1.6. Nickel et Cobalt

Le nickel et le cobalt sont utilisés dans plusieurs alliages en raison de leurs duretés et de leurs résistances à la corrosion. Ils sont également utilisés dans la fabrication des batteries, pour protéger les pièces métalliques et le traitement associé au nickelage et cobaltage de fer. L'utilisation du nickel comme catalyseur dans l'industrie chimique et le cobalt comme pigment et agent de dessiccation dans l'industrie de la peinture et de céramique est importante aussi. Les principales sources anthropiques de nickel et de cobalt sont l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, les rejets de ciment, plâtre et chaux, la fabrication de l'acier, l'industrie électronique, métallurgique, céramique, le traitement des minéraux ainsi que le traitement des surfaces métalliques (Taouil *et al.*, 2013).

Le nickel et ses dérivés sont relativement peu toxiques et sont probablement cancérigènes. Ils sont absorbés par voie respiratoire et dans une moindre mesure par ingestion. Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire et pourraient donc causer l'apparition de cancer des poumons ou des effets d'une néphrotoxicité lors d'une exposition au carbonyl de nickel. D'autres études ont signalé que l'exposition à long terme au nickel peut causer des effets chroniques tels que la rhinite, la sinusite et l'asthme (Denkhaus et Salnikow, 2002).

Le cobalt est le principal responsable d'une fibrose pulmonaire causée généralement par les métaux durs. Le cobalt et ses sels ont aussi des propriétés sensibilisantes de type allergique observées notamment chez les maçons, les céramistes, les peintres et les ouvriers de l'industrie du textile qui présentent des urticaires (maladie de la peau) avec des éruptions érythémateuses. Cette sensibilisation est souvent associée à celle due au nickel (Philibert et Poey, 2000).

Au niveau hématologique l'accumulation du cobalt stimule l'augmentation des taux des érythroprotéines (EPO) qui sont des hormones de type cytokine responsables de l'augmentation du nombre des globules rouges dans le sang et qui conduit ainsi à un risque d'hypertension artérielle et d'une augmentation de la viscosité sanguine (Philibert et Poey, 2000).

La figure 13 illustre les teneurs en nickel et en cobalt dans les eaux de l'Oued K'sob. Les concentrations de ces deux métaux montrent une similarité très claire avec une différence saisonnière significative ( $p < 0.01$ ) de l'ordre automne <sup>a</sup> > été <sup>b</sup> > hiver <sup>b</sup> > printemps <sup>b</sup>.

Pour le nickel, les concentrations maximales sont enregistrées en automne avec une différence non significative entre les stations où les valeurs sont de l'ordre de  $0.068 \pm 0.1$ ,  $0.066 \pm 0.11$ ,  $0.063 \pm 0.1$ ,  $0.061 \pm 0.1$  et  $0.061 \pm 0.1$  mg/l obtenues respectivement au niveau des stations 2, 5, 3, 4 et 1 (fig. 13 A).

Pour le cobalt, les teneurs maximales sont enregistrées aussi en automne avec une différence non significative entre les stations où les concentrations sont de l'ordre  $0.114 \pm 0.1$ ,  $0.114 \pm 0.1$ ,  $0.113 \pm 0.1$ ,  $0.112 \pm 0.1$ ,  $0.113 \pm 0.1$  mg/l obtenues respectivement au niveau des stations 5, 4, 3, 2 et 1 (fig. 13 C).

Pour le nickel, des valeurs maximales sont obtenues à cause d'une importante augmentation au mois de septembre où les concentrations sont de l'ordre de  $0.2 \pm 0.003$ ,  $0.2 \pm 0.001$ ,  $0.19 \pm 0.005$ ,  $0.18 \pm 0.007$  et  $0.18 \pm 0.002$  mg/l obtenues respectivement au niveau des stations 2, 5, 3, 4 et 1 (fig. 13 B).

Pour le cobalt, les concentrations enregistrées au mois de septembre sont de l'ordre de  $0.34 \pm 0.003$ ,  $0.33 \pm 0.003$ ,  $0.34 \pm 0.01$ ,  $0.33 \pm 0.001$  et  $0.33 \pm 0.003$  mg/l obtenues respectivement au niveau des stations 5, 4, 3, 2 et 1 (fig. 13 D).

Ces valeurs restent toujours en dessous des normes fixées à 2 mg/l pour le nickel et 5 mg/l pour le cobalt et ce, pour les eaux superficielles destinées à l'irrigation (Décret présidentiel n° 41 de 15 juillet 2012) et 0.5 mg/l de nickel fixée pour les rejets d'effluents liquides industriels rejetés dans l'environnement (Décret n°26 de 23 avril 2006).

Les concentrations obtenues en automne au niveau des stations 2 et 3 sont d'origine d'une part, des rejets de la station d'épuration riche en nickel et en cobalt qui pourraient provenir essentiellement des rejets de ciment, plâtre et de chaux et d'autre part, des eaux industrielles de la première station riche également en nickel et en cobalt qui pourraient provenir de l'industrie électronique, métallurgique, céramique et de la fabrication de peinture (Taouil *et al.*, 2013).

Par ailleurs, les concentrations obtenues au niveau des stations 4 et 5 s'expliquent à la fois par les concentrations transportées par les cours d'eau proviennent des stations précédentes et par les rejets de l'Oued Biata déversés dans la station 5 durant les périodes pluviales et l'Oued Boumergued et Medjana déversés en amont de la station 4.

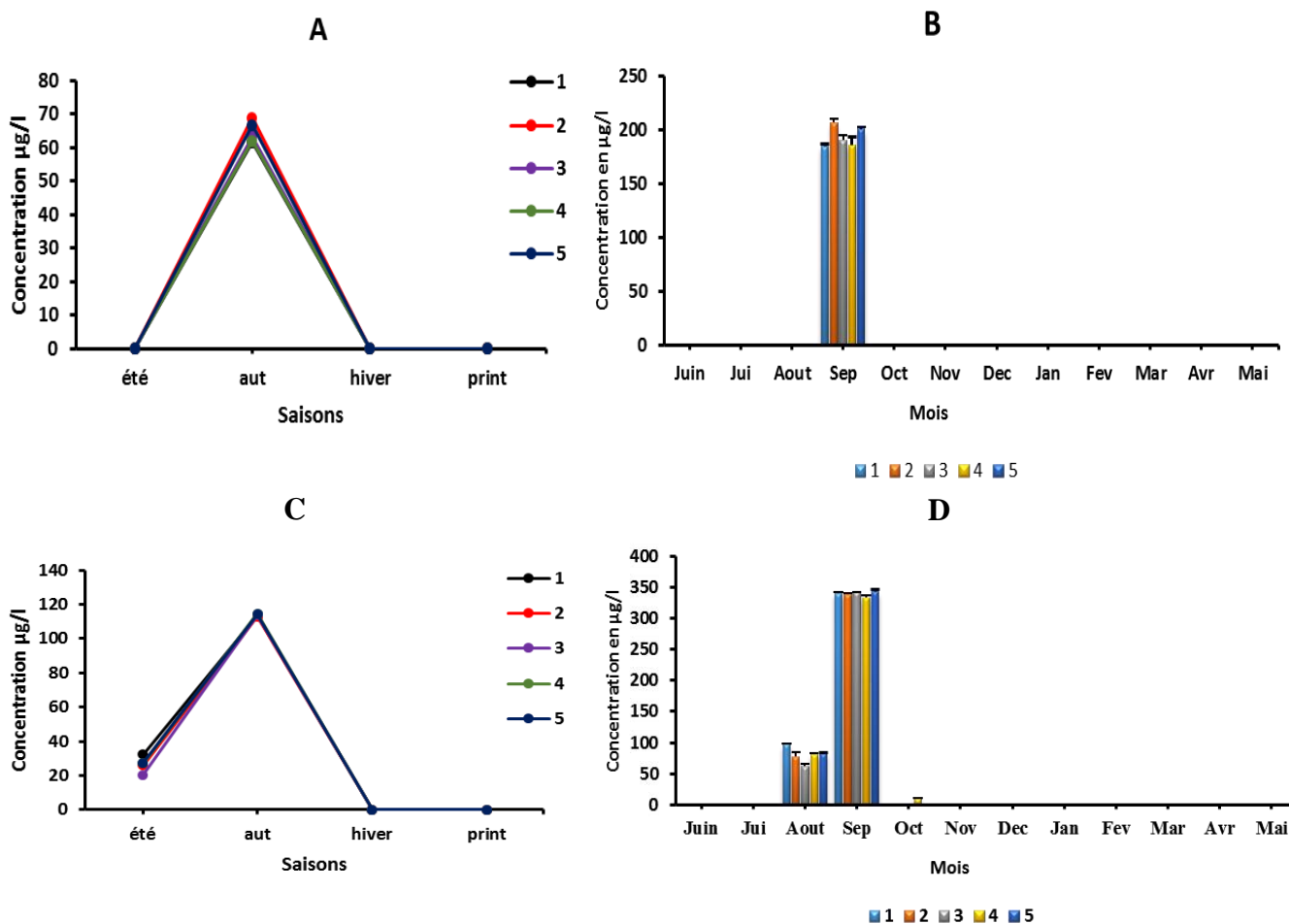
Des corrélations positives et significatives sont obtenues entre le Ni eau/Co eau ( $r=0.97$ ), Ni eau/Pb eau ( $r=0.80$ ), Co eau/Pb eau ( $r=0.69$ ) ce qui explique que ces éléments pourraient provenir de la même origine.

Selon Wu *et al.*, (2016), la présence de nickel et de cobalt dans les eaux est liée principalement aux activités de l'industrie électronique et de la peinture. Ces activités sont représentées dans la zone industrielle de B.B.A. par les unités de fabrication des produits électroniques et électroménagers qui utilisent largement ces deux métaux sous forme d'alliages dans les aimants et par l'unité de production de peinture et de vernis.

L'industrie métallurgique est également considérée comme une source importante de nickel et de cobalt en commun avec le fer et le zinc. Le revêtement d'une couche mince de nickel (nickelage) ou de cobalt (cobaltage) permet de protéger les produits métalliques trop facilement

oxydables notamment le fer (c'est le cas des unités de fabrication de matériel avicole, de transformation des métaux et les unités de fabrication des treillis soudés, clôtures et grillages métalliques (Garg *et al.*, 2017).

Les teintes bleues du cobalt intéressent depuis longtemps l'industrie de céramique présente dans la zone industrielle par les unités spécialisées dans la production de carrelage et de céramique où les pigments à base d'oxyde de cobalt sont largement utilisés (Khaled-Khodja *et al.*, 2016).



**Figure 13.** Variation des concentrations du nickel et du cobalt dans les eaux de différentes stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. **A** : Concentrations trimestrielles de Ni. **B** : Concentrations mensuelles de Ni. **C** : Concentrations trimestrielles de Co. **D** : Concentrations mensuelles de Co. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type et en moyennes mensuelles  $\pm$  écart type respectivement (n=3).

## 2. Concentrations des métaux lourds dans les sols dans les 5 stations d'échantillonnage

### 2.1. Zinc

Il fait partie des éléments essentiels pour l'Homme, les animaux et les plantes. Il se trouve dans certaines enzymes et il est indispensable pour beaucoup de processus biologiques et biochimiques. La limite de toxicité pour l'Homme est assez haute ( $30 \text{ mg.l}^{-1}$ ), par contre, il est très

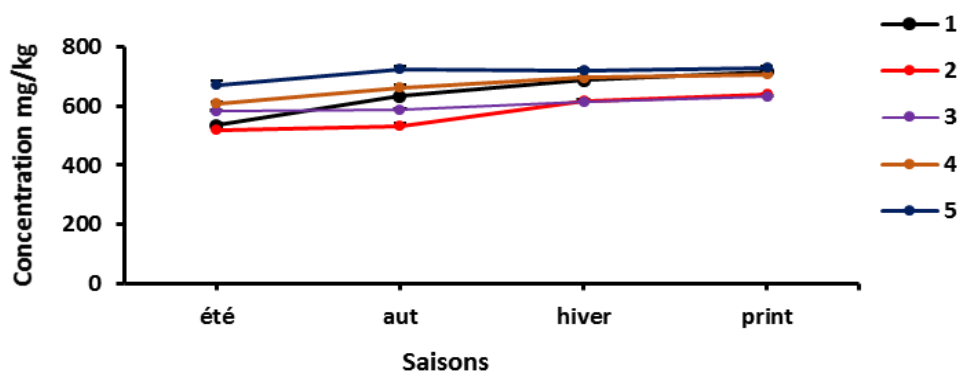
toxique pour tous les organismes aquatiques en quelques centièmes de  $\text{mg.l}^{-1}$  (Brémond et Vuichard, 1973).

Les résultats obtenus révèlent des concentrations très élevées au niveau de toutes les stations avec une légère proportionnalité spatio-temporelle d'une manière hautement significative ( $p < 0.001$ ), avec un ordre spatial :  $5^a > 4^b > 1^c > 3^d > 2^e$  et un ordre temporel : printemps<sup>a</sup> > hiver<sup>b</sup> > automne<sup>c</sup> > été<sup>d</sup> où les valeurs varient entre une concentration minimale de  $519.45 \pm 3.82 \text{ mg/kg}$  obtenue en été au niveau de la deuxième station (S2) et une concentration maximale de  $729.53 \pm 4.44 \text{ mg/kg}$  obtenue au printemps au niveau de la cinquième station de prélèvement (fig. 14). Ces valeurs restent beaucoup plus élevées que la norme AFNOR NFU 44-041 fixée à  $300 \text{ mg/kg}$ . Ces résultats obtenus sont probablement dus à l'accumulation de ce métal durant les années précédentes sous l'effet des rejets industriels, agricoles et urbains.

Les corrélations positives et significatives ( $p < 0.01$ ) observées entre le Zn sol/Cu sol ( $r=0.77$ ), Zn sol/Pb sol ( $r=0.70$ ), Zn sol/Fe sol ( $r=0.67$ ) et entre le Zn sol/Co sol ( $r=0.80$ ) indiquent que ces éléments pourraient provenir des mêmes activités et sont probablement conduits par les mêmes processus physico-chimiques durant leur transport (tab. 8) (Suresh *et al.*, 2011).

L'ordre spatial est expliqué probablement par le pH qui est le facteur le plus influençant sur le comportement du zinc dans les sols. A un pH acide ou neutre, le zinc est l'un des éléments traces les plus mobiles (Ashley, 1996).

Selon Dake *et al.*, (1989), les sources minerais de zinc les plus répandus dans les sols sont la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ) et la smithsonite  $\text{Zn}(\text{CO}_3)$ . Les principaux apports de zinc anthropiques sont les déchets agricoles qui représentent 61% de la pollution totale suivis par les déchets urbains (20%).



**Figure 14.** Variation trimestrielle des concentrations du zinc dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type ( $n=3$ ).

## 2.2. Cuivre

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante (Bost *et al.*, 2016).

Pour les sols, les résultats obtenus révèlent toujours une proportionnalité spatio-temporelle hautement significative ( $p < 0.001$ ) de l'ordre  $1^a > 5^b > 4^c > 3^d > 2^d$  et printemps<sup>a</sup> > hiver<sup>b</sup> > automne<sup>c</sup> > été<sup>d</sup> respectivement (fig. 15).

Les concentrations sont élevées mais restent en dessous de la norme AFNOR NFU 44-041 (100 mg/kg) dans toutes les stations étudiées, en moyenne de  $10 \pm 1.05$  mg/kg enregistrée en automne au niveau de la deuxième station. Ce résultat s'explique probablement par l'augmentation du débit des cours d'eau causé par l'entrée des eaux usées épurées. La forte concentration enregistrée et de  $73.48 \pm 21.91$  mg/kg obtenue en printemps au niveau de la première station. Cette concentration en cuivre est due à l'accumulation de ce métal transporté par les eaux usées d'origines industrielles ou de ruissellement des terrains agricoles situés aux bords de l'oued surtout durant les saisons d'activité (printemps et hiver).

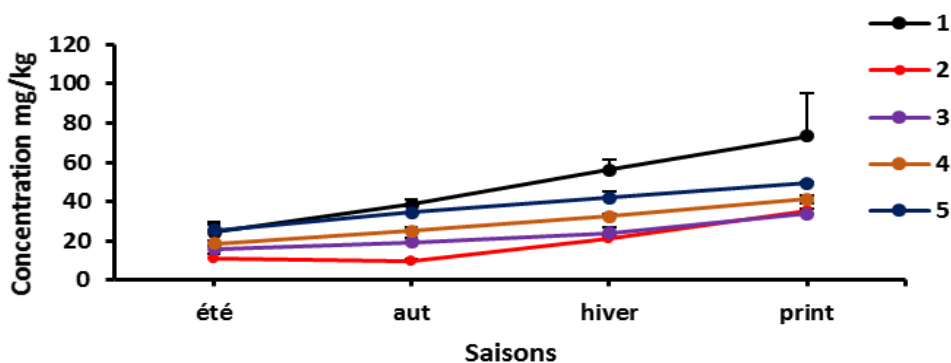
Les concentrations obtenues au niveau de la cinquième et la quatrième station sont probablement justifiées par la sédimentation de cuivre des rejets de l'Oued Medjana et Oued Boumergued (ce dernier reçoit les rejets de l'abattoir central de la ville de Bordj Bou Arreridj) localisés en amont de la quatrième station et l'Oued Biata localisé en amont de la cinquième station.

Les corrélations positives et significatives obtenues entre le Cu sol/Pb sol ( $r=0.86$ ), Cu sol/Zn sol ( $r=0.77$ ) et Cu sol/Cd sol ( $r=0.61$ ) résultent du fait que ces éléments ont la même origine et montre une distribution similaire dans les profils, ainsi que les fortes corrélations de cuivre sont obtenues avec le Pb et le Zn surtout au niveau de la première station. Ceci s'explique par le fait que ces deux éléments pourraient provenir de la même phase minérale dans les rejets sous forme cupro-plomb (alliage entre le cuivre et le plomb) ou des laitons (alliage entre le cuivre et le zinc) qui sont largement utilisées comme des produits antifrictions dans le domaine de la métallurgie.

Cette activité est représentée dans la zone industrielle de B.B.A. par les unités de fabrication de matériel d'irrigation galvanisé et la galvanisation des aciers. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Ayari *et al.*, (2016) sur les sédiments de Oued El Maaden (nord de la Tunisie) et qui ont attribué la pollution en ces métaux aux rejets miniers.

En agriculture, le cuivre est largement utilisé avec le cadmium dans la composition des insecticides et Des fongicides sous forme de sels avec le sulfate ou l'oxychlorure pour les traitements chimiques des surfaces, ce qui explique la forte corrélation hautement significatives ( $p < 0.01$ ) obtenue entre ces deux éléments dans les sols (Cardenas *et al.*, 2017).





**Figure 15.** Variation trimestrielle des concentrations du cuivre dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (n=3).

### 2.3. Plomb

Le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques, c'est un polluant environnemental qui se trouve surtout dans les poussières et les peintures des habitats anciens et dégradés, les sols au voisinage des sites industriels (fonderies, usines de fabrication et de recyclage de batteries) et dans les zones de fort trafic automobile.

L'exposition à longue durée à des concentrations du plomb même relativement faibles ou l'exposition à court terme à des concentrations élevées peuvent affecter la santé humaine par une fatigue persistante, de l'irritabilité, une perte d'appétit, de l'anémie, des maux d'estomac, de l'insomnie, de la constipation et des maux de tête. Ainsi, l'exposition à long terme chez les adultes conduit à une hausse de la pression artérielle, de l'anémie, des problèmes rénaux et éventuellement une déficience spermatique (Garnier, 2005).

Les concentrations obtenues montrent toujours une augmentation spatio-temporelle hautement significative ( $p < 0.001$ ) de l'ordre de  $1^a > 5^a > 3^b > 4^b > 2^c$  et printemps<sup>a</sup> > hiver<sup>b</sup> > automne<sup>c</sup> > été<sup>d</sup> respectivement, avec des concentrations qui ne dépassent pas la norme AFNOR NFU 44-041 fixée à 100 mg/kg dans tous les sites étudiés.

Ces concentrations sont confinées entre une valeur minimale de  $1.23 \pm 1.32$  mg/kg enregistrée en été au niveau de la deuxième station et une valeur maximale de  $38.75 \pm 0.86$  mg/kg obtenue en printemps au niveau de la première station (fig. 16).

Malgré ces faibles concentrations qui ne dépassent pas la norme, mais l'obtention d'une différence spatio-temporelle hautement significative indique la présence d'une source de contamination continue, ce qui va conduire à dépasser cette norme au fil du temps.

L'analyse des corrélations de plomb dans les sols montre des relations positives et significatives ( $p < 0.01$ ) entre Pb sol/Zn sol ( $r=0.7$ ) et entre Pb sol/ Cu sol ( $r=0.86$ ) respectivement. Ceci indique que ces éléments pourraient provenir des mêmes sources (tab. 8).

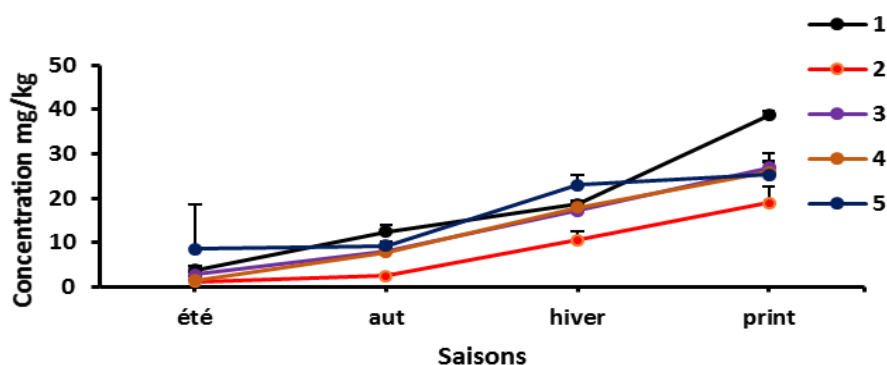
La concentration du plomb la plus élevée et enregistrée au niveau de la première station localisée en aval de la zone industrielle de Bordj Bou Arreridj et sans doute d'origine de cette dernière. Le plomb est utilisée avec le zinc et le cuivre sous forme de laiton dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux (N'geussan *et al.*, 2009). Ces activités sont représentées dans la zone industrielle de B.B.A. par l'unité de fabrication de matériel d'irrigation galvanisé et l'unité de fabrication des clôtures et grillage métallique.

Les travaux de Shafer *et al.*, (1997) explique l'accumulation de plomb dans les sols et les sédiments par une forte affinité pour les particules sédimentaires dont les argiles, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les sulfures et à la matière organique.

Par contre, la présence du plomb au niveau de la cinquième station et probablement à mettre en relation avec l'activité agricole largement répandue sur les bords de l'oued dans cette station ou il est largement utilisé aussi avec le zinc et le cuivre dans la fabrication des pesticides et les fongicides ce qui explique leur augmentation en mois de septembre qui représente la période de traitement des surfaces agricoles (Mehennaoui *et al.*, 2009).

Par ailleurs, la présence du plomb au niveau de la troisième, la quatrième et la deuxième station respectivement est en relation avec les rejets de Oued Boumergued (qui reçoit les effluents d'abattoir central) et Medjana déversés dans la troisième station et qui alimente la quatrième station et les grands volumes des rejets urbains de la station d'épuration déversés directement dans la deuxième station.

L'une des sources importante du plomb dans les sols est aussi la combustion de ce métal dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent immédiatement et polluent les sols (Elichegaray *et al.*, 2010).



**Figure 16.** Variation trimestrielle des concentrations du Plomb dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps.

Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (n=3).

## 2.4. Cadmium

Le cadmium (Cd) est un élément très rare. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de 0.15 à 0.20 µg/g. Il fait partie des contaminants métalliques les plus toxiques provenant en majeure partie des apports anthropiques. Dans les eaux douces et pour des pH < 8, le Cd à l'état dissous se trouve sous forme Cd<sup>2+</sup> préférentiellement complexé avec des substances humiques (Raissouni *et al.*, 2016).

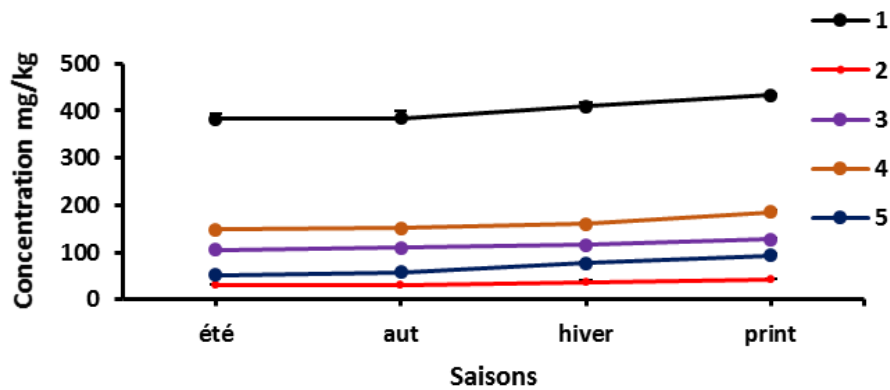
Les résultats illustrés sur la figure 17 présente les concentrations en cadmium dans les sols. Les concentrations les plus élevées dépassant largement la norme AFNOR NFU 44-041 fixée à 2 mg/kg sont obtenues dans les sols avec une variation spatiale hautement significative (p<0.001) toujours de l'ordre printemps<sup>a</sup> > hiver<sup>b</sup> > automne<sup>c</sup> > été<sup>c</sup>. Les concentrations de cadmium sont comprises entre une valeur minimale de 29.93 ± 0.49 mg/kg et une valeur maximale de 433.56 ± 1.63 mg/kg obtenues en été au niveau de la deuxième station et au printemps au niveau de la première station respectivement (fig. 17).

L'analyse statistique des résultats obtenus dans les sols montre une corrélation positive et significative entre Cd sol/Cu sol (r=0.61).

Le cadmium est un métal relativement rare présent dans l'environnement principalement en association avec le zinc, le plomb ou le cuivre (Brignon, 2017)

Khaled-Khodja *et al.*, (2016) ont attribués les fortes concentrations en cadmium aux apports industriels. Les activités responsables de la forte contamination en cadmium au niveau de la première station sont celles de la production de la peinture et de l'encre d'impression, la galvanoplastie présente par huit unités spécialisées dans le domaine d'injection plastique ou le Cd est utilisé comme un stabilisateur de polymère, les activités métallurgiques et la transformation du papier.

Selon McBride et Cheney, (2004) le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques et peut être facilement transporté ensuite sur de longues distances. Cette hypothèse est probablement la cause des faibles teneurs obtenues au niveau de la deuxième station riche en matières organiques par rapport aux autres stations.



**Figure 17.** Variation trimestrielle des concentrations du Cadmium dans les sols des 5 stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (n=3).

## 2.5. Fer

Le fer est un élément très répandu dans la croûte terrestre. Il s'emploie largement dans la métallurgie. Il est soluble à l'état d'ion ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et insoluble à l'état d'ion ferrique ( $Fe^{3+}$ ). Il peut exister à l'état colloïdal sous forme d'hydroxydes ou sous forme de complexes organiques et minéraux (Zaviska *et al.*, 2009).

Une logique variation spatio-temporelle et hautement significative ( $p < 0.001$ ) est toujours observée pour les sols dans l'ordre  $5^a > 4^b > 3^c > 1^d > 2^e$  et printemps<sup>a</sup> > hiver<sup>b</sup> > automne<sup>c</sup> > été<sup>d</sup> respectivement ou les concentrations comprises entre une valeur minimale de  $1.97 \pm 0.02$  et une valeur maximale de  $7.81 \pm 0.015$  g/kg obtenues en été et au printemps au niveau de S2 et S5 respectivement (fig. 18). Cependant, les teneurs enregistrées au niveau des cinq stations sont inférieures à la concentration référence de fer dans les sédiments fixée à 10 g/kg (Gabelle, 2006).

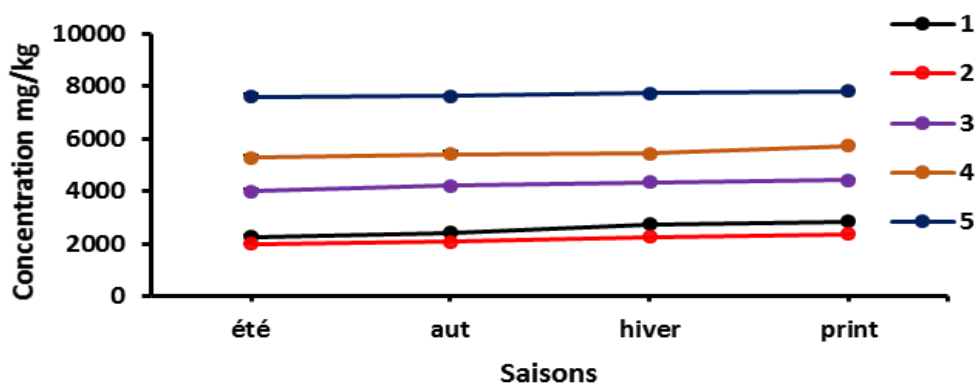
L'ordre temporel obtenu indique clairement l'accumulation de fer au niveau de la cinquième, la quatrième, la troisième, la première et la deuxième station respectivement.

Les résultats obtenus démontrent leur abondance relative qui varie d'une station à une autre, d'une part et des corrélations significatives sont observées entre le Fe sol/Ni sol ( $r=0.84$ ), Fe sol/Co sol ( $r=0.86$ ) et entre Fe sol/Zn sol ( $r=0.67$ ) ce qui montrent la forte capacité d'adsorption du sol vis-à-vis ces éléments d'une autre part.

Les concentrations les plus élevées sont enregistrées respectivement au niveau des stations 5 et 4 ; ceci est dû d'une part, aux rejets urbains de tous types de ferrailles dans l'Oued Biata déversés dans la station 5 durant les périodes pluviales et dans l'Oued Medjana et l'Oued Boumergued déversés en amont de la station 4, et d'une autre part aux activités agricoles basées sur l'usage massif de fertilisants et d'herbicides riches en zinc et en fer (El morhit *et al.*, 2008).

Les faibles teneurs en fer obtenues dans les sols au niveau de la deuxième station localisée en aval de la station d'épuration et qui sont en inverses de celles obtenues dans les eaux, pourraient être expliquées par la présence de la matière organique, capable de former des complexes avec le fer ce qui le rend très mobile (Mouni *et al.*, 2009).

Les faibles teneurs obtenues au niveau de la première station sont d'origine de la contamination en fer provenant essentiellement de l'industrie métallurgique. Cette activité est présente dans la zone de BBA par les unités de fabrication de matériel d'irrigation galvanisé, galvanisation des aciers, de la fabrication de matériels avicole et celles de transformation des métaux et de production des treillis soudés, clôture et grillages métallique. Ces dernières pourraient être les sources de pollution les plus importantes. L'ensemble de ces activités utilise le fer en alliage avec le zinc et le nickel en raison de leur grande résistance à la corrosion (Wu *et al.*, 2016).



**Figure 18.** Teneurs trimestrielles du fer dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps.

Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (n=3).

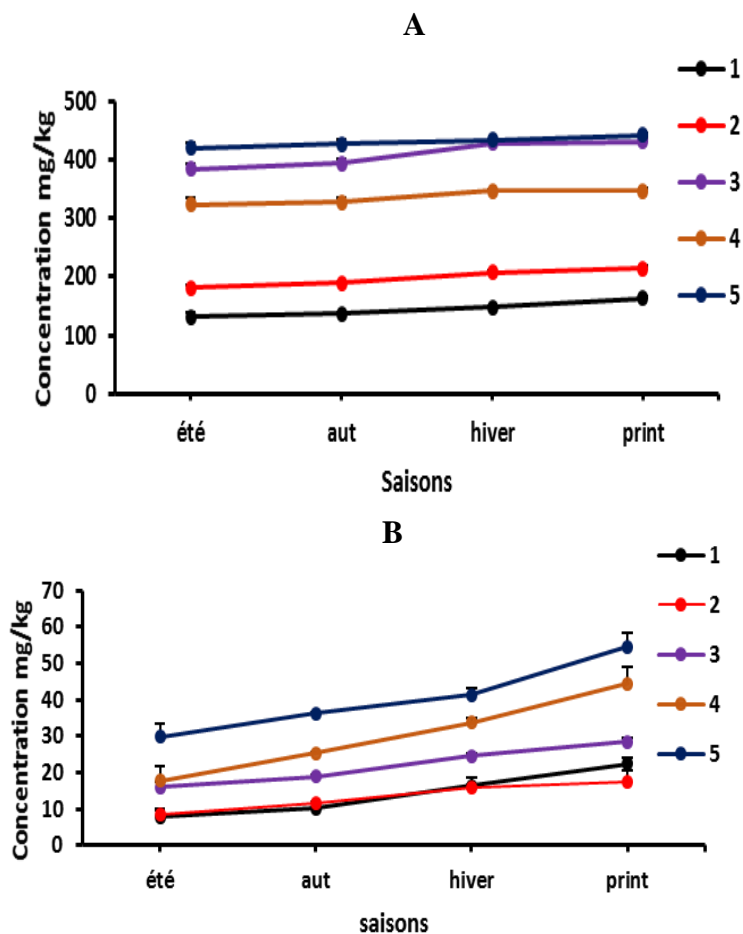
## 2.6. Nickel et Cobalt

Les concentrations de ces éléments dans les sols sont illustrées dans la Figure 19 et sont montrées une variation spatio-temporelle hautement significative ( $p < 0.001$ ) toujours de l'ordre  $5^a > 3^b > 4^c > 2^d > 1^e$  et  $5^a > 4^b > 3^c > 1^d > 2^d$  respectivement, avec une légère proportionnalité ou les concentrations maximales sont de l'ordre  $441 \pm 3.65$  mg/kg pour le nickel (fig. 19 A) et  $54.59 \pm 3.95$  mg/kg pour le cobalt (fig. 19 B) enregistrées toujours au niveau de la cinquième station. D'une façon générale, toutes les concentrations de nickel obtenues dans les sols de toutes les stations dépassent largement la norme AFNOR NFU 44-041 fixée à 50 mg/kg, par contre les concentrations de cobalt dépassent seulement la norme fixée à 30 mg/kg au niveau de la cinquième station.

Des corrélations significatives sont observées entre le Ni sol/Fe sol ( $r=0.84$ ), Co sol/Zn sol ( $r=0.80$ ), Co sol/Fe sol ( $r=0.86$ ) et Co sol/Ni sol ( $r=0.72$ ), indiquant que ces métaux pourraient être de la même origine.

Les corrélations avec le fer sont probablement expliquées par leurs forte adsorption sur les oxydes de fer ainsi que sur la matière organique sous forme des chélates organiques ce qui le rend très mobile dans l'eau et le sol et ce qui explique aussi leurs concentrations élevées dans les stations avancées (Pugh *et al.*, 2002).

Selon Kredics *et al.*, (2003) les fortes concentrations accumulées dans les sols de la cinquième et la quatrième station sont expliquées aussi d'une part, par l'utilisation des herbicides et les pesticides dans les terrains agricoles sur les bords de ces deux stations et d'autre part, par les rejets de l'Oued Bata déversés dans la cinquième station durant les périodes pluviales et l'Oued Boumergued et Medjana déversés en amont de la quatrième station. Par contre les teneurs enregistrées au niveau de la première, deuxième et la troisième station pourraient être expliquées par une accumulation produite des déversements des effluents industriels pour la première station, industriels et urbains pour la deuxième et la troisième station (Onivogui *et al.*, 2013).



**Figure 19.** Variations trimestrielles des concentrations **A** : Nickel. **B** : Cobalt dans les sols des cinq stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (n=3).

**Tableau 8** : Matrice de corrélation des différents métaux étudiés dans les eaux et les sols de Oued K'sob

	Zn eau	Cu eau	Pb eau	Cd eau	Fe eau	Ni eau	Co eau	Zn sol	Cu sol	Pb sol	Cd sol	Fe sol	Ni sol	Co sol
Zn eau	1,00													
Cu eau	0,02	1,00												
Pb eau	-0,17	<b>0,59</b>	1,00											
Cd eau	0,01	0,39	<b>0,61</b>	1,00										
Fe eau	-0,26	-0,04	0,06	0,07	1,00									
Ni eau	-0,39	<b>0,49</b>	<b>0,80</b>	<b>0,53</b>	0,12	1,00								
Co eau	-0,41	0,45	<b>0,69</b>	0,47	0,16	<b>0,97</b>	1,00							
Zn sol	-0,03	0,08	0,02	-0,37	-0,19	-0,14	-0,25	1,00						
Cu sol	-0,06	-0,14	0,01	-0,33	-0,01	-0,25	-0,35	<b>0,77</b>	1,00					
Pb sol	0,15	-0,04	0,02	-0,29	-0,07	-0,35	-0,51	<b>0,70</b>	<b>0,86</b>	1,00				
Cd sol	-0,36	-0,25	0,02	-0,21	0,19	-0,06	-0,05	0,14	<b>0,61</b>	0,33	1,00			
Fe sol	0,05	0,30	-0,05	-0,26	-0,03	-0,04	-0,04	<b>0,67</b>	0,16	0,19	-0,34	1,00		
Ni sol	0,05	0,32	-0,08	-0,23	0,07	-0,05	-0,08	0,39	-0,10	0,13	-0,55	<b>0,84</b>	1,00	
Co sol	0,25	0,38	0,01	-0,24	-0,16	-0,18	-0,27	<b>0,80</b>	0,42	0,55	-0,24	<b>0,86</b>	<b>0,72</b>	1,00

Les chiffres en gras indiquent les corrélations significatives ( $p < 0.05$ ).

### 3. Paramètres physico-chimiques

#### 3.1. Ions sulfates ( $SO_4^{2-}$ )

Les ions sulfates sont des composés naturels des eaux liés aux cations majeurs : calcium, potassium et sodium. Généralement, les ions sulfates pourraient provenir de la dissolution du gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources industrielles sont les effluents des tanneries, pigments de la peinture ou de l'encre d'impression, des ateliers de décapage métallique, des fabriques de pâtes et papiers (Derwich *et al.*, 2010). Généralement, les ions sulfates sont peu toxiques mais à des concentrations supérieures à la norme dans les eaux peuvent provoquer des diarrhées chez l'être humain et les animaux (Matini *et al.*, 2009).

Les variations spatio-temporelles des ions sulfates obtenues durant les quatre trimestres révèlent des courbes presque similaires et statistiquement non significatives (fig. 20 A).

Les concentrations maximales des ions sulfates sont obtenues en été, hiver et printemps au niveau de la première station de prélèvement avec des concentrations de  $637 \pm 181$ ,  $564 \pm 398$  et  $627 \pm 460$  mg/l respectivement. Ces valeurs sont principalement obtenues comme des résultats à une augmentation importante des ions sulfates au mois d'aout, décembre et avril où elles sont arrivées à  $864.66 \pm 34.01$ ,  $852 \pm 2$  et  $1039.33 \pm 23.15$  mg/l respectivement (fig. 20 B). Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au niveau de cette station soumise aux influences directes des eaux de la zone industrielle riche en sulfates qui proviennent essentiellement de l'utilisation des produits à base de sulfates ou de l'acide sulfurique dans la fabrication de nombreux produits chimiques, pâtes, teintures, encres, papier, savon et textiles (Derwich *et al.*, 2010).

Au niveau de la deuxième station de prélèvement, les teneurs en sulfates diminuent jusqu'à atteindre  $432 \pm 236$ ,  $337 \pm 143$  et  $425 \pm 62$  mg/l en été, hiver et printemps respectivement, ceci peut-être expliqué par le déversement volumineux des eaux traitées de la station d'épuration ce qui conduit à une dilution. Ces valeurs augmentent à partir de la station 3. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Ghazali et Zaid, 2013 sur la source Ain Salama-Jerri (région de Meknès, Maroc) et qui sont expliqués à la fois par le phénomène d'évaporation due à l'augmentation de la température durant la période chaude et d'autre par la diminution du débit du cours d'eau ou par la transformation réversible des sulfures en sulfates.

Tandis que, Les ré-augmentations enregistrées au niveau des stations 4 et 5 sont expliquées toujours par les rejets de l'Oued Boumergued et Oued Medjana déversés en amont de la station 4 et les rejets de l'Oued Biata déversés dans la station 5 durant les périodes pluviales.

En automne, au niveau de la station 1, la concentration la plus faible est de  $398 \pm 76$  mg/l ; par contre, dans la station 2 nous avons enregistré une valeur maximale de  $568 \pm 100$  mg/l. Ces résultats renforcés par des corrélations significatives obtenues entre les ions sulfates et les ions de calcium ( $r=0.85$ ), mais aussi avec les ions sodium ( $r=0.49$  Tab. 9) expliquent l'origine urbaine des déchets. Ceci indique que ces ions retrouvés dans les eaux de Oued K'sob sont issus de la dissolution des sels de sulfate de calcium et le sulfate de sodium largement présents dans les rejets urbains sous forme de plâtre, ciment, béton (Debieche *et al.*, 2001).

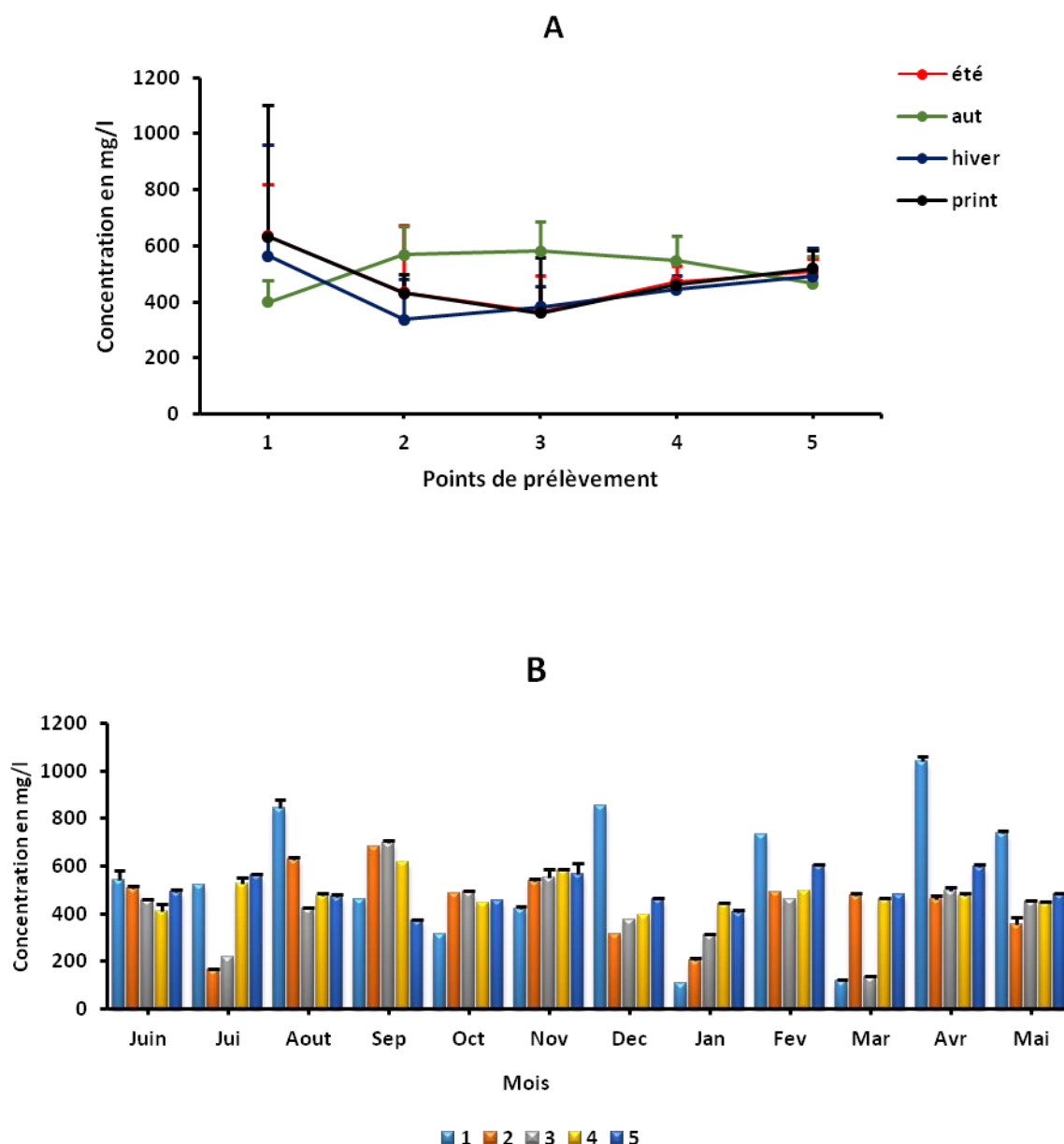
De façon générale, toutes les valeurs obtenues au niveau de toutes les stations dépassent nettement la grille de la FAO pour les eaux destinées à l'irrigation fixée à 20 mg/l.

Certaines études signalent que les valeurs élevées de ce paramètre peuvent être observées dans les cours d'eau polluée, au niveau des zones de rejets industriels, surtout ceux de la production des pâtes, utilisant le sulfate sous forme d'un additif alimentaire de traitement des farines (E516). Il est également utilisé dans l'activité de transformation de papier, tanneries et industries de textile



présente dans la zone industrielle de B.B.A. Le sulfate ferreux sous forme des cristaux vert pâle est un sous produit du fer de décapage et un mordant en teinture dans l'industrie métallurgique cité auparavant, comme il est utilisé pour la fabrication des encres et des pigments noir, rouge, bleu, vert ou bien violet largement utilisés par les unités de tannerie et textiles (Derwich *et al.*, 2010).

D'autres travaux montrent que les fortes teneurs en sulfate pourraient être dues aussi aux activités agricoles remarquées aux abords des stations 2 et 5. En effet, l'agriculture emploie de manière excessive des herbicides, insecticides et fongicides à base de sulfates ou d'acide sulfurique ainsi que des engrais au sulfate d'ammonium (Ben Abbou *et al.*, 2014).



**Figure 20.** Evolution des ions sulfates en différentes stations de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps.

Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles  $\pm$  écart type (A) et en moyennes mensuelles  $\pm$  écart type (B), n=3.

### 3.2. Ions nitrates, nitrites et ammonium

L'azote est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur terre. Il se présente sous forme d'azote organique (protéines et acides aminés) et d'azote minéral (azote moléculaire, ammonium, nitrites, nitrates). La pollution azotée sous toutes ces formes, se justifie par le déversement abusif, direct ou indirect, d'impuretés dérivées de l'azote dans l'atmosphère, dans les eaux naturelles et dans le sol (Derwich *et al.*, 2010).

Transformé en nitrite par l'organisme, les nitrates peuvent provoquer la transformation de l'hémoglobine en méthémoglobine ce qui conduit ainsi à un dysfonctionnement du système respiratoire. Ils sont généralement solubles dans les eaux urbaines et les sols, mais ils sont aussi apportés de manière synthétique par les engrais (Ghazali et Zaid, 2013)

Les résultats des nitrates obtenus trimestriellement dans les 5 stations de prélèvement ne présentent aucune différence significative et indiquent que les valeurs maximales des nitrates sont de  $3 \pm 2.64$  et  $1.33 \pm 1.15$  mg/l (fig. 21 A) enregistrées en été dans la première et la cinquième station respectivement. Cette valeur maximale de la station 1 est obtenue comme résultat à une augmentation maximale de la teneur en nitrates au mois d'Aout, en moyenne de  $6 \pm 0.5$  mg/l (fig. 21 B). En revanche, en automne ou les concentrations sont de l'ordre de  $2.33 \pm 2.51$  et  $1 \pm 1$  mg/l dans la 5<sup>ème</sup> et la 1<sup>ière</sup> station respectivement. En hiver et au printemps, les teneurs en nitrates ne dépassent 2 mg/l (fig. 21 A). Ceci est probablement lié à une forte dilution par les apports pluviaux faiblement concentrés et par les eaux traitées de la station d'épuration ce qui est clairement observé en été au niveau de la deuxième station.

Selon Mahamane et Guel, (2015), l'obtention des faibles valeurs en nitrates indique une origine urbaine et surtout une utilisation des fertilisants agricoles.

Les concentrations obtenues pour les nitrates sont dans l'ensemble inférieures à la norme FAO pour les eaux des oueds destinées à l'irrigation fixée à 45 mg/l et inférieure aussi à la norme algérienne fixée à 30 mg/l et à 10 mg/l pour les rejets d'effluents liquides industriels destinés à l'environnement et les eaux superficielles destinées à l'irrigation (Décret N°26 de 23 avril 2006 et le décret présidentiel N° 41 de 15 juillet 2012).

Les teneurs trimestrielles non significatives des ions nitrites mesurées montrent l'absence de ces ions en été, en automne et en hiver où les seules concentrations maximales de  $1.64 \pm 2.60$  et  $2.75 \pm 4.29$  mg/l sont enregistrées au niveau de la station 5 en été et en hiver respectivement (fig. 22 C). Ceci est expliqué probablement par les eaux pluviales qui ruissèlent des terrains agricoles soit dans la cinquième station soit dans l'Oued Biata qui se débouche aussi dans cette station.

Les résultats obtenus en printemps révèlent une présence importante des ions nitrites à partir de la deuxième station de prélèvement avec une concentration maximale de  $9.47 \pm 12.64$  mg/l (fig. 22 C). Au mois d'Aout, on assiste à une augmentation avec  $24.03 \pm 0.01$  mg/l (fig. 21 D).

Ceci peut s'expliquer par un dysfonctionnement ou un arrêt total du système d'épuration et plus spécialement les bassins d'aération de la station d'épuration. Ces effets favorisent l'inhibition de la réaction de nitrification bactérienne.

Selon les travaux de Derwich *et al.*, (2010), les nitrates constituent la forme azotée la plus dominante dans les cours d'eau et dans les nappes d'eau souterraines. Ils pourraient provenir généralement de la décomposition de la matière organique par oxydation bactérienne des nitrites et constituent ainsi le produit final de la nitrification. Ceci est expliqué par les corrélations positives significatives (tab. 9) obtenues avec les nitrates/MO ( $r=0.76$ ), Nitrates/DCO ( $r=0.57$ ) d'une part, et la corrélation négative significative avec les nitrites/MO ( $r=-0.56$ ) d'autre part. Il faut souligner que l'augmentation de l'oxygène implique l'augmentation d'une manière proportionnelle l'oxydation et la transformation des nitrites d'origine organique (Matini *et al.*, 2009).

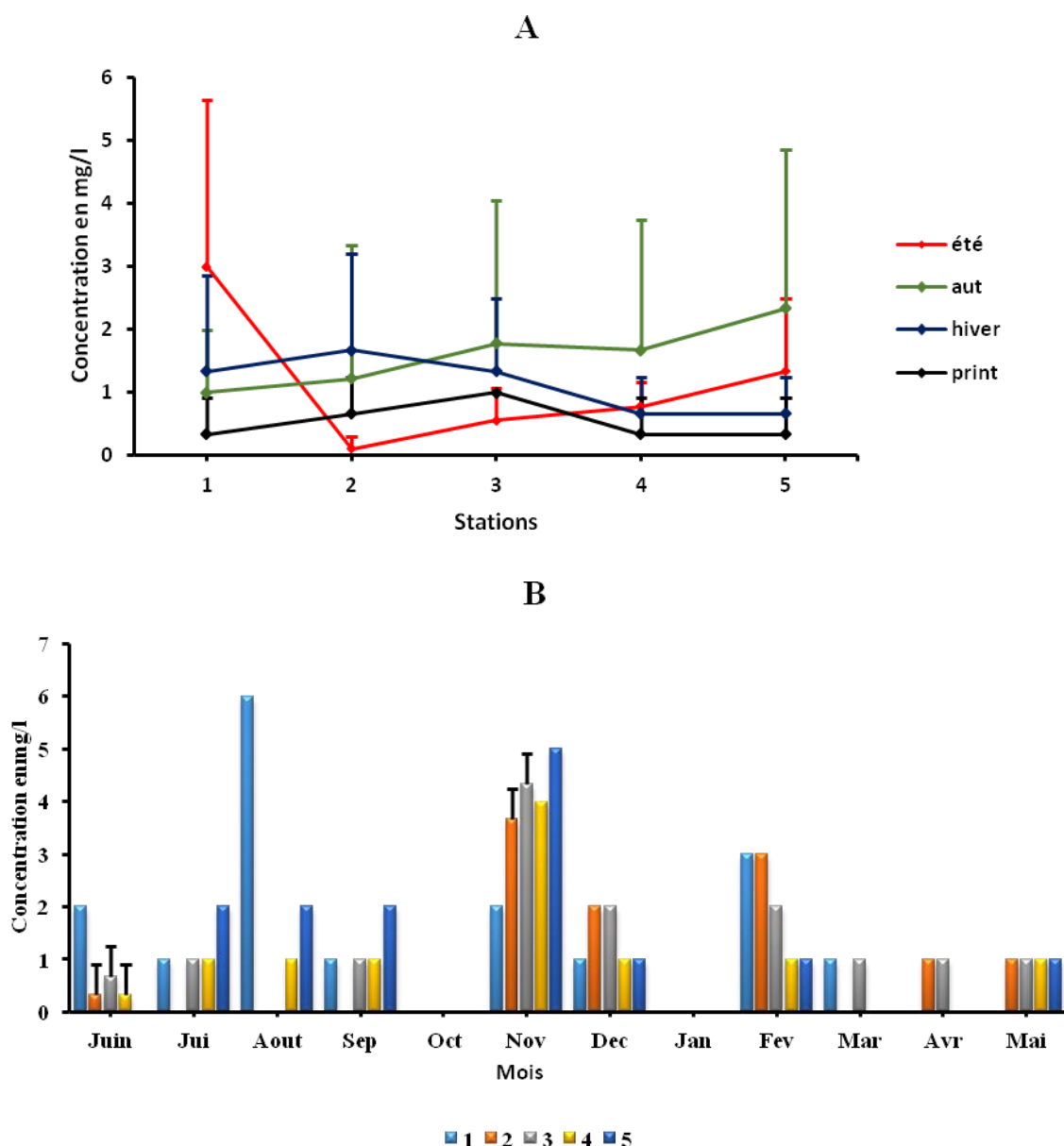
Les activités agricoles et l'élevage intensif ainsi que l'utilisation des fertilisants (chimiques et organiques) aux bordures de l'oued pourraient aussi expliquer ces concentrations élevées (Matini *et al.*, 2009 ; Reggam *et al.*, 2015).

L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) est la forme d'azote la plus toxique, il constitue un bon indicateur de la pollution des cours d'eau par les effluents urbains (Brahimi et Chafi, 2014).

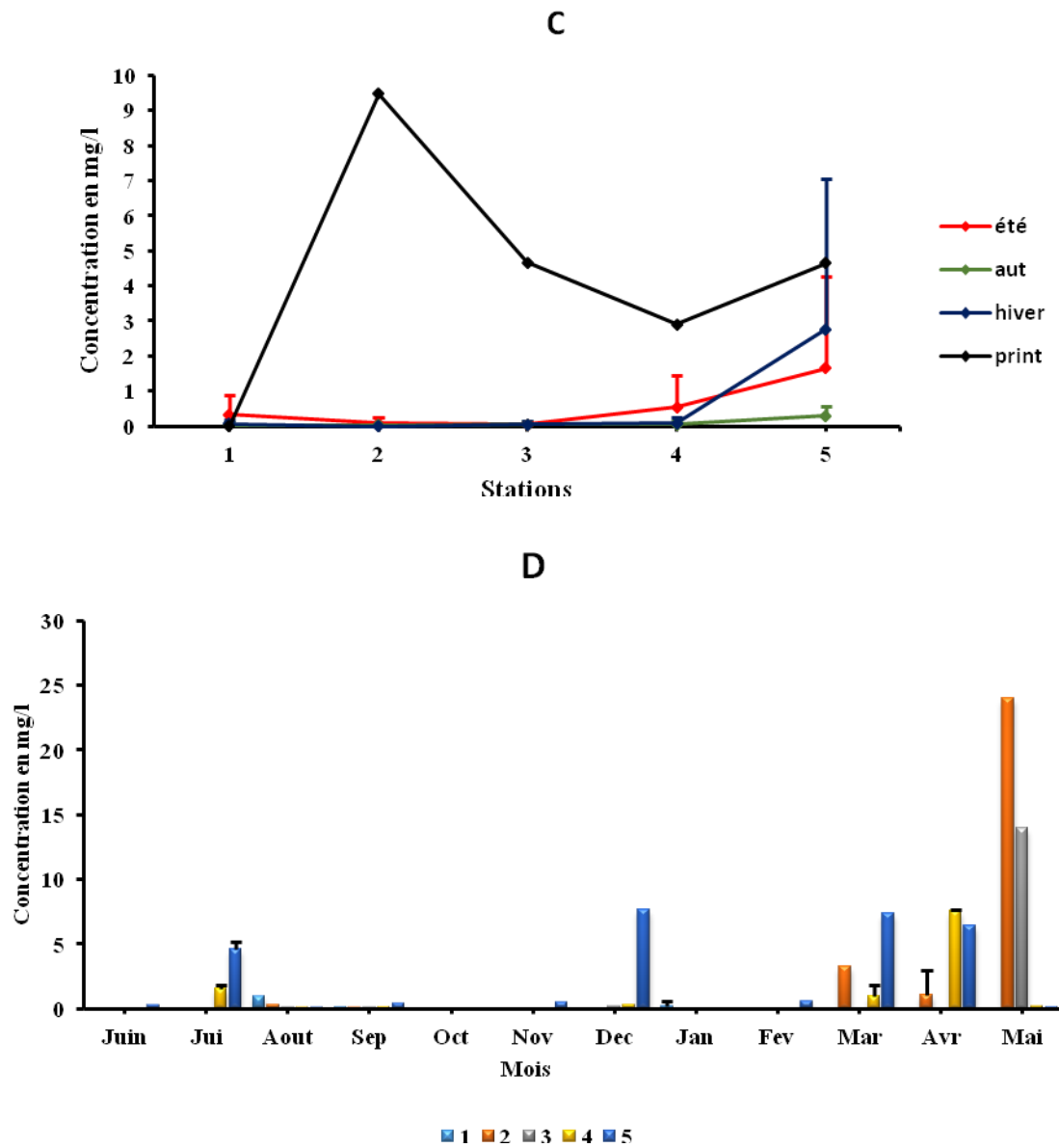
Nos résultats indiquent une différence saisonnière significative ( $p \leq 0.05$ ) où les concentrations oscillent entre  $26.46 \pm 22.78$  mg/l au printemps au niveau de la station 1 et  $102.06 \pm 42.88$  mg/l en automne au niveau de la station 3 (fig. 23 E). Cette valeur maximale est obtenue au mois d'octobre avec une moyenne de  $146.66 \pm 1.04$  mg/l (fig. 23 F). Ces valeurs trop élevées peuvent provenir de la libération d'ammonium après décomposition de la matière organique et la réduction des nitrates par les bactéries aérobies hétérotrophes, telle que *Azotobacter* (Reggam *et al.*, 2015). Ce phénomène est clairement observé en été où les concentrations les plus élevées oscillent entre  $95.53 \pm 63.98$  mg/l et  $903.07 \pm 1391.81$  mg/l (fig. 23 E). Ces données ont été enregistrées au niveau de la première et la troisième station respectivement. Mensuellement, la valeur la plus élevée a été obtenue au mois de juillet (fig. 23 F), cette valeur est enregistrée en période de faibles précipitations et de réchauffement (été) où les eaux de l'oued sont faiblement chargées en matières organiques biodégradables laissant suggérer un rôle majeur de l'intensification de l'activité autotrophe bactérienne. L'étude comparative de l'évolution saisonnière des nitrates, nitrites et de l'ion ammonium, met en évidence une évolution opposée de ces paramètres, ce qui indique bien une dénitrification (Reggam *et al.*, 2015).

De façon générale, les concentrations sont excessivement élevées surtout en été et dépassent largement la norme FAO fixée à 6.50 mg/l. Les stations d'épurations (STEP) des eaux domestiques sont les principales sources d'émission de  $\text{NH}_4$  dans les milieux aquatiques, ce qui explique leur augmentation importante à partir de la deuxième station (Matini *et al.*, 2009).

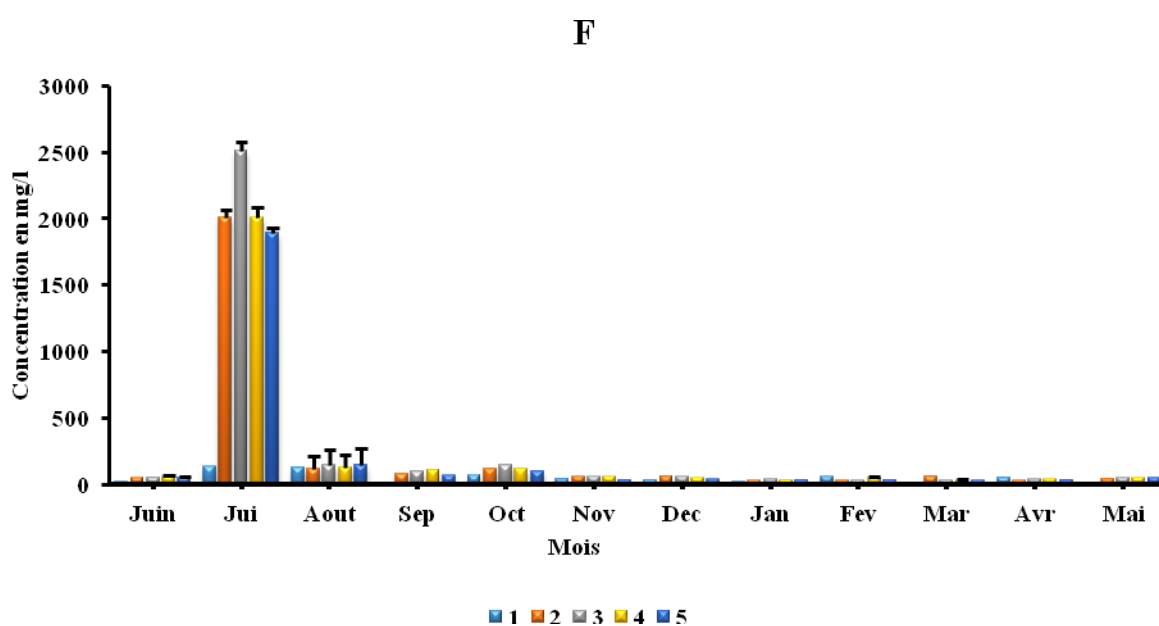
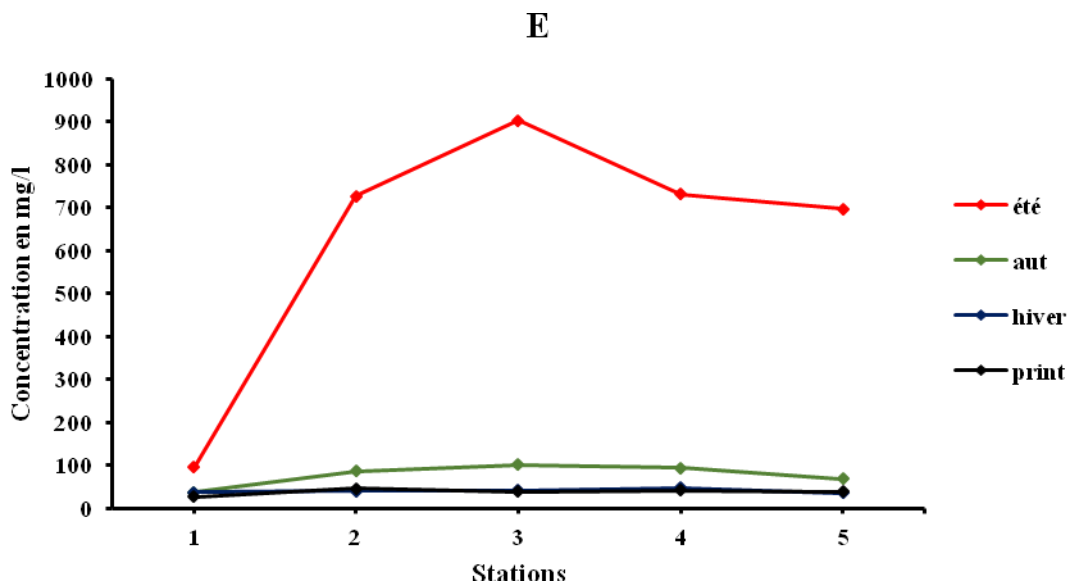
Selon Derwich *et al.*, (2010) les ions ammonium caractérisent les eaux riches en matières organiques puisque c'est le produit de leur dégradation. Il provient de l'hydrolyse des substances azotées rejetées dans l'eau et des fertilisants azotés ou phosphatés d'origine agricole, ce qui explique la forte corrélation positive significative (tab. 9) entre ammonium/phosphate ( $r=0.7$ ), indiquant ainsi que les ions d'ammonium ont aussi une source agricole par la dissolution des phosphates d'ammonium utilisés dans les engrais surtout aux bordures de la station 5.



**Figure 21.** Evolution des ions nitrates : **A** concentrations trimestrielles, **B** concentrations mensuelles en différents points de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps respectivement. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles ou mensuelles  $\pm$  écart type ( $n=3$ ).



**Figure 22.** Evolution des ions nitrites : **C** concentrations trimestrielles, **D** concentrations mensuelles en différents points de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps respectivement. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles ou mensuelles  $\pm$  écart type (n=3).



**Figure 23.** Evolution des ions Ammonium : **E** concentrations trimestrielles, **F** concentrations mensuelles en différents points de prélèvement de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps respectivement.

Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles ou mensuelles  $\pm$  écart type (n=3).

### 3. 3. Ions phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Les ortho-phosphates ont le plus souvent une origine urbaine (composants des détergents) ou agricole (lessivage d'engrais), ils sont présents dans l'eau sous plusieurs formes : phosphates, poly-phosphates, phosphore organique. L'ion ortho-phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) est la forme la plus abondante dans l'eau et provient en majeure partie des déjections animales et des produits de lessive. Il joue un rôle important dans la respiration des cellules vivantes, dans le stockage et le transfert de l'énergie. A concentration modérée, le phosphore n'est pas toxique pour l'Homme, les animaux ou les poissons mais aux concentrations élevées dans l'eau, il provoque l'eutrophisation

conduisant ainsi à un développement excessif d'algues et plantes ce qui conduit à la réduction de la teneur en oxygène, parfois jusqu'à une teneur létale pour le milieu aquatique. La prolifération de certaines algues peut également entraîner la production de toxines nuisibles à la santé des organismes aquatiques et par voie de conséquence, aux êtres humains (Moussa *et al.*, 2005).

Les résultats obtenus pour les phosphates montrent une différence saisonnière statistiquement significative ( $p \leq 0.05$ ) de l'ordre été<sup>a</sup> > automne<sup>ab</sup> > hiver<sup>bc</sup> > printemps<sup>c</sup>.

Les résultats obtenus montrent une augmentation spatiale non significative à partir de la deuxième station où les concentrations maximales sont de l'ordre de  $90.34 \pm 92.23$  mg/l et  $68.18 \pm 86.36$  mg/l (fig. 24 A) enregistrées en été et en automne dans la troisième station.

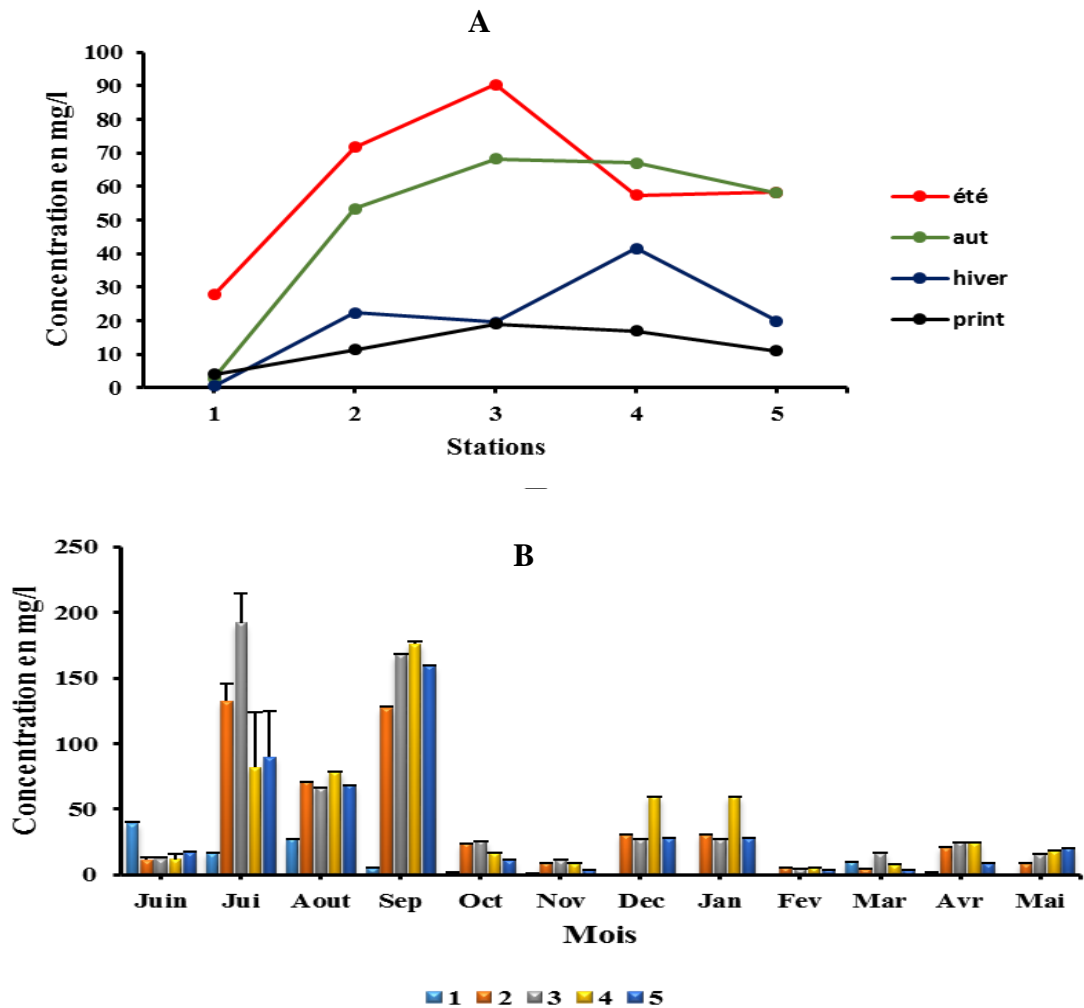
Ces valeurs sont obtenues comme un résultat à une augmentation importante des ions phosphate au mois de juillet et septembre où les concentrations enregistrées sont de l'ordre de  $192.16 \pm 22.45$  mg/l et  $167.56 \pm 0.4$  mg/l respectivement (fig. 24 B). Ces résultats sont expliqués à la fois par les rejets urbains de la station d'épuration déversés dans l'oued à partir de la deuxième station durant les périodes chaudes caractérisées par une forte activité bactérienne dégradante de la matière organique phosphatée et par le lessivage des terrains agricoles riches en matières phosphatées utilisées dans les engrais (Nisbet et Verneaux, 1970).

En hiver et au printemps, les résultats obtenus indiquent un abattement remarquable (fig. 24 A). Cette diminution durant la période hivernale froide est liée probablement au phénomène de dilution par les eaux des pluies et par l'inhibition de l'activité bactérienne responsables de la dégradation des matières organiques phosphatées (Ben garali *et al.*, 2008). Toutes les valeurs obtenues dépassent la valeur limite de 6.20 mg/l fixée par la FAO pour les eaux destinées à l'irrigation et 10 mg/l pour les rejets d'effluents liquides industriels destinés à la nature selon le décret n°26 de 23 avril 2006.

Ainsi, les concentrations les plus faibles des phosphates (trimestrielles et mensuelles) sont enregistrées au niveau de la station 1, ce qui indique leur origine urbaine et agricole (fig. 24 A et B).

Nisbet et Verneaux, 1970 ont montré que la présence des phosphates dans les eaux naturelles à des concentrations supérieures à 0.1 ou 0.2 mg/l est un indice d'une pollution par des eaux contenant des phosphates organiques et des détergents synthétiques ainsi que par l'usage abusif d'engrais phosphatés aux abords de l'Oued K'sob, où le phosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  est largement utilisé comme source d'azote.

La présence d'une corrélation positive entre le phosphore organique et l'azote ammoniacal dans les eaux, indique que ces deux éléments ont pour principale origine la dégradation de la matière organique. Cette hypothèse est exprimée par la présence d'une forte corrélation significative (tab. 9) entre le phosphate/ammonium ( $r=0.70$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ben garali *et al.*, (2008).



**Figure 24.** Evolution des ions phosphates dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes **A** : trimestrielles. **B** : mensuelles. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

### 3. 4. pH et Alcalinité

Les résultats du tableau 9 montrent que les valeurs moyennes du pH des eaux oscillent entre 6,43 à 7,33 en été ; 6,87 à 7,66 en automne ; 7,54 à 8 en hiver et entre 7,08 à 8,81 au printemps. Ces valeurs ne présentent aucune différence significative ni entre les stations (spatiale) ni entre les saisons (temporelle). Les valeurs les plus élevées enregistrées à la saison hivernale froide sont liées à la diminution du processus de respiration de la flore et de la dégradation de la matière organique qui provoque l'acidification de milieu (Etebaai *et al.*, 2012).

**Tableau 9 :** Evolution spatio-temporelle du pH

Station \ Saison	été	Aut	Hiver	Print
1	6,43 $\pm$ 0,83	6,87 $\pm$ 0,75	7,72 $\pm$ 0,1	8,81 $\pm$ 2,67
2	7,22 $\pm$ 0,13	7,4 $\pm$ 0,33	8,00 $\pm$ 0,18	7,08 $\pm$ 0,5
3	7,31 $\pm$ 0,20	7,41 $\pm$ 0,31	7,75 $\pm$ 0,17	7,46 $\pm$ 0,29
4	7,22 $\pm$ 0,14	7,32 $\pm$ 0,12	7,98 $\pm$ 0,12	7,17 $\pm$ 0,34
5	7,33 $\pm$ 0,23	7,66 $\pm$ 0,33	7,54 $\pm$ 0,24	7,38 $\pm$ 0,75



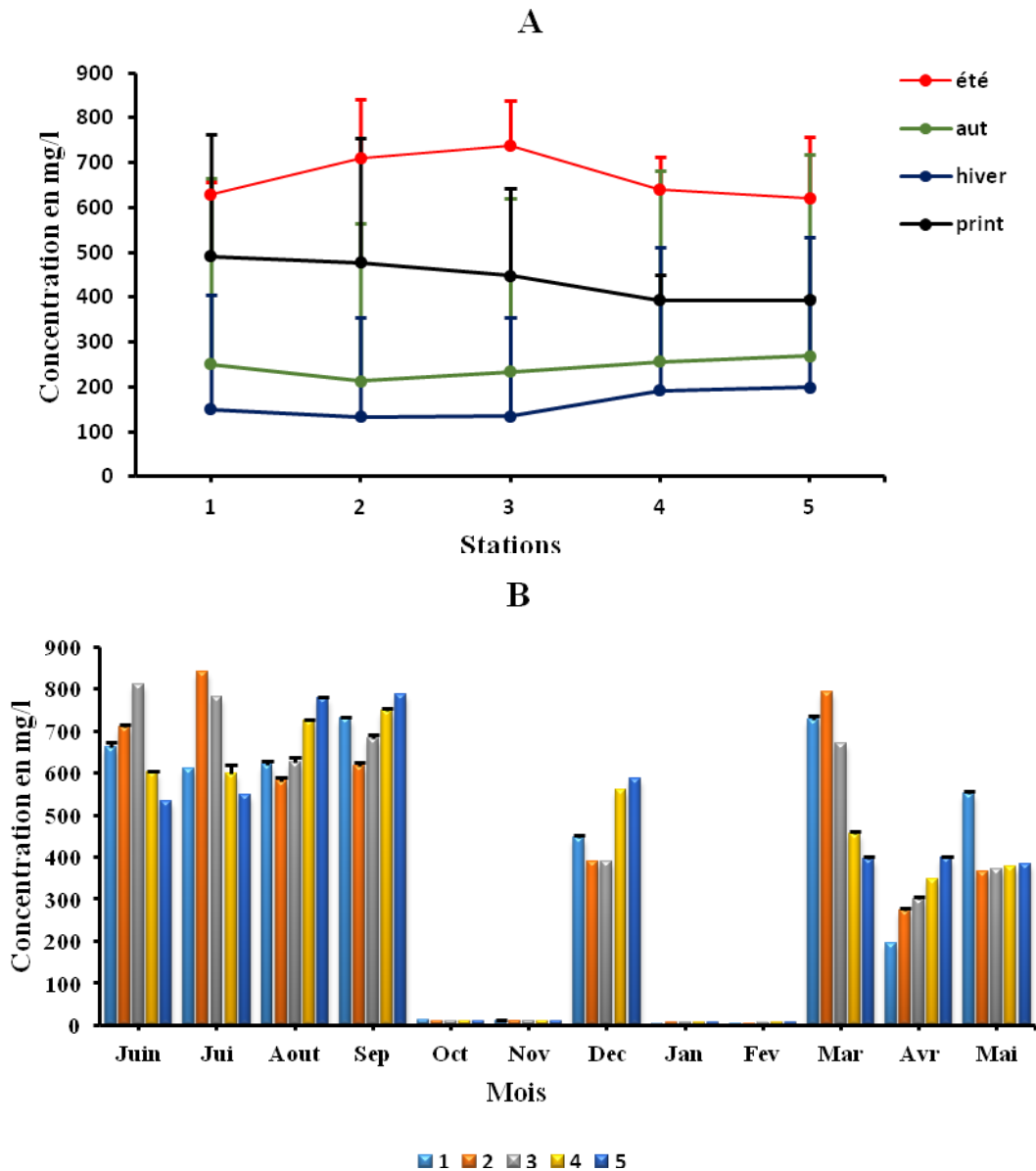
Pour les ions bicarbonates, les variations spatiales de l'alcalinité totale paraissent être similaires pour toutes les stations (fig. 23). Cependant, l'évolution des ions bicarbonates durant notre période d'étude ne paraît pas être affectée statistiquement par le changement spatial. Par contre, la variation temporelle montre une différence hautement significative ( $p \leq 0.001$ ).

Les valeurs les plus élevées enregistrées sont dans un ordre croissant : été<sup>a</sup>, printemps<sup>b</sup>, automne<sup>bc</sup> et hiver<sup>c</sup>.

Les résultats obtenus sous forme de moyennes trimestrielles montrent que les teneurs les plus élevées en  $\text{HCO}_3$  sont enregistrées en été et au printemps et varient de  $619 \pm 137$  et  $738 \pm 100$  mg/l en été,  $393 \pm 7.69$  et  $477 \pm 277$  mg/l au printemps (fig. 25 A). Ces variations sont obtenues principalement à cause d'une augmentation importante dans les trois mois d'été et de printemps (fig. 25 B). Ces teneurs élevées remarquables en période chaude sont dues à l'évaporation des eaux provoquant ainsi l'augmentation de la concentration de cet élément (Etebaai *et al.*, 2012).

Ensuite, les valeurs diminuent en automne et en hiver où les moyennes obtenues varient entre  $213 \pm 350$  et  $268 \pm 448$  mg/l,  $133 \pm 222$  et  $199 \pm 334$  mg/l respectivement (fig. 25 A). Les résultats mensuels révèlent une diminution très importante des ions bicarbonates durant les mois d'octobre, novembre, janvier et février. Ceci résulte essentiellement d'une dilution des eaux de l'oued par les eaux de pluie faiblement chargées ou d'une précipitation de bicarbonates d'ammonium (Gourari *et al.*, 2000). Ces valeurs restent toujours dans toutes les stations nettement supérieures à la norme FAO qui est de 10 mg/l pour les eaux destinées à l'irrigation et par rapport aussi à la norme algérienne fixée à 8.5 meq/l pour les eaux destinées à l'irrigation (Décret présidentiel n° 41 de 15 juillet 2012).

La corrélation obtenue entre les ions bicarbonate/ammonium ( $r=0.76$ ) exprimée dans le tableau 9 montre que ces deux éléments ont pour principale origine la dissolution du bicarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ). Ce dernier est un sel irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire et provient essentiellement de l'industrie alimentaire représentée dans la zone industrielle de BBA par l'unité de production des pâtes alimentaires et les biscuiteries où il est largement utilisé sous forme d'additif alimentaire (E503) (Matini *et al.*, 2009).



**Figure 25.** Variation spatio-temporelle des ions bicarbonates dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en **A** : concentrations moyennes trimestrielles. **B** : concentrations moyennes mensuelles. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type ( $n=3$ ).

### 3. 5. Ions chlorures

La salinité explique la chlorosité de l'eau qui est le pourcentage de chlorure dans l'eau. Les ions chlorures peuvent avoir une triple origine dans les milieux aquatiques : naturelle, lorsqu'ils proviennent des terrains salés (Trabelsi *et al.*, 2005), humaine (10 à 15 g de NaCl sont excrétés dans les urines par jour et par personne ou de la désinfection des eaux domestiques) ou à des procédés industriels (agro-alimentaire et industrie pétrolière) qui emploient le chlore comme agent de blanchiment et agent de nettoyage domestique (Fedrigoni *et al.*, 2001 ; Lefebvre et Moletta, 2006). Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution. Ils ont une influence sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la croissance des végétaux.

Les ions chlorures ne sont pas toxiques pour l'Homme, néanmoins, quand le chlore est en concentration assez élevée dans l'eau du réseau, il lui confère une odeur et une saveur désagréables (Makhoukh *et al.*, 2011).

Selon Ben mansour *et al.*, (2011), la présence de quelques centaines de mg/l de chlore ou les sous-produits de chloration utilisés pour éliminer les microorganismes pathogènes réagissent avec la matière organique et sont responsables du développement des cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'Homme.

Les résultats trimestriels des ions chlorures montrent des concentrations importantes qui dépassent les 350 mg/l dans toutes les stations (fig. 26 A). Ces valeurs dépassent largement la norme algérienne des eaux superficielles destinées à l'irrigation qui est de 10 meq/l selon le journal officiel n° 41 de 15 juillet 2012 et la norme FAO des eaux destinées à l'irrigation qui est de 30 mg/l.

En effet, les concentrations en ions chlorures relevées dans les eaux de l'Oued K'sob s'échelonnent entre  $352 \pm 26.73$  mg/l et  $927 \pm 880.77$  mg/l. Ces valeurs ont été enregistrées au niveau de la deuxième et la première station au printemps et en automne respectivement (fig. 26 A).

L'évolution mensuelle des concentrations des ions chlorures montre qu'elles sont importantes ; elles oscillent entre  $1941.66 \pm 38.18$  ;  $1383.33 \pm 15.15.27$  et  $1458.33 \pm 14.43$  mg/l, enregistrées respectivement au mois d'octobre au niveau des stations 1, 4 et 5, et entre  $1070 \pm 1$  et  $1428 \pm 2.88$  au niveau de la station 1 en février et mars respectivement (fig. 26 B). L'analyse des variances de ces résultats ne montre aucune périodicité significative quelle que soit la station considérée.

Cette évolution indique la contribution d'un apport anthropique qui peut être d'origine aussi bien industrielle qu'urbaine (Makhoukh *et al.*, 2011).

Une évolution spatiale non significative ( $1 > 5 > 4 > 2 > 3$ ) est marquée par une légère diminution des teneurs en chlorures au niveau de la deuxième station résultant d'une dilution due à l'incursion des eaux traitées de la station d'épuration. Les valeurs importantes obtenues au niveau de la première station sont d'origine industrielle ; ces activités utilisent les ions chlorures comme agent de blanchiment et agent de nettoyage domestique (Fedrigoni *et al.*, 2001 ; Lefebvre et Moletta, 2006). La ré-augmentation des teneurs à partir de la station 4 est due aux rejets déversés dans l'Oued Boumergued et en amont de l'Oued Medjana ainsi qu'aux rejets de l'Oued Biata déversés dans la station 5 durant la période hivernale.

Les chlorures sont des anions inorganiques importants contenus en concentrations variables dans les eaux naturelles généralement sous forme de sels de sodium (NaCl). Les résultats montrent une corrélation positive et significative entre le chlorure/Na<sup>+</sup> ( $r=0.57$ ).

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ghazali et Zaid, (2013) qui mentionnent que la teneur en ions chlorures des eaux naturelles est essentiellement associée à celle du sodium, ceci est attribué à la nature des sols imprégnés.

Généralement, l'industrie agroalimentaire dans la zone industrielle représentée par l'unité de production des pâtes alimentaires et les biscuiteries qui rajoutent le chlorure de sodium dans la fabrication de leurs produits (Lefebvre et Moletta, 2006).

Les ions chlorures peuvent être aussi associés aux déchets humains, en particulier les sels de table, les urines et certains produits ménagers d'entretien. Il faut rappeler que les sels destinés à la consommation humaine ont un double rôle, à la fois comme nutriment et comme moyen de conservation des aliments, la salaison (Matini *et al.*, 2009).

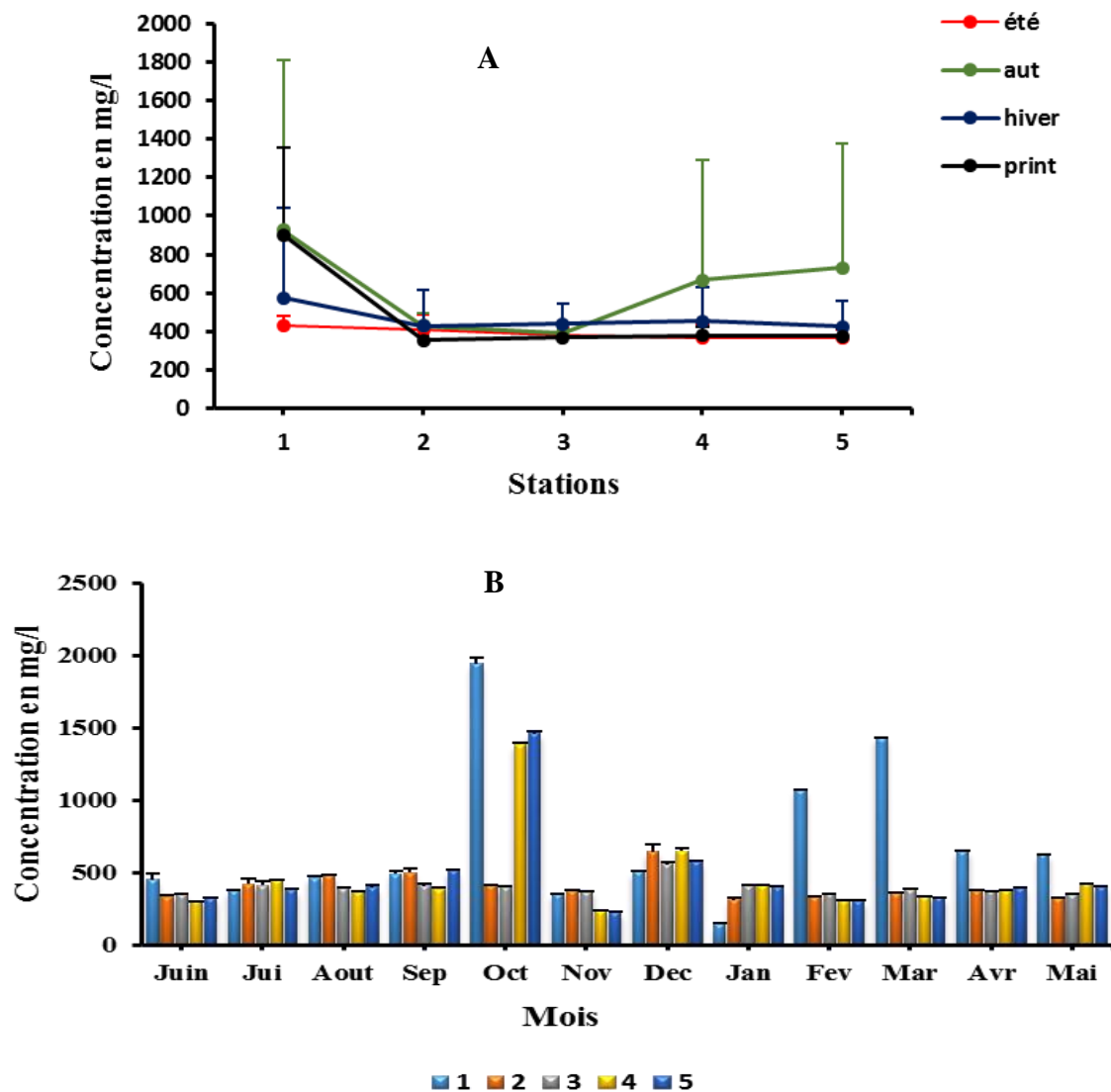
D'après Zaviska *et al.*, (2009), l'utilisation des halogénures, notamment le chlore dans la désinfection des eaux épurées au niveau des stations d'épuration et les piscines est considérée aussi comme une source importante de ces ions.

### **3. 6. Cations : $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ et $\text{K}^+$**

Les différences spatio-temporelles observées entre les concentrations moyennes en cations calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ ) au niveau des stations étudiées sont statistiquement non significatives pour le calcium. Elles sont significatives ( $p < 0.01$ ) dans l'ordre spatial suivant :  $5^a > 4^{ab} > 1^b > 3^b > 2^b$  et  $1^a > 5^b > 2^b > 4^b > 3^b$  pour le magnésium et le sodium respectivement. Elles sont hautement significatives ( $p < 0.001$ ) pour le potassium entre les trimestres avec un ordre croissant : hiver<sup>a</sup> > printemps<sup>b</sup> > été<sup>b</sup> > automne<sup>b</sup>.

Selon Nouayti *et al.*, (2015), le calcium est généralement l'élément dominant des eaux, sa présence est liée principalement à deux origines naturelles : soit de la dissolution des formations carbonatées ( $\text{CaCO}_3$ ) soit de la dissolution des formations gypseuses ( $\text{CaSO}_4$ ).

Les concentrations en ions calcium obtenues varient entre un minimum de  $161,47 \pm 18,74$  mg/l enregistré en hiver au niveau de la deuxième station qui pourrait être due au phénomène de dilution causée par l'entrée des eaux traitées de la station d'épuration et par les pluies d'hiver et un maximum de  $317,50 \pm 77,31$  mg/l enregistrée en été au niveau de la première station (fig. 27 A). Ainsi, la présentation mensuelle (fig. 27 B) montre des concentrations très élevées qui dépassent nettement la norme FAO fixée à 20 mg/l pour les eaux destinées à l'irrigation.



**Figure 26.** Variation spatio-temporelle des ions Chlorures en différents points de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en en **A** : concentrations moyennes trimestrielles. **B** : concentrations moyennes mensuelles. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

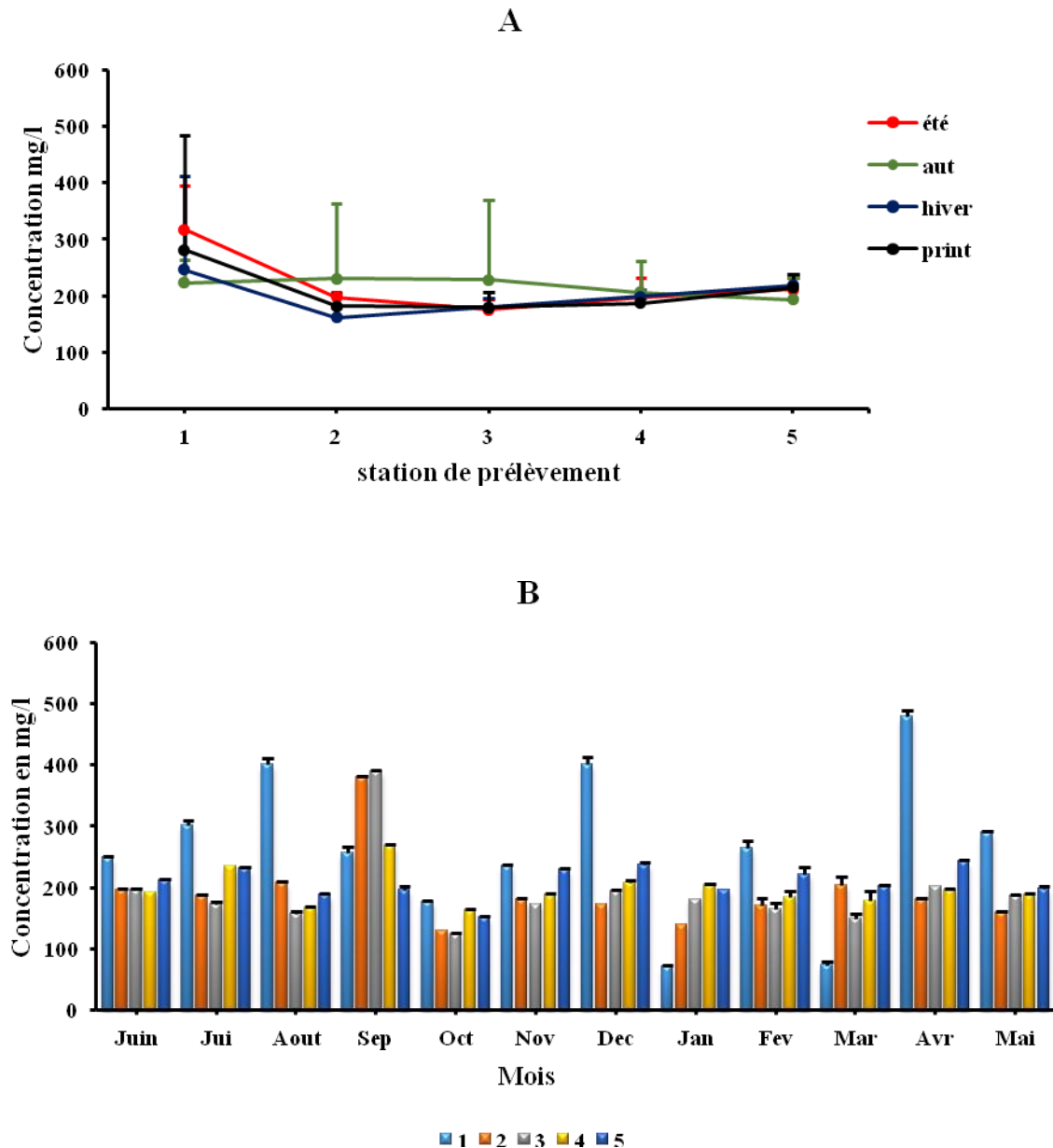
La forte corrélation entre les ions calcium/sulfates ( $r=0.85$ ) indique que les teneurs élevées en calcium pourraient être attribuées selon les travaux de Nouayti *et al.*, (2015) à la dissolution de la matière gypseuse ainsi que d'autres minéraux calciques d'origine industrielle, urbaine ou agricole.

Par ailleurs, le magnésium qui est un élément comparable au calcium, car il provient de la même dissolution des formations carbonatées à forte teneur en magnésium (magnésite et dolomite) (Matini *et al.*, 2009).

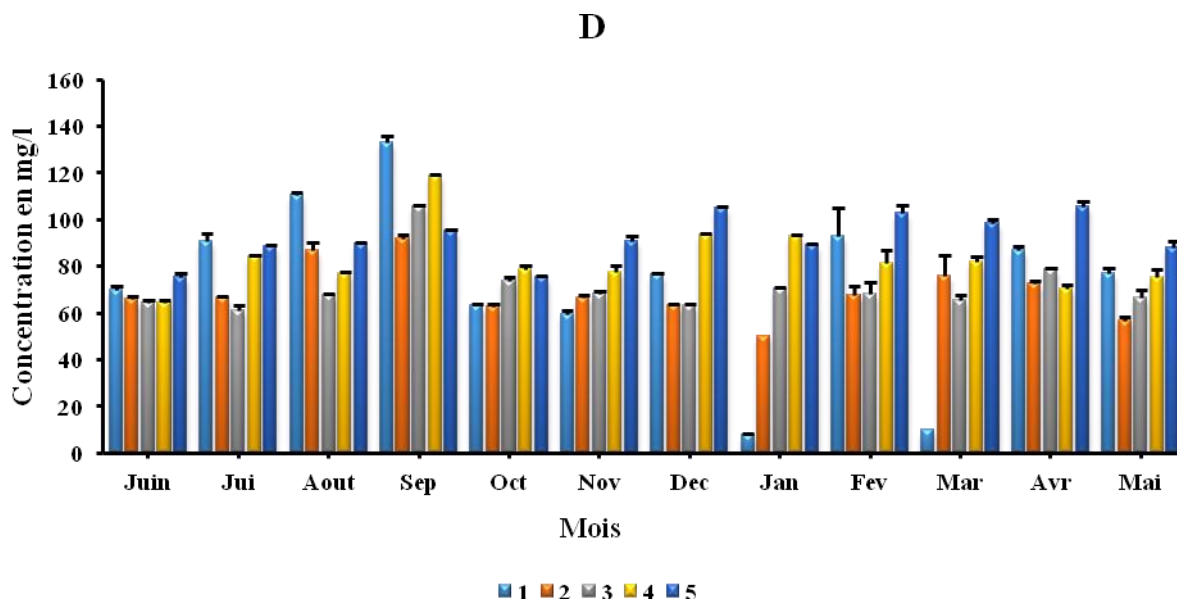
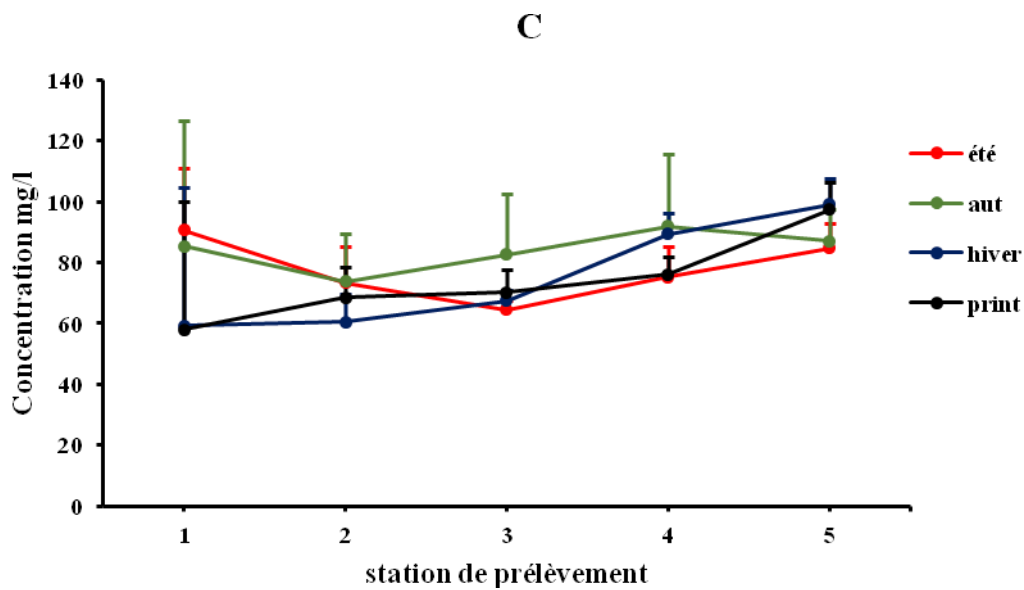
Les résultats enregistrés montrent des concentrations trimestrielles proches les unes des autres et qui oscillent entre  $57.98 \pm 41.93$  mg/l, obtenue au printemps au niveau de la station 1 et  $99.13 \pm 8.59$  mg/l enregistrée en hiver au niveau de la station 5 (fig. 28 C). Cette valeur maximale obtenue au niveau de la station 5 à la saison pluviale est probablement due au lessivage du bassin de l'Oued Biata riche en dolomites (Etebaai *et al.*, 2012).

Ainsi, les concentrations mensuelles (fig. 28 D) montrent des concentrations qui dépassent aussi la norme FAO fixée à 5 mg/l pour les eaux destinées à l'irrigation.

Selon Nouayti *et al.*, (2015) la source de magnésium semble être liée au contact des eaux avec les terrains riches en calcaire et magnésite, suites au lessivage du sulfate de magnésium très soluble dans l'eau épandu sur le sol (Chaib et Samraoui, 2011).



**Figure 27.** Variation spatio-temporelle des ions calcium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles et mensuelles **A** et **B** respectivement. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type ( $n=3$ ).



**Figure 28.** Variation spatio-temporelle des ions Magnésium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles et mensuelles **C** et **D** respectivement.

Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

Le sodium est l'un des constituants majeurs de l'écorce terrestre. Il existe dans la totalité des eaux associé avec le chlorure ou le sulfate d'origine de la dissolution des formations salifères (Ghazali et Zaid, 2013).

Les résultats des cations des 5 stations de prélèvement sont principalement dominés par le sodium (Na).

A l'exception des prélèvements printaniers de la station 1 où la concentration est de  $573.33 \pm 283.07$  mg/l (fig. 29 A) due à une augmentation importante des teneurs des mois de février et mars (fig. 29 B), toutes les autres valeurs trimestrielles enregistrées au niveau des stations de prélèvement varient entre  $230 \pm 18.02$  mg/l obtenue au printemps au niveau de la station 2 et  $348.33 \pm 296.77$  mg/l obtenue en hiver au niveau de la station 1 (fig. 29 A). Ces valeurs dépassent largement la norme FAO fixée à 40 mg/l pour les eaux superficielles destinées à l'irrigation.

Comparé aux autres cations, le sodium est le plus élevé dans les eaux de l'Oued K'sob, ceci est expliqué par la forte solubilité de cet élément puisque c'est l'élément unique qui forme avec les chlorures le NaCl et avec les sulfates le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce dernier est largement utilisé dans les détergents (Chaib et Samraoui, 2011).

Les résultats montrent une corrélation positive et significative entre le Na/SO<sub>4</sub> ( $r=0.49$ ) Na/chlorure ( $r=0.57$ ) et entre Na/Ca ( $r=0.57$ ) ce qui indique leur origine commune. En effet, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ghazali et Zaid, (2013) qui affirment que la teneur en ions sodium des eaux naturelles est essentiellement associée à celle des chlorures, ils attribuent ceci à la nature des terrains traversés riches en formations salifères.

L'industrie agroalimentaire dans la zone industrielle de B.B.A. représentée par l'unité de production des pâtes alimentaires et les biscuiteries utilisent beaucoup de sodium dans les procédés de fabrications (Goula *et al.*, 2007).

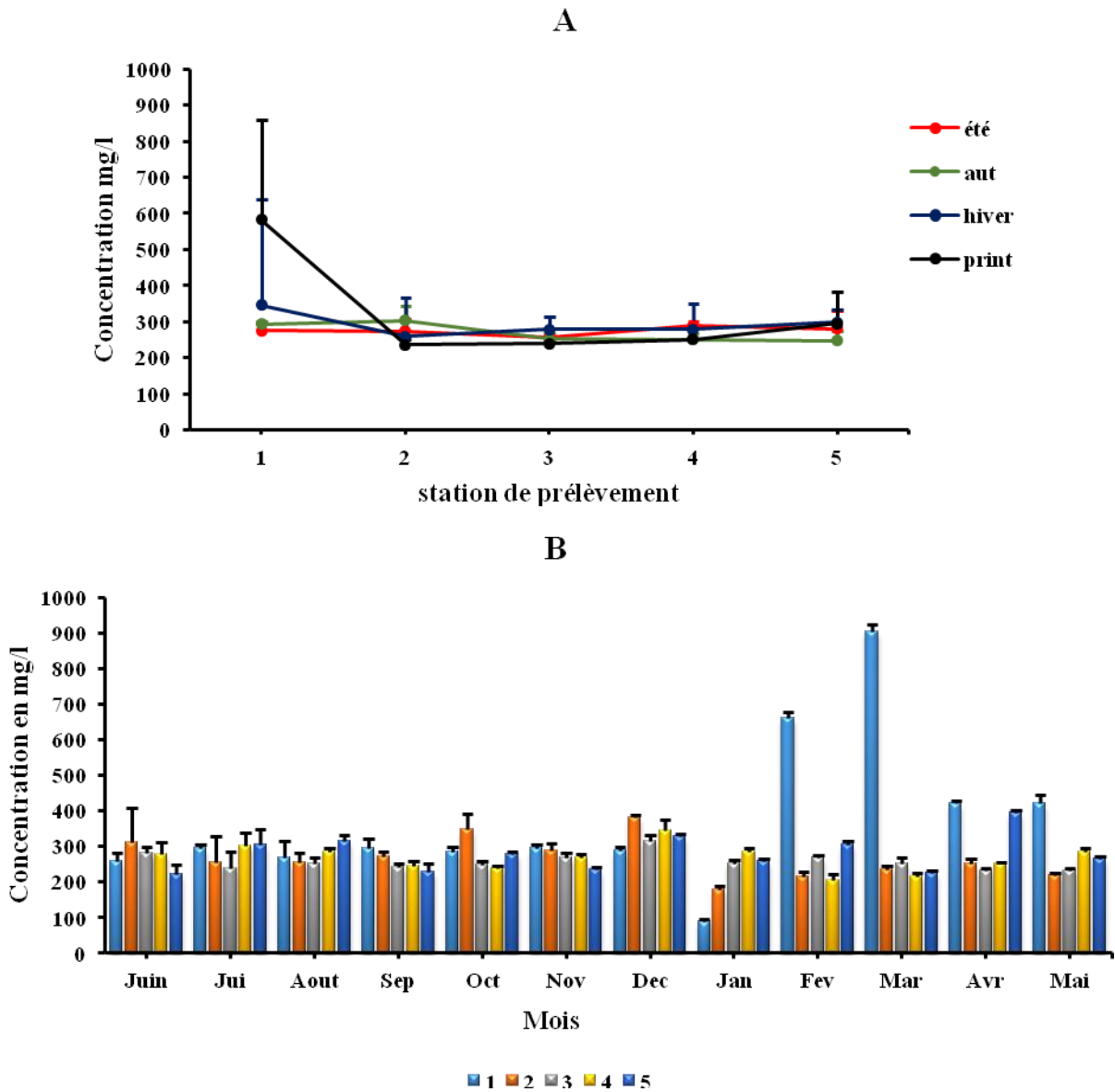
Les ions sodium peuvent être liés aussi aux rejets humains, en particulier les sels de tables, les urines et certains produits d'entretien (Matini *et al.*, 2009).

Le potassium est généralement l'élément majeur le moins abondant dans les eaux après le sodium, le calcium et le magnésium (Nouayti *et al.*, 2015).

En effet, une évolution saisonnière est marquée où les valeurs maximales sont enregistrées en hiver et varient entre  $20.88 \pm 11.72$  mg/l au niveau de la première station et  $32.77 \pm 9.76$  mg/l au niveau de la troisième station suivi par l'été et le printemps où les valeurs sont de  $12.44 \pm 7.31$  mg/l (S1) à  $21.77 \pm 14.51$  mg/l (S3) et de  $15 \pm 5$  mg/l (S5) à  $22.33 \pm 15.04$  mg/l (S1) respectivement. Les fortes teneurs obtenues en hiver sont liées au lessivage des sols par les eaux de pluie.

Les valeurs minimales sont obtenues en automne et varient de  $8.88 \pm 5.35$  mg/l au niveau de la première station à  $15.77 \pm 1.34$  mg/l au niveau de la troisième station (fig. 30 A). Ces valeurs restent plus élevées que la norme FAO fixée à 2 mg/l pour les eaux destinées à l'irrigation.



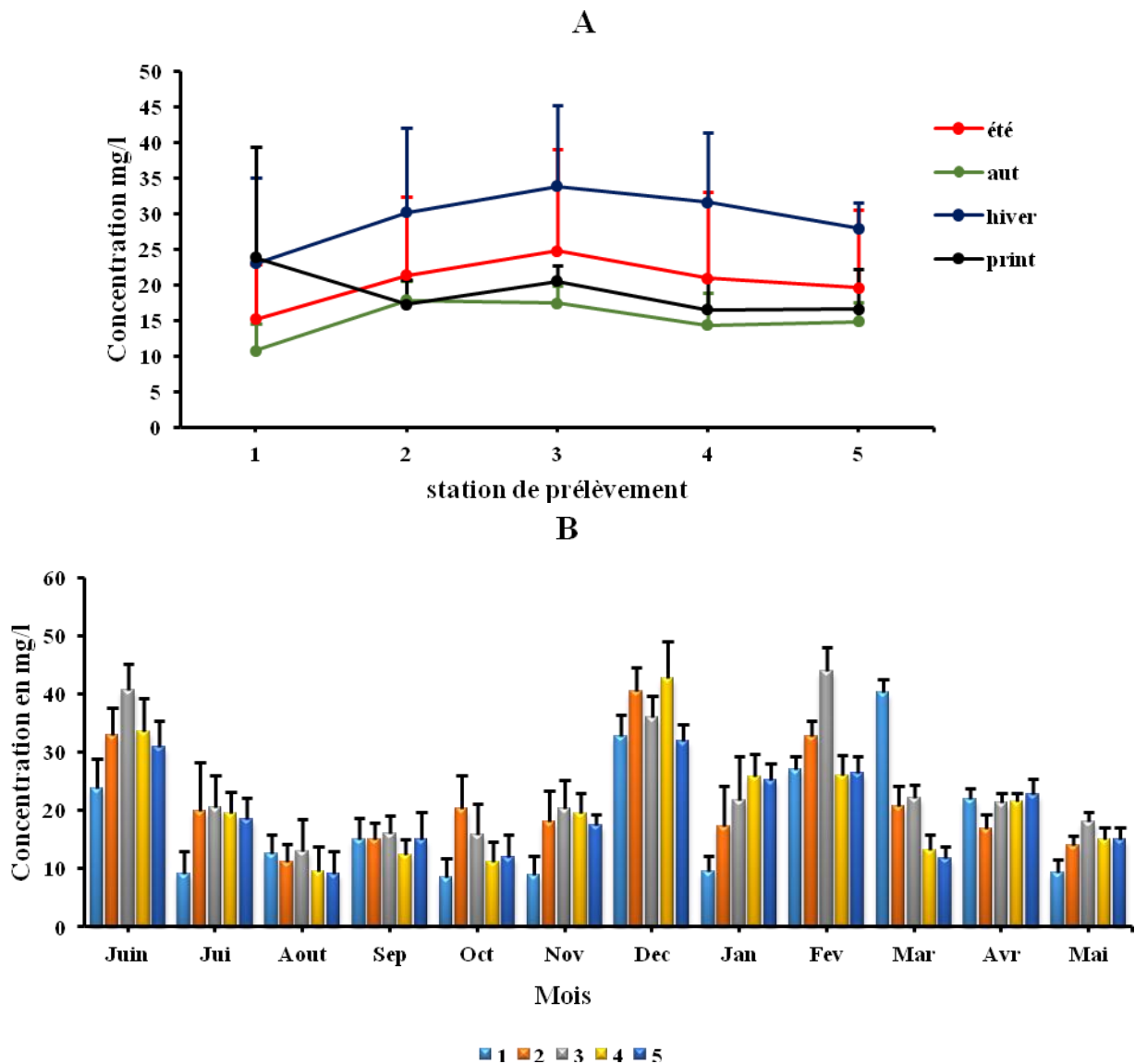


**Figure 29.** Variation spatio-temporelle des ions sodium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles (A) et en concentrations moyennes mensuelles (B).

Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type ( $n=3$ ).

Mensuellement, la concentration en potassium la plus élevée et de  $44 \pm 3.94$  mg/l a été enregistrée au mois de février au niveau de la troisième station (fig. 30 B).

D'après Nouayti *et al.*, (2015), les faibles valeurs du potassium dans les eaux sont liées au fait que le K est un élément fortement retenu au niveau du sol et les concentrations importantes enregistrées de potassium issu principalement de la dissolution des engrais chimiques (NPK) utilisés dans l'agriculture pratiquée aux alentours de l'oued.



**Figure 30.** Variation spatio-temporelle des ions potassium dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en concentrations moyennes trimestrielles (A) et en concentrations moyennes mensuelles (B). Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

### 3. 7. Matière organique

Selon Brahim et Chafi (2014), cette forme de pollution constitue la fraction la plus importante. En effet, elle résulte de l'introduction de substances organiques provenant de diverses activités : industrielles (hydrocarbures), agricoles (engrais azotés et phosphatés) et domestiques (phosphates, matières fermentescibles).

La pollution organique de l'eau provenant des eaux domestiques et des industries agroalimentaires provoque une surconsommation d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique et peut entraîner par conséquent la mort de la vie aquatique (Brahimi et Chafi 2014).

Les teneurs en matière organique de l'eau de l'Oued K'sob en été, automne, hiver et printemps sont statistiquement non significatives mais présentent toujours un ordre temporel : automne<sup>a</sup> > été<sup>a</sup> > hiver<sup>ab</sup> > printemps<sup>b</sup> et spatial de 1<sup>a</sup> > 2<sup>a</sup> > 3<sup>a</sup> > 4<sup>a</sup> > 5<sup>a</sup>.

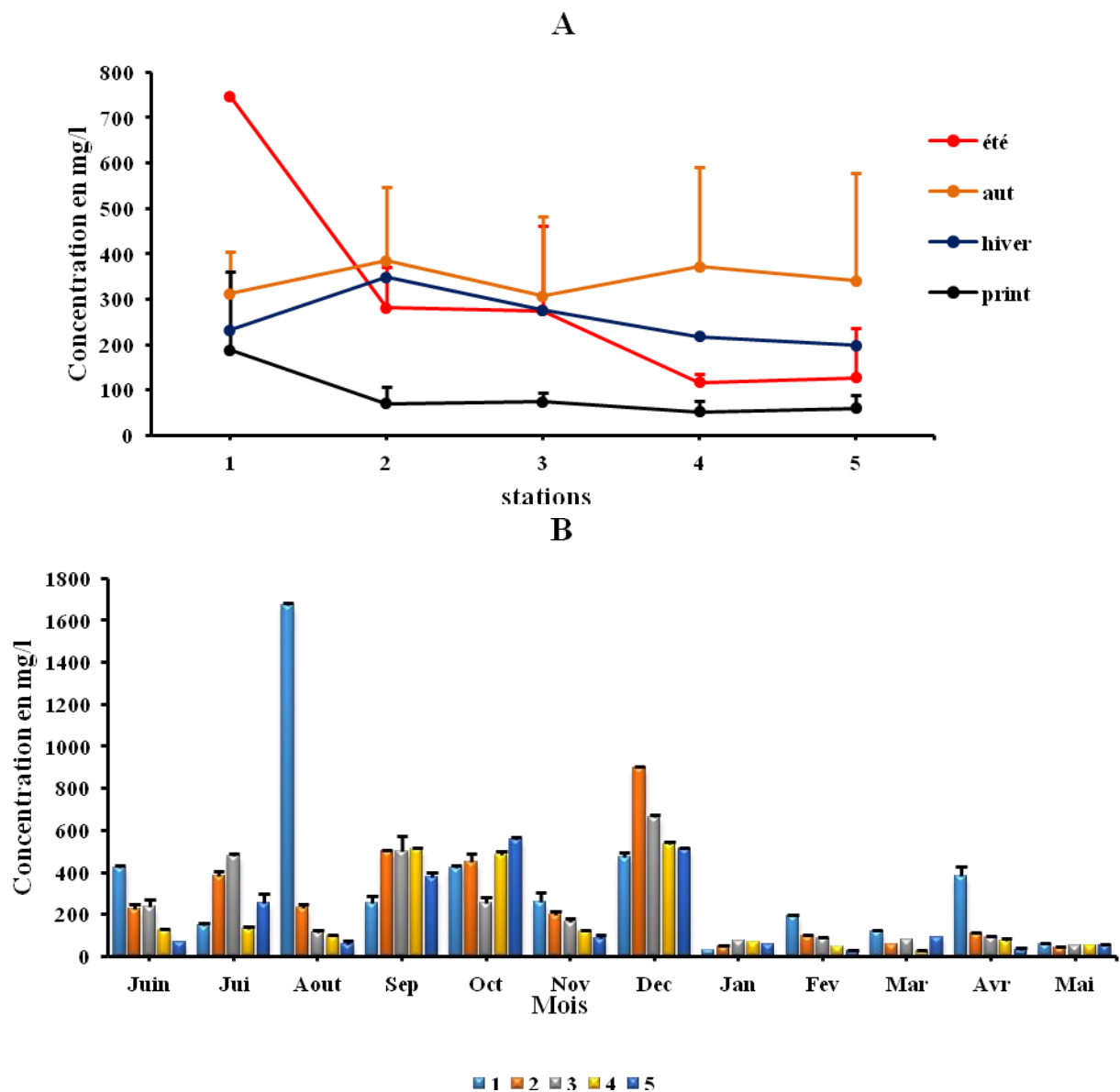
Ces teneurs fluctuent entre  $117.5 \pm 17.5$  mg/l (S4) et  $747.5 \pm 810.86$  mg/l (S1) en période d'été,  $306.66 \pm 175.14$  mg/l (S3) et  $384.16 \pm 161.63$  mg/l (S2) en automne,  $198.55 \pm 270.20$  mg/l (S5) et  $348.2 \pm 478.44$  mg/l (S2) en hiver et entre  $52 \pm 24.75$  mg/l (S4) et  $187.66 \pm 171.8$  mg/l (S1) en période de printemps (fig. 31 A).

Mensuellement, les teneurs extrêmes de la matière organique sont de  $1670 \pm 14.14$  et  $900 \pm 7,07$  mg/l enregistrées en aout et décembre au niveau de la première et la deuxième station respectivement (fig. 31 B). Ces résultats sont expliqués par l'exposition directe de ces deux stations aux influences des eaux industrielles et domestiques qui représentent la source majeure de la pollution organique.

Toutes les concentrations mesurées des matières oxydables dépassent largement la valeur limite signalée par la grille de qualité des eaux de surface estimée à 5mg/l, ce qui nous permet de classer les eaux de Oued K'sob de mauvaise qualité (Reggam *et al.*, 2015). D'une manière générale, les taux les plus élevés enregistrés durant la période d'été, automne et hiver dans la première station sont d'une part la conséquence directe des rejets des eaux usées domestiques, agglomération limitrophe de l'oued et aux réseaux de collecte des effluents industriels et d'autre part au lessivage des sols et aux travaux agricoles (Gergazi *et al.*, 2014).

Les faibles teneurs en matière organique au niveau de la cinquième station en été et au printemps (fig. 31 A) sont probablement dues aux phénomènes de biodégradation des substances organiques suite aux conditions d'oxygénation qui permettent une décomposition parfaite de la charge organique. Ceci indique que l'Oued K'sob présente des systèmes naturels d'autoépuration confirmé par l'ordre spatial obtenu et par une corrélation significative positive entre la MO/NO<sub>3</sub> ( $r=0,76$ ) et négative entre MO/NO<sub>2</sub> ( $r= -0,56$ ) (tab. 9), où l'augmentation du taux d'oxygène dissous est proportionnelle à la dégradation de la matière organique azotée (Makhoukh *et al.*, 2011 ; Brahim et Chafi, 2014).

Selon Liu *et al.*, (1997), la pollution organique est la plus répandue, elle est engendrée par le déversement des eaux usées domestiques ou des eaux résiduaires provenant des industries textiles, papeteries, agroalimentaires et abattoirs.



**Figure 31.** Concentrations de la matière organique au niveau des différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en en **A** : concentrations moyennes trimestrielles. **B** : concentrations moyennes mensuelles. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

### 3. 8. Demande chimique en oxygène

Les concentrations les plus élevées en DCO enregistrées respectivement en été et en automne (périodes chaudes) varient entre  $198.83 \pm 178.42$  mg/l (S5) et  $1644.16 \pm 1718.17$  mg/l (S1) ; et entre  $630.56 \pm 359.43$  mg/l (S5) et  $926.96 \pm 254.54$  mg/l au niveau de la station 1 (fig. 32 A).

Les valeurs maximales saisonnières obtenues sont liées à une augmentation importante de la DCO au mois d'aout et octobre où les concentrations enregistrées sont de  $3608 \pm 124.45$  et  $1214.5 \pm 24.74$  mg/l respectivement (fig. 32 B). Ces teneurs élevées obtenues sont expliquées par l'augmentation de la température qui facilite la décomposition de la matière oxydable et augmente aussi l'activité bactérienne ce qui permet ainsi la décomposition de la matière biodégradable (Ben garali *et al.*, 2008).

A l'exception de la première station qui montre au printemps une concentration maximale de  $954.76 \pm 712.19$  mg/l, les teneurs observées dans les autres stations sont nettement plus faibles (fig. 32 A).

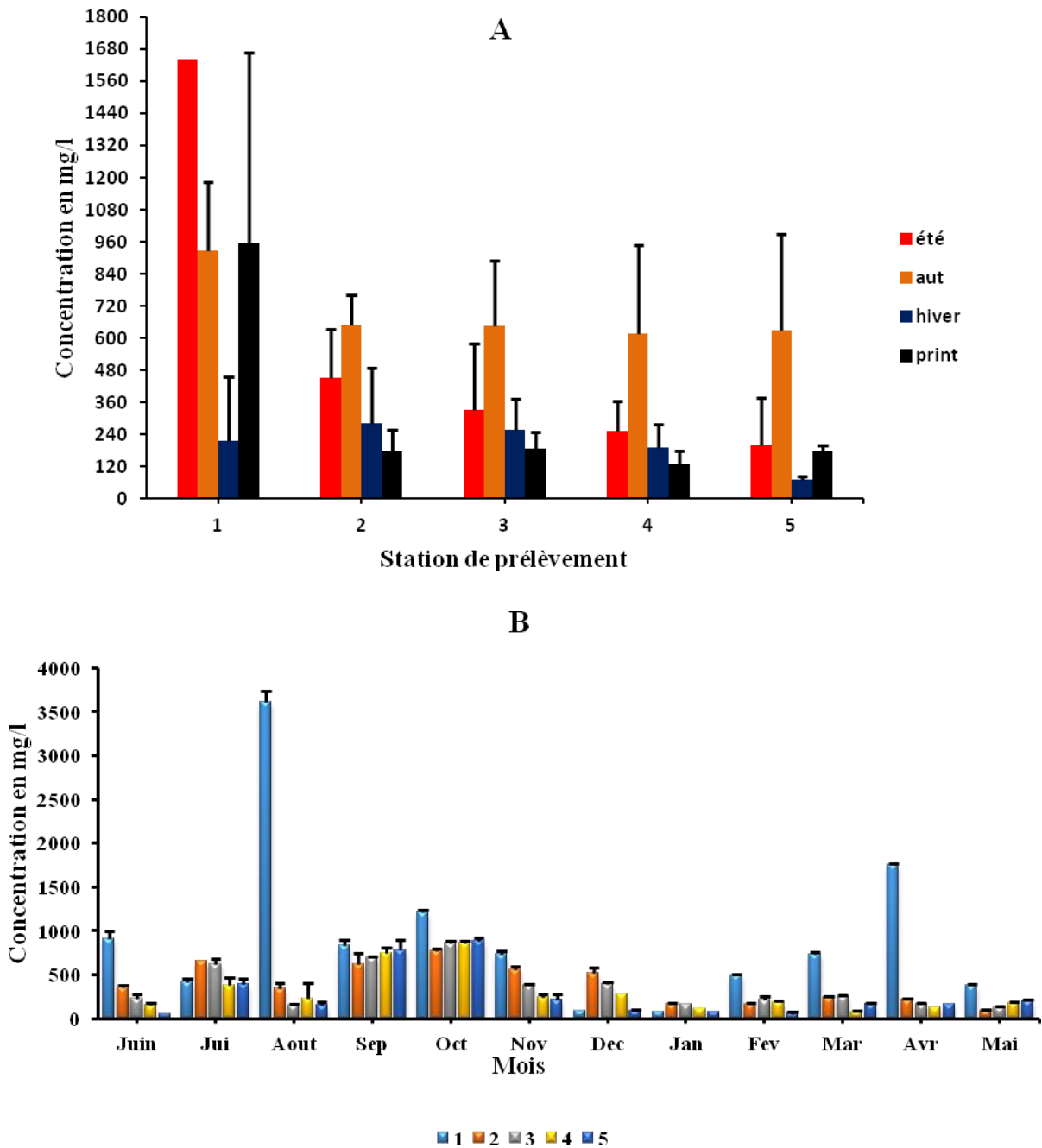
Les valeurs les plus faibles sont obtenues en hiver et au printemps où les concentrations enregistrées varient de  $71.76 \pm 13.50$  mg/l (S5) à  $217.1 \pm 238.97$  mg/l (S1) et de  $129.06 \pm 48.46$  mg/l (S4) à  $184.73 \pm 63.48$  mg/l (S3) respectivement (fig. 32 A). Ces faibles concentrations enregistrées en période froide sont expliquées par les basses températures qui empêchent la décomposition de la matière oxydable et qui inhibe l'activité bactérienne et par conséquent, inhibe la décomposition de la matière organique biodégradable (Nisbet et Verneaux, 1970).

Les différences des variances observées entre les concentrations en DCO de quatre saisons des cinq stations de prélèvement sont statistiquement significatives ( $p < 0.05$ ) dans l'ordre suivant : aut<sup>a</sup> > été<sup>ab</sup> > print<sup>bc</sup> > hiver<sup>c</sup> et  $1^a > 2^b > 3^b > 4^b > 5^b$ . Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au niveau des deux premières stations soumises aux influences directes des eaux industrielles et domestiques. Ensuite, la diminution spatiale met en évidence la présence d'un effet auto-épuration de l'oued (Ghazali et Zaid, 2013).

Il en ressort que les concentrations saisonnières sont supérieures à la norme algérienne des eaux de surface destinées à l'irrigation fixée à 90 mg/l selon le journal officiel n° 41 de 15 juillet 2012 et supérieures à la valeur limite des rejets d'effluents liquides industriels fixées à 120 mg/l par le décret n°26 de 23 avril 2006.

La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables chimiquement contenues dans l'eau. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également de la matière minérale oxydable (sulfures, nitrites, chlorures et le calcium), ce qui est confirmé dans le tableau 9 par des corrélations positives et significatives ( $p < 0.05$ ) entre DCO/MO ( $r=0,80$ ), DCO/SO<sub>4</sub> ( $r=0,54$ ), DCO/NO<sub>3</sub> ( $r=0,57$ ), DCO/Cl ( $r=0,48$ ) et entre DCO/Ca<sup>2+</sup> ( $r=0,76$ ).

L'augmentation fulminante de la DCO en été au niveau de la première station et en automne au niveau de toutes les stations pourrait être expliquée par le lessivage des résidus industriels et urbains. Ces résidus sont riches en différents éléments inorganiques et une quantité considérable en substances oxydables, conséquence d'une décantation de la matière organique. Ces valeurs diminuent à partir de la deuxième station et en hiver dans toutes les stations à cause du phénomène de dilution, probablement due à l'importante incursion des eaux traitées de la station d'épuration et par le paramètre pluviométrique en hiver (Hazourli *et al.*, 2007 ; Mouni *et al.*, 2009).



**Figure 32.** Variation spatio-temporelle de la demande chimique en oxygène (DCO) dans les différentes stations de prélèvement de Oued K'sob. Les résultats sont exprimés en **A** : concentrations moyennes trimestrielles, **B** : concentrations moyennes mensuelles. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart type (n=3).

### 3. 9. Corrélations linéaires

L'étude des corrélations linéaires bi-variées entre les paramètres étudiés renseigne sur la force des associations éventuelles entre eux. La matrice de corrélation des paramètres mesurés est consignée dans le tableau 10.

Nous avons noté une forte association positive et hautement significative entre les ions sulfates et les ions calcium ( $r= 0.85$ ,  $p<0.01$ ) et une corrélation significative ( $r= 0.49$ ,  $r= 0.54$ ,  $p<0.05$ ) avec les ions sodium et avec la DCO respectivement.

Les ions nitrates sont aussi très significativement corrélés avec la matière organique et la DCO ( $r= 0.76$  et  $0.57$ ,  $p<0.01$  respectivement), par contre les ions nitrites sont négativement corrélés avec la matière organique d'une manière significative ( $r=-0.56$ ,  $p<0.05$ ).

Une corrélation hautement significative est retrouvée entre les ions ammonium et les ions phosphates ( $r= 0.7$ ,  $p<0.01$ ) et entre les mêmes ions avec les ions bicarbonates ( $r=0.76$ ,  $p<0.05$ ). Les résultats obtenus indiquent aussi que les ions chlorures et les ions calciums sont fortement corrélés avec les ions chlorures et les ions sodium ( $r=0.57$ ,  $r=0.57$ ,  $p<0.05$  respectivement) et avec la DCO ( $r=0.48$ ,  $p<0.05$ ,  $r=0.76$ ,  $p<0.05$  respectivement).

Enfin, la plus forte association positive et hautement significative est constatée entre la matière organique et la demande chimique en oxygène ( $r=0.80$  et  $p<0.05$ ).

**Tableau 10 :** Matrice de corrélation des différent paramètres physico-chimique étudiés au niveau de Oued K'sob

	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	pH	HCO <sub>3</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K	MO	DCO
SO <sub>4</sub>	1,00													
NO <sub>3</sub>	0,29	1,00												
NO <sub>2</sub>	-0,2	-0,31	1,00											
NH <sub>4</sub>	-0,2	-0,25	-0,20	1,00										
PO <sub>4</sub>	-0,02	0,12	-0,37	<b>0,70</b>	1,00									
pH	0,01	-0,27	-0,22	-0,22	-0,18	1,00								
HCO <sub>3</sub>	0,02	-0,22	0,15	<b>0,76</b>	0,38	-0,36	1,00							
Cl	0,22	0,11	-0,38	-0,32	-0,27	0,32	-0,25	1,00						
Ca	<b>0,85</b>	0,35	-0,26	-0,22	-0,23	-0,09	0,11	0,35	1,00					
Mg	0,24	0,20	0,07	-0,13	0,14	-0,42	-0,08	-0,03	0,18	1,00				
Na	<b>0,49</b>	-0,23	-0,26	-0,16	-0,37	<b>0,66</b>	-0,01	<b>0,57</b>	<b>0,57</b>	-0,32	1,00			
K	-0,38	-0,25	-0,13	-0,05	-0,13	<b>0,60</b>	-0,31	-0,28	-0,34	-0,32	0,14	1,00		
MO	0,34	<b>0,76</b>	<b>-0,56</b>	-0,09	0,22	-0,29	-0,06	0,21	<b>0,53</b>	0,15	-0,04	-0,19	1,00	
DCO	<b>0,54</b>	<b>0,57</b>	-0,40	-0,14	0,02	-0,25	0,16	<b>0,48</b>	<b>0,76</b>	0,12	0,29	-0,49	<b>0,80</b>	1,00

Les chiffres en gras indiquent des corrélations significatives ( $p<0.05$ ).

## Partie 2

### 1. Test d'accumulation de *Phragmites australis in vivo*

L'effet accumulateur du roseau a été investigué sur des jeunes tiges. La contamination métallique induite par le zinc, le fer, le cuivre et le plomb sous formes de  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$  et  $Pb(NO_3)_2$ , lesquelles sont induites par irrigation des solutions de 100, 200 et 500 mg/l. Après 30 jours, les concentrations des éléments traces des différentes parties récupérées sont déterminées par ICP-MS.

L'analyse des corrélations entre le contenu des éléments traces dans les différentes parties et les concentrations d'irrigation montre une relation linéaire significative ( $p \leq 0,05$ ) où les concentrations des métaux sont proportionnelles aux concentrations initiales (le contenu des éléments augmente avec l'augmentation de la concentration initiale).

Les résultats d'accumulation des éléments traces dans les feuilles et les tiges de la plante montrent une légère variation avec les faibles concentrations et présentent une différence non significative. Cependant, avec les concentrations élevées, le contenu accumulé des métaux montre une augmentation significative, contrairement aux racines qui présentent une augmentation hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) que ce soit avec les faibles ou fortes concentrations.

Les plantes du groupe non traité qui ont reçu de l'eau distillée seulement ont révélé des concentrations de zinc de  $138.43 \pm 2.06$ ,  $65.70 \pm 1.51$  et  $236.92 \pm 2.71$  mg/kg respectivement dans les feuilles, tiges et racines (fig. 33 A).

Les jeunes tiges irriguées avec 500 mg/l de  $ZnCl_2$ , ont donné des concentrations nettement supérieures à celles obtenues avec le témoin et les autres concentrations (100 et 200 mg/l) avec une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ). En effet, les concentrations obtenues avec les feuilles, tiges et racines de ce groupe récupéré 30 jours après l'irrigation sont respectivement de :  $187.23 \pm 0.71$  mg/kg,  $89.58 \pm 2.57$  et  $456.89 \pm 4.20$  mg/kg (fig. 33 A).

Le groupe traité avec 500 mg/l de fer sous forme de  $FeCl_3$  a engendré des concentrations accumulées dans les feuilles, tiges et racines proportionnelles avec des concentrations et clairement supérieures à celles obtenues avec le témoin ( $136.49 \pm 4.69$ ,  $216.97 \pm 5.46$  et  $523.3 \pm 50.65$  mg/kg respectivement) dont l'ordre est racine, feuille et tige  $739.53 \pm 4.78$ ,  $311.22 \pm 6.98$  et  $248.02 \pm 4.37$  mg/kg respectivement (fig. 33 B).

Le traitement avec la concentration de 500 mg/l de sulfate de cuivre ( $CuSO_4$ ) induit une nette accumulation du cuivre dans les différentes parties de la plante par rapport aux témoins. Les feuilles, tiges et racines traitées ont donné des concentrations de  $92.32 \pm 1.70$ ,  $52.97 \pm 3.32$  et  $323.87 \pm 2.18$  mg/kg par rapport aux témoins :  $11.99 \pm 0.78$ ,  $5.11 \pm 0.98$  et  $50.56 \pm 0.61$  mg/kg respectivement (fig. 34 C).



Les plantes traitées par le nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  ont présenté une activité accumulatrice proportionnelle avec la dose d'irrigation de l'ordre de racine, tige et faiblement avec les feuilles. Ces dernières à une concentration de 500 mg/l ont accumulé  $2.57 \pm 0.49$  mg/kg par rapport au témoin ( $0.24 \pm 0.01$  mg/kg). Les racines de même groupe ont donné un très bon effet avec une concentration d'accumulation atteignant  $57.34 \pm 2.42$  mg/kg par rapport au témoin ( $3.16 \pm 0.18$  mg/kg) suivie par les tiges avec  $25.92 \pm 0.22$  mg/kg comparativement au groupe témoin ( $0.17 \pm 0.02$  mg/kg) (fig. 34 D).

L'analyse des variances combinée des différentes concentrations accumulées par rapport aux différentes parties de la plante et aux concentrations d'irrigation initiales pour chaque métal séparément a révélé une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ). Cette différence est obtenue entre les concentrations d'irrigation de tous les métaux qui est de l'ordre  $500 > 200 > 100$  et une différence hautement significative aussi ( $p \leq 0,01$ ) entre les différentes parties de la plante de l'ordre  $R^a > F^b > T^c$  pour le zinc et le cuivre,  $R^a > T^b > F^b$  pour le fer et  $R^a > T^b > F^c$  pour le plomb.

Une deuxième analyse des variances des différentes concentrations accumulées par rapport aux différents métaux est effectuée et les résultats obtenus ont montré une différence hautement significative ( $p \leq 0,001$ ) entre les concentrations des métaux de l'ordre  $Fe^a > Zn^b > Cu^c > Pb^c$ .

Le facteur de bioconcentration (BCF) renseigne sur la capacité d'une plante à absorber un métal à partir d'un substrat et à l'accumuler dans ses racines (Bonanno, 2012). Les BCFs des éléments de Fe, Cu et Pb à un traitement de 100 et 200 mg/l sont  $\leq 1$ , ce qui indique une faible accumulation (concentration) de ces éléments dans les racines. Ces BCFs restent aussi plus faibles que ceux obtenus avec le Zn qui sont supérieurs à 2 et qui indique une très bonne capacité accumulatrice (fig. 35 A).

A forte concentration (500 mg/l), les résultats obtenus avec les quatre éléments étudiés (Zn, Cu, Fe et Pb) ont montré des BCFs supérieurs à 1 qui sont de : 3.93, 2.34, 1.24 et 1.21 (fig. 35 A).

Selon Bonanno, (2012) ; Korzeniowska et Stanislawska, (2015), on caractérise aussi la phyto-extraction par le facteur de bioaccumulation (BF) défini comme étant le rapport de la concentration en métal dans la biomasse aérienne à la concentration en métal dans le sol (fig. 35 B) et par le facteur de translocation (FT) qui est utilisé pour évaluer les capacités de phyto-extraction des plantes, plus particulièrement leur capacité à transporter les métaux des racines vers les feuilles (fig. 35 C) et les tiges (fig. 35 D).

A l'exception de l'accumulation et de la translocation du Zn au niveau de la feuille qui dépasse 1 mg/kg (fig. 35 B, C), tous les BFs et FTs obtenus sont toujours  $\leq 1$  (fig. 35 B, C et D) pour les différents éléments, ce qui est en accord avec plusieurs études mentionnant que les concentrations des ETMs dans les parties souterraines sont généralement plus élevées que celles au

niveau des organes aériens (Grisey *et al.*, 2011; Klink *et al.*, 2012). L'ordre général d'accumulation des ETMs décroît : racines > rhizomes > feuilles > tiges confirmant certains travaux entre autres ceux de Klink *et al.*, (2012).

Selon Alkorta *et al.*, (2004) les FTs supérieurs à 1 caractérisent généralement les plantes hyper-accumulatrices, ce qui nous permet de classer le roseau comme une plante hyper-accumulatrice de zinc. Cela signifie que les métaux sont stockés préférentiellement dans les parties aériennes notamment dans les feuilles plutôt que dans les racines, alors que les plantes seulement accumulatrices stockent surtout les métaux dans leurs racines. Enfin, d'après d'autres travaux, une plante hyper-accumulatrice ne l'est généralement que pour un seul élément métallique ce qui est en accord avec nos résultats (Doumett *et al.*, 2008).

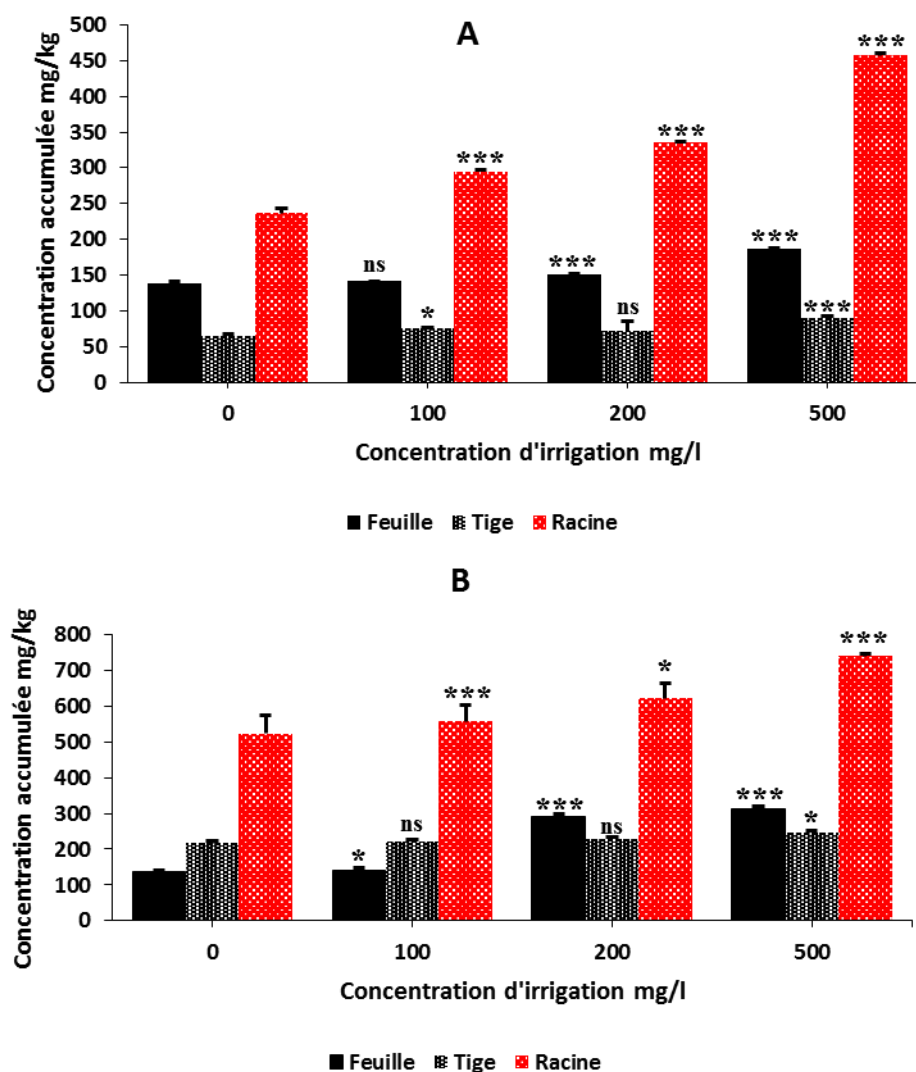
Ce test est utilisé pour évaluer le pouvoir accumulateur de la plante *in vivo*. En effet, les travaux de Giudice et Bonanno, 2010 ont confirmé que les parties souterraines (racines et rhizomes) de la plante *Phragmites australis* sont les principales zones d'accumulation des métaux suivis par les feuilles et les tiges, ce qui permet de considérer cette espèce comme une alternative prometteuse de la bio-remédiation (Ben Salem *et al.*, 2014).

Une étude effectuée par Tiglyene *et al.*, 2005 a montré qu'après le passage des effluents de tannerie à travers des colonnes plantées de *Phragmites australis* en écoulement vertical (88 % du sable), une élimination de 99 % en Cr total et un abattement de 74 % en DCO totale sont obtenus.

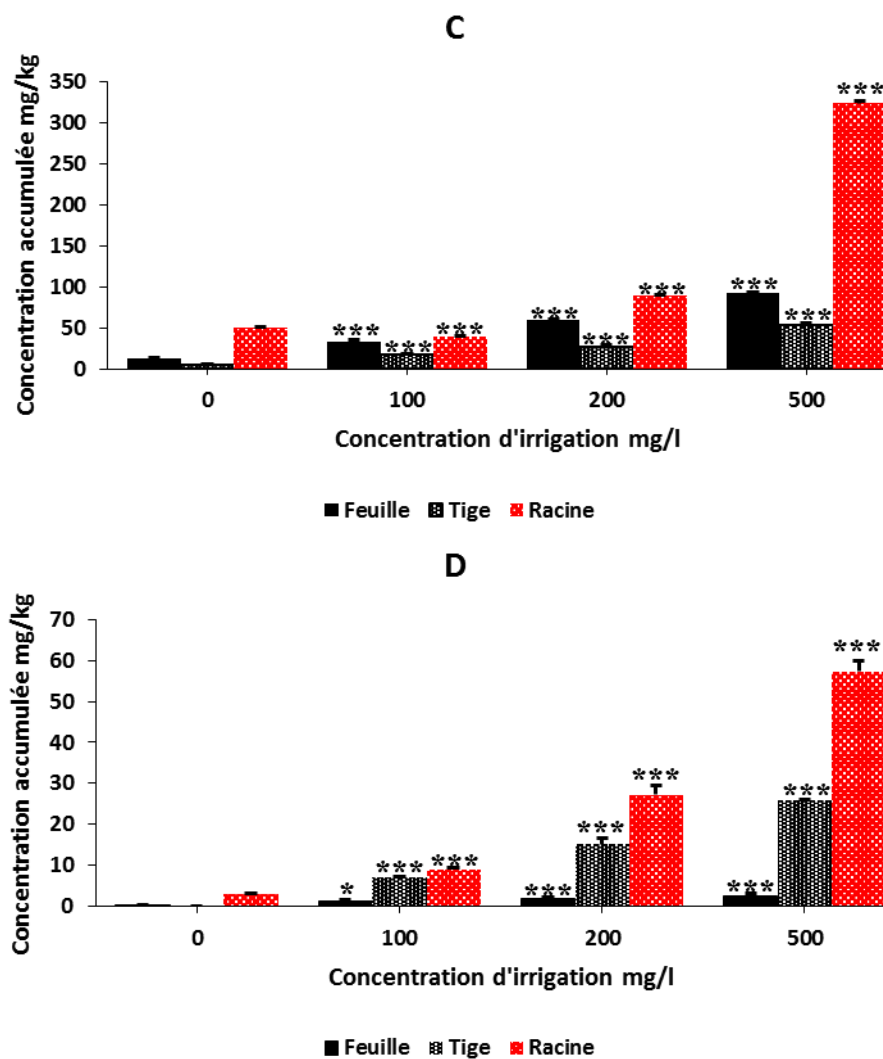
Les macrophytes jouent un rôle-clé dans le fonctionnement des stations de traitement utilisant les plantes aquatiques (*Phragmites australis*, *Typha latifolia*, *Cyperus exaltatus*). Dans ces systèmes de traitement, plusieurs processus sont responsables de l'élimination des métaux, ils incluent un ensemble de réactions physicochimiques, biologiques et microbiologiques qui se déroulent dans les sites aérobies et anaérobies des zones humides (Eger, 1994 ; Tiglyene *et al.*, 2008). Ces éléments métalliques sont retenus dans ces systèmes par absorption dans les plantes, les micro-organismes de la rhizosphère, par immobilisation au niveau du sol via des mécanismes telles que l'adsorption au niveau des sites d'échange, fixation à la matière organique, incorporation dans la structure du sol et précipitation sous forme de composés insolubles (Tiglyene *et al.*, 2008).

Les travaux de Kleche *et al.*, (2013) sont en accord avec nos résultats. En effet, il a été rapporté que les plantes macrophytes tels que le roseau sont capables d'accumuler significativement des concentrations importantes de métaux lourds comme le zinc, le fer et le plomb et de les transférer et stocker ensuite dans les parties aériennes au niveau des vacuoles cellulaires sous forme de complexes avec des acides organiques tels que le citrate, acétate, oxalate et fumarate. La flore bactérienne présente dans les sols possède la capacité de transformer les métaux lourds de la rhizosphère en bio-disponible et soluble forme via l'action des siderophores, acides organiques, bio-surfactants, bio-méthylation et le processus de redox (Ullah *et al.*, 2015).

Il a été admis que les acides organiques à faible poids moléculaire originaires de la décomposition de la matière organique des sols, sécrétés par les racines des plantes ou comme des métabolites microbiens jouent un rôle très important dans la solubilité des métaux lourds et leurs absorptions ultérieures par les plantes basée sur le principe de chélation ou complexation entre les acides organiques et les métaux lourds (Ding *et al.*, 2014). Il a été rapporté aussi que la présence des concentrations élevées des acides citrique, oxalique, acétique, malique, fumarique et tartrique conduit à l'augmentation de la solubilité et l'immobilité des métaux lourds, ce qui facilite ensuite leur adsorption par les racines des plantes utilisant des ligands spécifiques pour ces acides organiques (Ding *et al.*, 2014).



**Figure 33.** Accumulation *in vivo* de Zinc et Fer par *Phragmites australis*. Les plantes sont traitées 2 fois pendant 30 jours avec de l'eau distillée (groupe témoin) ou avec  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$  ou  $Pb(NO_3)_2$  (100, 200 et 500 mg/l). **A** : pour le Zinc. **B** : Pour le fer. Les résultats sont exprimés en concentrations récupérées de la feuille, tige et racine. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  Sd (n=3). Groupe traité vs groupe témoin ; ns (non significative ; \* ( $p \leq 0,05$ ) ; \*\*\* ( $p \leq 0,01$ ) (test t de Student).

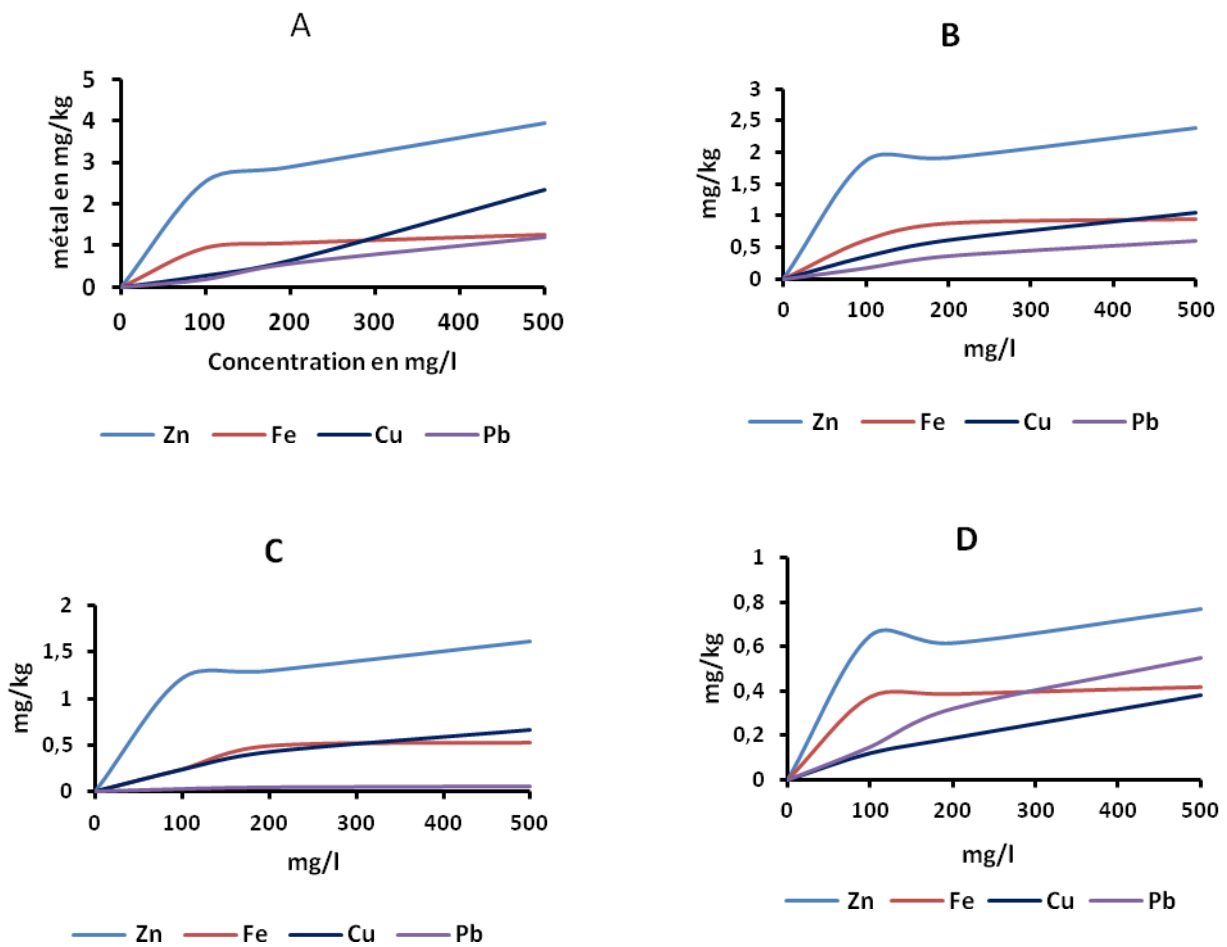


**Figure 34.** Accumulation *in vivo* de Cuivre et Plomb par la plante de *Phragmites australis*. Les plantes sont traitées 2 fois pendant 30 jours avec de l'eau distillée (groupe témoin) ou avec  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$  ou  $Pb(NO_3)_2$  (100, 200 et 500 mg/l). **C** : Le cuivre **D** : Le plomb.

Les résultats sont exprimés en concentrations récupérées de la feuille, tige et racine.

Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  Sd (n=3).

Groupe traité vs groupe témoin ; ns (non significative) ; \* ( $p \leq 0,05$ ) ; \*\*\* ( $p \leq 0,01$ ) (test t de Student).



**Figure 35.** Les valeurs des différents facteurs. **A.** Bio concentration (BCF), **B.** Bioaccumulation (BF) et de translocation (TF) au niveau des feuilles (**C**) et au niveau des tiges (**D**) de *Phragmites australis* envers le zinc, le fer, le cuivre et le plomb.

## Partie 3

### 1. Activité de chélation des métaux

Cette activité est étudiée notamment pour le fer, le zinc et le cuivre.

#### 1.1. Chélation du fer

L'activité de chélation du fer des extraits cités auparavant de *Phragmites australis* est mesurée par le test du ferrozine qui détermine la complexation du fer résiduel et la formation d'un chromophore rouge (Fe(II)-Ferrozine) ayant un maximum d'absorption à 562nm. L'activité d'un chélateur est définie par sa capacité de diminuer l'absorbance à 562nm (inversement proportionnelle) qui est due à la réduction du complexe Fe(II)-Ferrozine.

Les différents volumes utilisés de l'extrait chloroformique, d'acétate d'éthyle et méthanolique des feuilles, tiges et racines du roseau (25 à 175 $\mu$ l) pris à partir d'une solution mère avec une concentration de 1mg/ml ont provoqué une faible inhibition de la complexation. Les résultats obtenus montrent une très faible activité de chélation en fonction de la dose, les absorbances obtenues avec les volumes utilisés restent élevées et stables malgré l'augmentation des volumes de l'extrait (fig. 36).

Les résultats obtenus avec les extraits de l'hexane des différentes parties (feuilles, tige et racine) et de l'EDTA (chélateur standard) révèlent une très forte activité de chélation de fer d'une manière hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) par rapport au contrôle positif. En effet, l'utilisation des différents volumes pris à partir d'une solution-mère d'une concentration fixe (1mg/ml) donne une activité de chélation dose dépendante où l'analyse des variances indique une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) entre les différentes concentrations pour la chélation du fer de l'ordre  $6 > 5 > 4 > 3 > 2 > 1$ . Les extraits de l'hexane de la feuille, tige et racine étudiés et de l'EDTA ont donné des pourcentages d'inhibition maximaux d'environ 89%, 86%, 70% et 97% qui représentent des absorbances de  $0,2 \pm 0,01$ ,  $0,24 \pm 0,005$ ,  $0,54 \pm 0,01$  et  $0,046 \pm 0,01$  respectivement par rapport au contrôle négatif ( $p \leq 0,01$ ) considéré comme 100% de la complexation.

Les résultats de l'analyse des variances (ANOVA) ont montré une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) entre les différents traitements (extraits de la plante ou EDTA) pour la chélation de fer de l'ordre EDTA > TH > FH > RH > TM > TC > RM > FC > FM > RC > RAE > FAE > TAE.

Les résultats obtenus sont expliqués par les travaux de Shivhare, 2011 qui ont montré que les principes actifs du roseau sont principalement les acides organiques et les acides gras à courte chaîne aliphatique tels que l'acide propionique, l'acide isobutyrique et l'acide fumarique.

Ces résultats cités précédemment sont en accord aussi avec les résultats qui confirment l'effet scavenger du fer ferreux par les acides gras (Balasubramanian *et al.*, 1989 ; Berber *et al.*, 2013).

Certaines études ont également montré que les acides organiques jouent un rôle très important de séquestration des métaux au niveau des feuilles comme ils jouent un rôle d'un transporteur des métaux dans les vacuoles cellulaires (Callahan *et al.*, 2007).

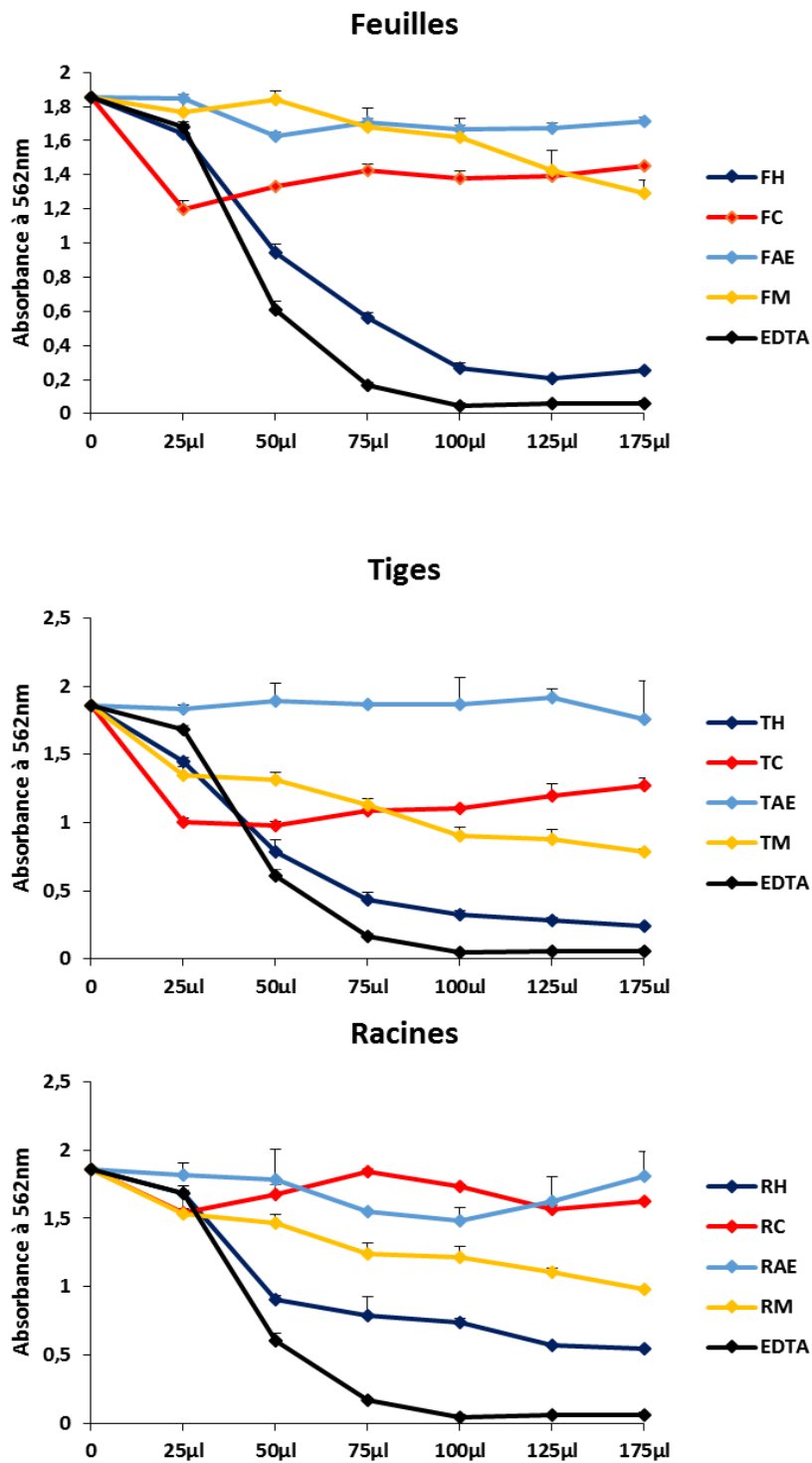
D'autres travaux sont en accord avec nos résultats. En effet, il a été rapporté que l'extrait de l'hexane de l'une des plantes poales accumulatrices *Typha domigensis pers* possède le plus fort effet de chélation envers le fer ferreux par rapport aux autres extraits (Sardar *et al.*, 2014).

Certaines études ont montré que l'extrait de maïs de la famille *Poaceae* atténue efficacement la formation du complexe Fe-ferrozine par la stabilisation de système redox et la formation des complexes avec le fer par leurs constituants lipidiques et organiques plus rapidement que la ferrozine (Ebahimzadeh *et al.*, 2008).

## **1.2. Chélation du zinc et du cuivre**

Pour la chélation du zinc, l'extrait de l'hexane des trois parties du roseau à un volume de 100µl pris d'une solution-mère avec une concentration de 1mg/ml donne des absorbances hautement significatives ( $p \leq 0,01$ ) plus faibles ( $0,41 \pm 0,01$ ,  $0,45 \pm 0,02$ ,  $0,47 \pm 0,005$  respectivement) que celles du contrôle négatif  $0,93 \pm 0,02$  considéré comme le 100% de la complexation et aux autres extraits qui sont donné des absorbances élevées et stables malgré l'augmentation de la concentration (fig. 37).

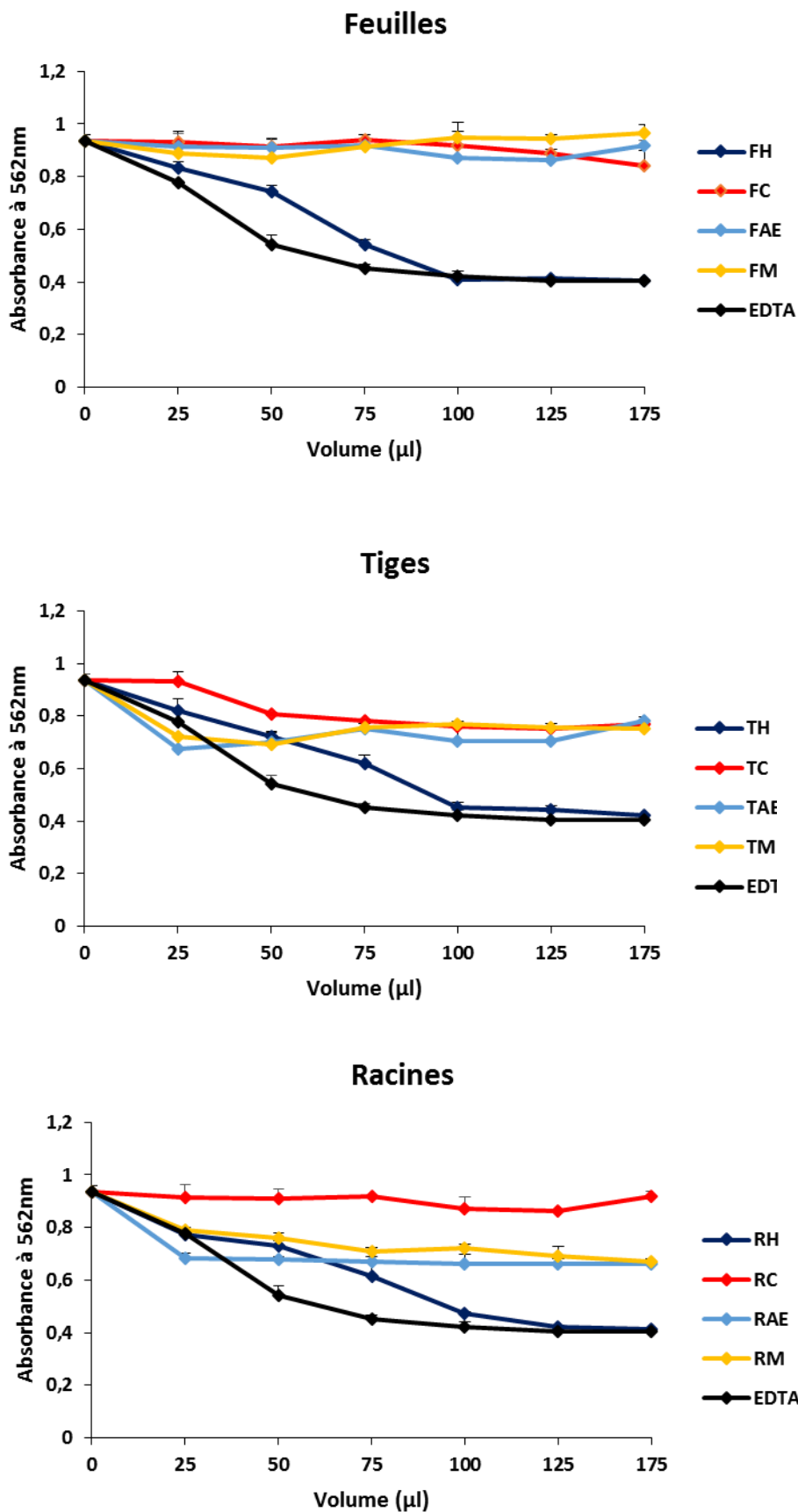
Les extraits de l'hexane (feuille, tige et racine) du roseau ont donc engendré un effet très proche de celui de l'EDTA où les ions de zinc sont chélatés d'environ 56%, 54%, 55% et 56% respectivement par rapport au contrôle positif.



**Figure 36.** Effet des extraits du roseau et de l'EDTA sur la chélation du fer.

Les résultats sont exprimés en absorbances moyennes. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  Sd (n=3). Extraits vs contrôle positif, EDTA vs contrôle positif (test t de Student).





**Figure 37.** Chélation de zinc des extraits d'hexane, chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol du *Phragmites australis* et de l'EDTA (chélateur standard).

Les résultats sont exprimés en absorbances moyennes, par rapport au contrôle positif, considéré comme l'absorbance maximale. Chaque point représente la moyenne  $\pm$  Sd (n=3). Extrait vs contrôle positif, EDTA vs contrôle positif (test t de Student).

Pour la chélation du cuivre, l'addition des extraits de l'hexane des feuilles, tiges et racines au mélange avec des concentrations de 1, 2, 3, 4, 5 et 7 mg/ml induit une nette atténuation de l'absorbance comparativement au témoin ( $1,20 \pm 0,01$ ,  $p \leq 0,01$ ). En effet, l'extrait de l'hexane de la feuille révèle une absorbance de  $0,43 \pm 0,03$  avec une concentration de 7mg/ml (fig. 38). La complexation du cuivre avec le murexide a été ainsi réduite d'environ 64% par rapport au contrôle négatif considéré comme 100% de la complexation.

Les mêmes extraits obtenus avec la tige et la racine ont montré une activité de chélation, mais est moindre à celle obtenue avec les feuilles. En effet, les absorbances de  $0,66 \pm 0,03$  et  $0,63 \pm 0,01$  sont obtenues (fig. 38), ce qui correspond à des taux d'inhibition de 44% et 47% respectivement.

L'utilisation de l'EDTA (chélateur standard) avec des concentrations 100 fois plus faibles que les extraits (10, 20, 30, 40, 50, 70 $\mu$ g/ml) induisent une forte activité inhibitrice de la complexation. Les différences par rapport au contrôle positif sont hautement significatives ( $p \leq 0,01$ ). Cette inhibition est dose dépendante jusqu'à la concentration de 40  $\mu$ g/ml qui présente une absorbance de  $0,13 \pm 0,005$  qui correspond à une inhibition maximale de 88% par rapport au contrôle positif, après ce point l'inhibition se stabilise (fig. 38).

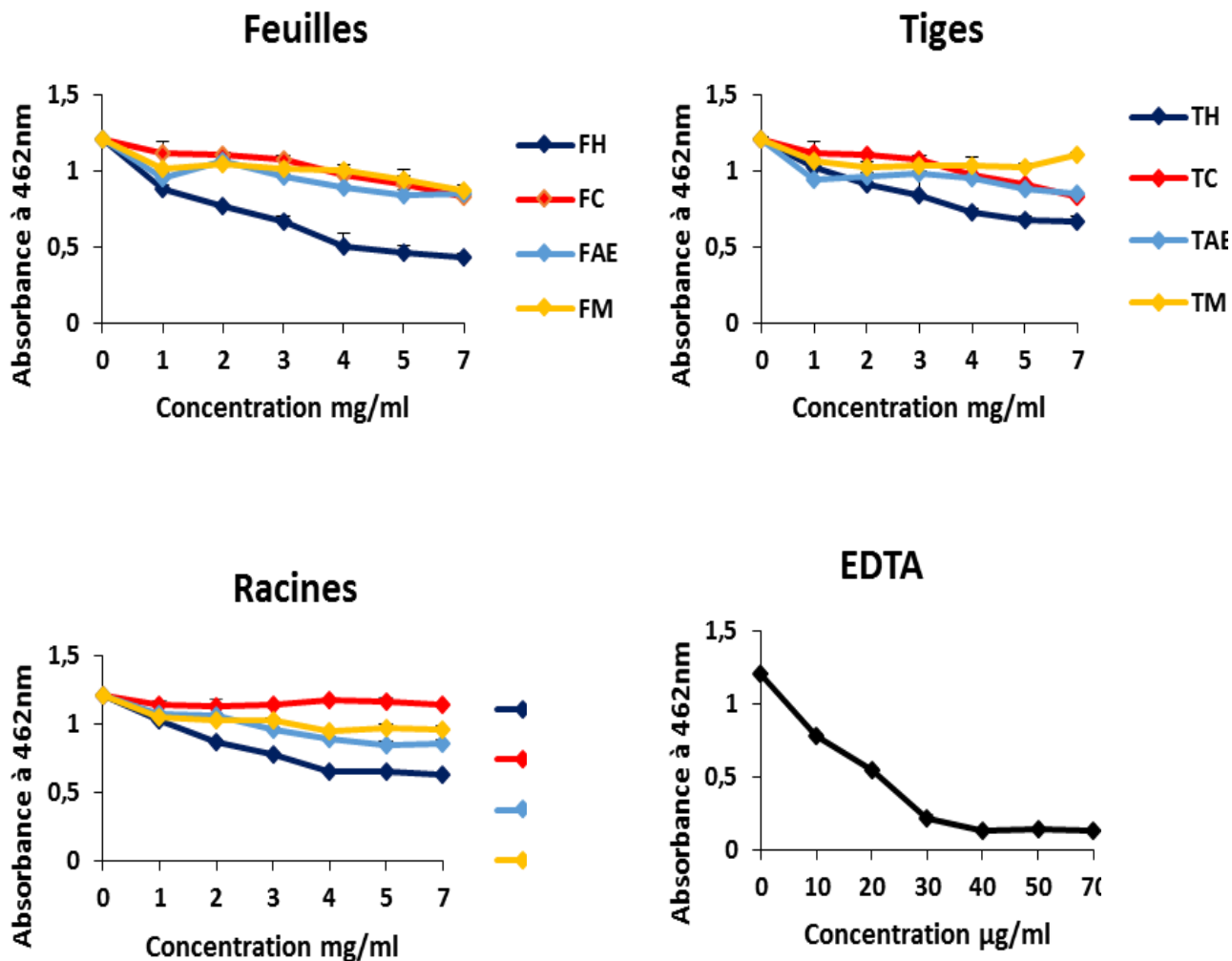
L'analyse combinée des variances entre les différents extraits et les différentes concentrations pour la chélation du zinc et du cuivre a indiqué la présence d'une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ). Cette dernière est observée entre les échantillons (extraits et standard) avec un ordre EDTA > FH > RH > TH > RAE > TAE > RM > TM > TC > RC > FAE > FC > FM et EDTA > FH > RH > TH > FAE > TAE > RAE > FM > RM > TC > FC > TM > RC respectivement. Une différence également hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) est obtenue entre les concentrations toujours d'un ordre proportionnel  $6 > 5 > 4 > 3 > 2 > 1$ .

Nos résultats montrent que les extraits de l'hexane présentent un très bon pouvoir chélateur de zinc et du cuivre, ceci est confirmé par les données bibliographiques. En effet, Jiang et Wang (2008) ont décrit que les peptides et les acides organiques présents dans les extraits de l'hexane ou d'éther de pétrole du roseau possèdent une très bonne capacité de chélation de cadmium, de zinc et de cuivre.

La capacité des extraits de l'hexane à capter les ions de zinc et cuivre est principalement due à la présence d'acides gras à courte chaîne aliphatique tels que l'acide fumarique, l'acide propionique et l'acide iso-butyrique qui ont la capacité de former des complexes avec les ions bivalents du zinc et du cuivre (Harmens *et al.*, 1994 ; Baran *et al.*, 2002 ; Shivhare, 2011).

Plusieurs études montrent que les acides organiques présents dans les extraits des plantes tels que l'oxalate, l'acétate, le malate et le citrate possèdent une grande affinité de séquestration des ions bivalents notamment le zinc et le cuivre (Harmens *et al.*, 1994).

Certaines études ont également prouvé que *Phragmites australis* est capable d'absorber et d'accumuler des éléments traces métalliques comme le Zn, Cu, Fe, Cd et le Pb par ses racines. Les métaux accumulés seront transportés des racines vers les parties aériennes sous forme cationique afin d'être stockés finalement au niveau des vacuoles sous forme de complexes avec les acides organiques comme le citrate (Kleche *et al.*, 2013).



**Figure 38.** Effet de l'extrait de l'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, tiges et racines du roseau et de l'EDTA sur la formation de complexe  $\text{Cu}^{2+}$ -murexide. Les résultats sont exprimés en absorbances moyennes.

Les résultats sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  Sd (n=3). Extrait vs contrôle positif, EDTA vs contrôle positif ; # $P \leq 0.01$  (test t de Student).

### 1.3. Analyse de variance des tests de chélation du fer, zinc et cuivre

L'analyse des variances entre les différents tests utilisés pour évaluer l'effet chélateur des différents extraits de *Phragmites australis* montre une différence hautement significative ( $p \leq 0,01$ ) entre les absorbances des différents tests de chélation selon l'ordre de  $\text{Fe}^a > \text{Zn}^b > \text{Cu}^b$ .

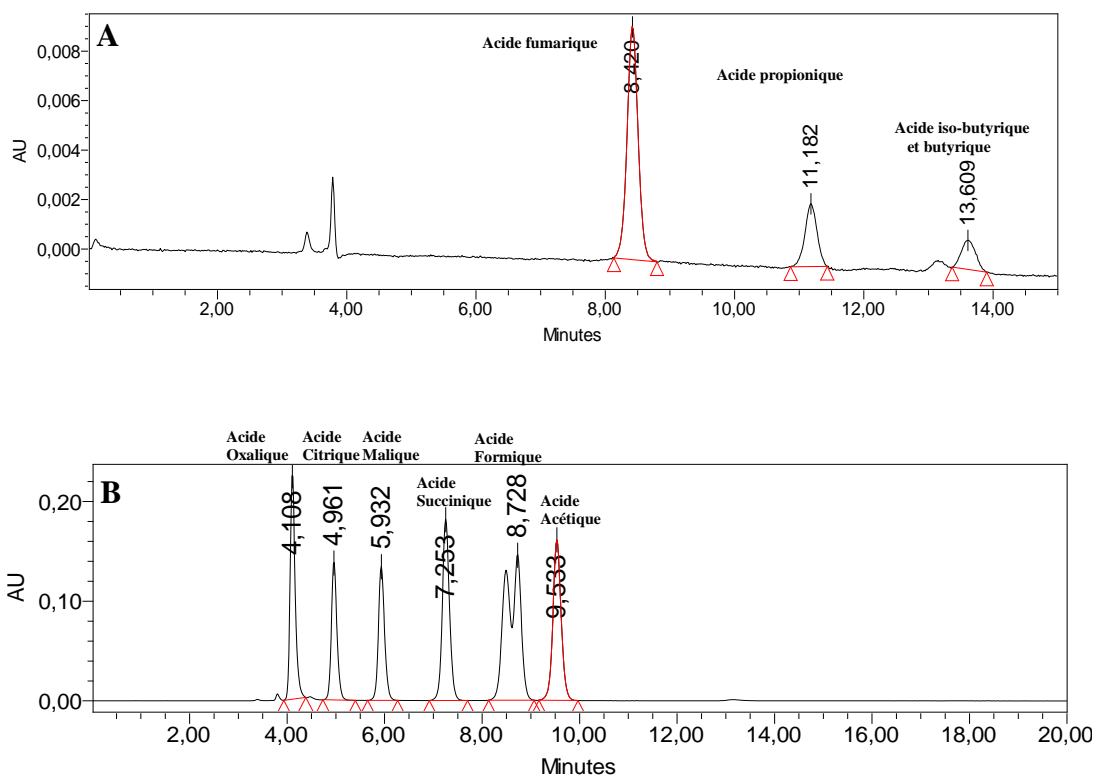
## 2. Analyse phyto-chimique de la feuille, tige et racine du roseau (*P. australis*)

Les analyses qualitatives et quantitatives par CLHP/UV ont été réalisées à partir d'extraits d'hexane (EHF, EHT et EHR) du roseau (*Phragmites australis*). L'identification est basée sur la comparaison des temps de rétention des constituants de ces extraits avec ceux des différents standards analysés dans les mêmes conditions. Les données relatives aux temps de rétention des standards et des extraits d'hexane des feuilles, tiges et racines sont présentées sur les figures 39 et 40 et les données quantitatives sont présentées dans le tableau 11. La comparaison des temps de rétention des composés de l'EHT et EHR avec ceux des différents standards a permis de suspecter la présence de 8 acides organiques : acide oxalique, a. citrique, a. malique, a. fumarique, a. formique, a. acétique, a. propionique et a. butyrique ou iso butyrique) dans la feuille. Sept acides sont obtenus dans l'extrait de la tige : acide oxalique, a. citrique, a. malique, a. fumarique, a. formique, a. acétique et a. propionique et six obtenus dans l'extrait de la racine : acide oxalique, a. citrique, a. malique, fumarique, a. formique et a. propionique.

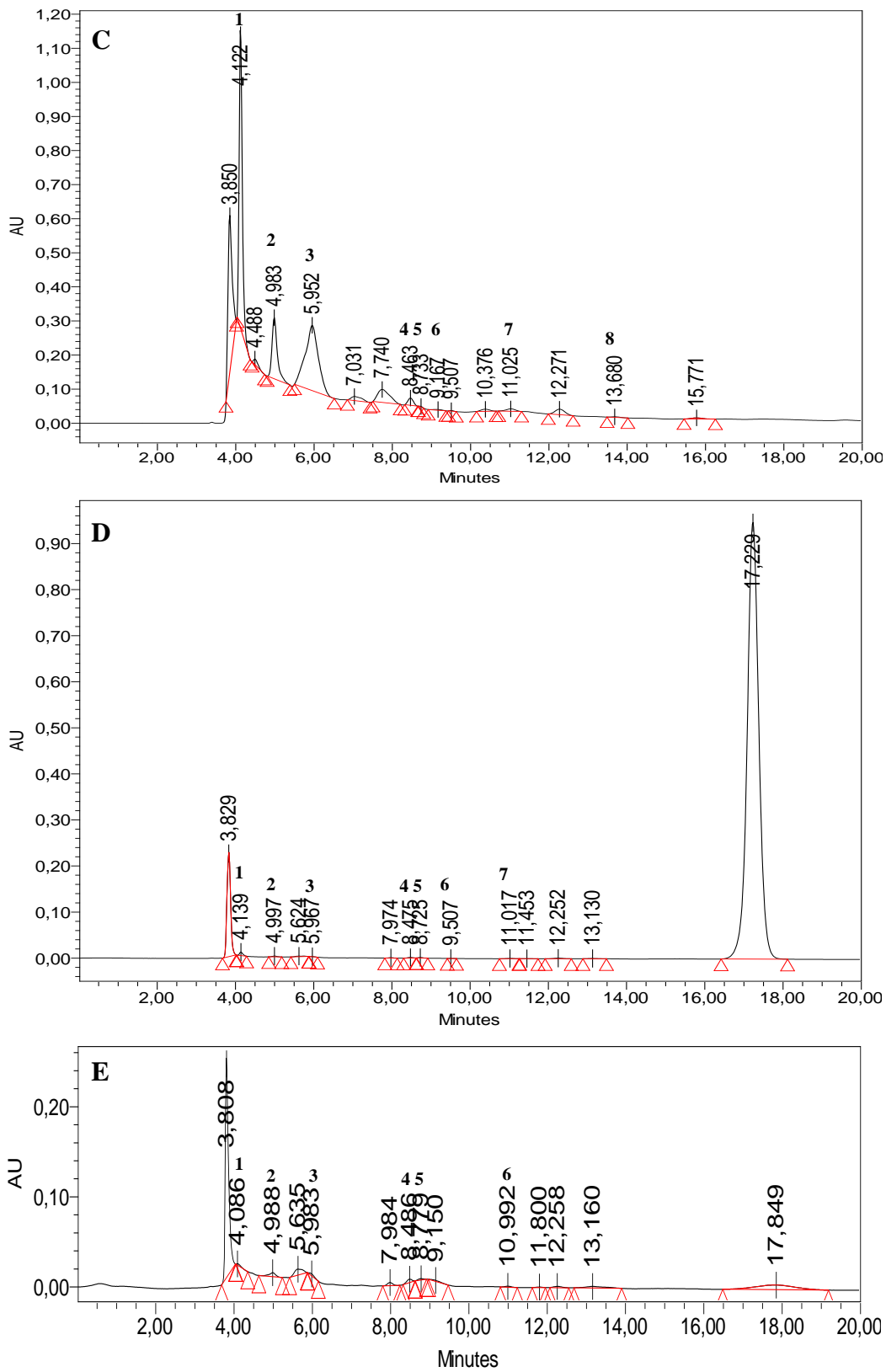
**Tableau 11.** Profil en acides organiques du roseau (*Phragmites australis*)

Composés	EHF mg /kg plante	Surface	RT1	EHT mg /kg plante	Surface	RT2	EHR mg /kg plante	Surface	RT3
<b>Acide oxalique</b>	0.150	5059519	4.122	0.001	42350	4.139	0.0001	15119	4.086
<b>Acide citrique</b>	1.03	1552310	4.981	0.001	19770	4.997	0.033	48644	4.988
<b>Acide malique</b>	4.36	4480164	5.962	0.0064	2092	5.967	0.023	19146	5.983
<b>Acide succinique</b>	0.270	232358	7.031	-	-	-	-	-	-
<b>Acide fumarique</b>	89.92	204216	8.463	4.01	10878	8.475	14.62	34760	8.486
<b>Acide formique</b>	0.001	9378	8.733	0.001	9520	8.725	0.003	14656	8.779
<b>Acide acétique</b>	0.042	11714	9.507	0.0312	2582	9.507	-	-	-
<b>Acide propionique</b>	172.7	114781	11.025	14.13	8820	11.017	19.37	12318	10.992
<b>Acide butyrique</b>	62.15	27425	13.68	-	-	-	-	-	-

Les concentrations en acides organiques sont calculées à l'aide des courbes-étalons préalablement établies avec des concentrations connues.



**Figure 39.** Chromatogrammes en CLHP des acides organiques standards. A : acide fumarique, acide propionique et acide iso butyrique ou butyrique, B ; acide oxalique, a. citrique, a. malique, a. succinique, a. formique et a. acétique.



**Figure 40.** Chromatogrammes en CLHP des EHF, EHT et EHR. **C** : EHF. **D** : EHT. **E** : EHR.

## Conclusion et perspectives

Dans ce travail, une étude de la pollution physico-chimique (des eaux) et métallique (des eaux et des sols) de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) a été réalisée. Ensuite, nous avons mis en évidence un effet efficace d'accumulation des métaux lourds *in vivo* par *Phragmites australis* ainsi qu'un effet de chélation de certains métaux notamment le fer, le zinc et le cuivre grâce aux effets des acides organiques des extraits de roseau par utilisation d'une HPLC.

L'analyse des sulfates, nitrates, nitrites, ammonium, phosphates, pH, bicarbonates, chlorures, les cations de calcium, magnésium, sodium, potassium, matière organique et la DCO des eaux ainsi que quelques métaux lourds notamment, le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium, le fer, le nickel et le cobalt dans les eaux et les sols a été réalisée durant la période été-automne 2013 et hiver-printemps 2014.

A la lumière des résultats obtenus des paramètres physicochimiques des eaux de Oued K'sob, on constate la présence d'une source de pollution continue et une dégradation de la qualité de l'eau relativement intense qui se traduit par une importante charge minérale et organique. En effet, les concentrations maximales en sulfates ( $637\pm 181$  mg/l, été, S1); ammonium ( $903.07\pm 1391.81$  mg/l, été, S3); phosphates ( $90.34\pm 92.23$  mg/l, été S3); bicarbonates ( $738\pm 100$  mg/l, été S3); chlorures ( $927\pm 880.77$  mg/l, automne, S1); calcium ( $317.50\pm 77.31$  mg/l, été, S1); magnésium ( $99.13\pm 8.59$  mg/l, hiver, S5); sodium ( $573.33\pm 283.07$  mg/l, printemps, S1); potassium ( $32.77\pm 9.76$  mg/l, hiver, S3); M.O. ( $747.5\pm 810.86$  mg/l, été, S1) et en DCO ( $1644.16\pm 1718.17$  mg/l, été, S1) obtenues durant la période d'étude dépassent les normes requises. Ainsi, la première et la troisième station sont les plus affectées à cause des volumes importants des effluents industriels et des eaux usées domestiques déversées en amont de ces stations.

La contamination métallique des eaux et des sols de la zone étudiée nous a permis d'évaluer le degré de pollution et d'accumulation métallique de cet écosystème. Les résultats obtenus confirment la présence d'une source modérée de contamination métallique des eaux à l'origine d'une accumulation temporelle au niveau des sols. Ces derniers montrent des excès pour certains éléments métalliques notamment le Zn ( $729.53\pm 4.44$  mg/kg, printemps, S5), le Cu ( $73.48\pm 21.91$  mg/kg, printemps, S5), le Pb ( $38.75\pm 0.86$  mg/kg, printemps, S1), le Cd ( $433.56\pm 1.63$  mg/kg, printemps, S1), le Fe ( $7814.06\pm 1.53$  mg/kg, printemps, S5), le Ni ( $441.72\pm 3.65$  mg/kg, printemps, S5) et le Co ( $54.59\pm 3.59$  mg/kg, printemps, S5).

Ces eaux ne peuvent donc pas être utilisées en maraîchage ni en irrigation tel qu'il est pratiqué actuellement de façon illicite. Il est donc impératif de développer les moyens de lutte contre la pollution de Oued K'sob.

La capacité d'accumulation du zinc, cuivre, fer et du plomb des différentes parties (racines, tiges et feuilles) de la plante *Phragmites australis* a été ensuite évaluée *in vivo*. Les résultats obtenus montrent que le roseau possède un très bon pouvoir accumulateur des métaux qui est de l'ordre :  $Fe^a (R^a > T^b > F^b) > Zn^b (R^a > F^b > T^c) > Cu^c (R^a > F^b > T^c) > Pb^c (R^a > T^b > F^c)$ .

Par ailleurs, les activités de chélation du fer, zinc et cuivre des extraits de l'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, tiges et racines de *Phragmites australis* sont réalisées *in vitro* et enfin, les extraits efficaces sont étudiés par une HPLC pour déterminer quelques substances actives.

Les résultats obtenus montrent que les extraits de l'hexane des feuilles, tiges et racines du roseau sont de bons chélateurs, ces activités sont démontrées par le test de chélation du fer basé sur la ferrozine et le test de chélation du zinc et du cuivre basé sur le murexide qui prouvent que les extraits de l'hexane des différentes parties du roseau possèdent des propriétés de chélation très intéressantes comparativement à l'EDTA (chélateur standard). Pratiquement, l'extrait de l'hexane de la feuille, tige et racine sont significativement réduits ( $p < 0.01$ ), l'absorbance du complexe  $Fe^{2+}$ -ferrozine jusqu'à  $0,2 \pm 0,01$ ,  $0,24 \pm 0,005$  et  $0,54 \pm 0,01$ , Zn-murexide jusqu'à  $0,41 \pm 0,01$ ,  $0,45 \pm 0,02$  et  $0,47 \pm 0,005$  et le complexe Cu-murexide jusqu'à  $0,43 \pm 0,03$ ,  $0,66 \pm 0,03$  et  $0,63 \pm 0,01$  comparativement à l'EDTA avec des absorbances minimales de  $0,046 \pm 0,01$ ,  $0,40 \pm 0,005$  et  $0,13 \pm 0,005$  respectivement. Ces absorbances représentent un effet de chélation de 89%, 86%, 70% et 97% respectivement pour le fer, 56%, 54%, 55% et 56% respectivement pour le zinc et 64%, 44%, 47% et 88% respectivement pour le cuivre par rapport aux groupes contrôle considérés comme 100% de la complexation.

En définitive, l'identification des constituants des extraits de l'hexane des feuilles, tiges et racines a pu mettre en évidence la présence de neuf acides organiques : acide oxalique, a. citrique, a. malique, a. succinique, a. fumarique, a. formique, a. acétique, a. propionique et a. butyrique ou iso butyrique dans la feuille et 7 acides : acide oxalique, a. citrique, a. malique, a. fumarique, a. formique, a. acétique et a. propionique dans l'extrait de la tige et six acides dans l'extrait de la racine : a. oxalique, a. citrique, a. malique, a. fumarique, a. formique et a. propionique.

Si les résultats obtenus avec les plantes cultivées en pots ou sous serre donnent des résultats satisfaisants, un suivi des plantes cultivées sur des sites pollués est préconisé afin de se rapprocher davantage des conditions naturelles pour proposer cette espèce comme une alternative économique et écologique.

Enfin, cette étude ouvre des perspectives pour la valorisation de la recherche scientifique sur les techniques de phyto-remédiation et sur la préservation en particulier des ressources biologiques nationales et de l'environnement en général.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abriid** D, El Hmaidi A, Abdallaoui A, Essahlaoui A (2013). Variation spatiale des concentrations en éléments traces métalliques dans les sédiments de la retenue du barrage Sidi Chahed (Meknès, Maroc). *European Journal of Scientific Research*. **106** (4), 503-511.
- Agarwal** BR, Pathrikar R, Mohsin M, Pradhan V (2014). A study of physico-chemical parameters of ground water of Aland Taluka Phulmari of Aurangabad district, Maharashtra. *Adv Appl Sci Res*. **5**(4), 63-65.
- Ahoussi** EK, Soro N, Kouassi AM, Soro G, Koffi YB, Zade SP (2010). Application des méthodes d'analyses statistiques multivariées à l'étude de l'origine des métaux lourds (Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>) dans les eaux des nappes phréatiques de la ville d'Abidjan. *Int. J Biol Chem Sci*. **4** (5), 1753-1765.
- Ait Ali** N, Bernal MP, Ater M (2004). Tolerance and bioaccumulation of cadmium by *Phragmites australis* grown in the presence of elevated concentrations of cadmium, copper, and zinc. *Aquatic Botany*. **80**, 163-176.
- Al-lahham** SH, Peppelenbosch MP, Roelofsen H, Vonk RJ, Venema K (2010). Biological effects of propionic acid in humans; metabolism, potential applications and underlying mechanisms. *Biochimica et Biophysica Acta*. **1801**, 1175–1183.
- Alkorta** I, Hernandez-allica J, Becerril JM, Amezaga I, Albizu I, Garbisu C (2004). Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. **3**, 71-90.
- Alloway** BJ (1995). Heavy metals in soils. *Second edition. Blackis Academic and Professional, London*. 368.
- Alloway** BJ (1995). Soil processes and the behavior of heavy metals. In: Alloway, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. Chapman & Hall, London. 11-35.
- Alloway** BJ, Ayres DC (1997). Chemical Principles of environmental Pollution. *Eds Blackie Academic & Professional, UK*. 395.
- Alsac** N (2007). Analysis of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg) in soils by ICP-MS. *Annales de Toxicologie Analytique*. **XIX** (1), 37-41.
- Amiard** JC, Ettajani H (1995). Biodisponibilité de quelques métaux fixés sur les matières en suspension (MES) en milieu estuarien. *Hydroécol Appl*. **1-2**, 75-89.
- Angelier** E (2003). Ecologie des eaux courantes. *Ed Technique et documentation. Lavoisier, Paris*. 199.
- Ansari** MA, Deodhar A, Kumar US, Khatti VS (2015). Water quality of few springs in outer Himalayas – A study on the groundwater– bedrock interactions and hydro chemical evolution. *Groundwater for Sustainable Development*. **1**, 59-67.
- Arthur** EL, Rice PJ, Rice PJ, Anderson TA, Baladi SM, Henderson KLD, Coats JR (2005). Phytoremediation—An Overview. *Critical Reviews in Plant Sciences*. **24**, 109-122.
- Asaeda** T, Rajapakse L, Manatunge J, Sahara N (2006). The effect of summer harvesting of *Phragmites australis* on growth characteristics and rhizome resource storage. *Hydrobiologia*. **553**, 327-335.
- Aschner** JL, Aschner M (2005). Nutritional aspects of manganese homeostasis. *Mol Aspects Med*. **26**, 353-362.
- Ashley** JTF (1996). Adsorption of Cu (II) and Zn (II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids. *Chemosphere*. **33** (11), 2175-2187.
- Audebert** A, Narteh LT, Kiepe P, Millar D, Beks B (2006). Toxicité ferreuse dans les systèmes à base riz d'Afrique de l'ouest. Audebert A, la toxicité ferreuse - les conditions environnementales et les symptômes. Centre du riz pour l'Afrique (ADRAO). 18-34.
- Awerbuch** TE (1975). The utilization of phosphate in tomato plants at different growth stages. *Plant and Soil*. **43**, 443-450.
- Ayari** J, Agnan Y, Charef A (2016). Spatial assessment and source identification of trace metal pollution in stream sediments of Oued El Maadene basin, northern Tunisia. *Environ Monit Assess*. 188-397.

- Bahmani** M, Zargaran A, Rafieian-Kopaei M (2014). Identification of medicinal plants of Urmia for treatment of gastrointestinal disorders. *Rev Bras Farmacogn.* **24**, 468-480.
- Bahroun** S, Kherici Bousnoubra H (2011). Évaluation de l'indice de pollution organique dans les eaux naturelles cas de la région d'El Tarf (nord-est algérien). *Larhyss Journal*, **9**, 171-178.
- Balasubramanian** KA, Nalini S, Cheeseman KH, Slater TF (1989). Nonesterified fatty acids inhibit iron-dependent lipid peroxidation. *Biochimica et Biophysica Acta.* **1003**, 232-237.
- Balcerek** M, Rąk I, Majtkowska G, Majtkowski W (2009). Antioxidant activity and total phenolic compounds in extracts of selected grasses (Poaceae). *Herba polonica journal.* **55 (3)**, 215-221.
- Baran** M, Váradyová Z, Krácmár S, Hedbávn J (2002). The Common Reed (*Phragmites australis*) as a Source of Roughage in Ruminant Nutrition. *ACTA VET. BRNO.* **71**, 445-449.
- Barbier** O, Jacquillet G, Tauc M, Cougnon M, Poujeol P (2005). Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol.* **99**, 105-110.
- Bauer** WJ, Badoud R, Loliger J (2010). Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. Alain Etournaud (Ed). 1st édition, presses polytechniques et universitaires romandes. 1-719.
- Bellucci** LG, Frignani M, Paolucci D, Ravanelli M (2002). Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. *Science of the total Environment*, **295**, 35-49.
- Ben abbou** M, Fadil F, El haji M, Zemzami M (2014). Impact anthropique sur la qualité des eaux souterraines du bassin versant de l'Oued Taza (Maroc) anthropogenic impact on groundwater quality in the watershed of Oued Taza (Morocco). *European Scientific Journal.* **10 (5)**, 117-137.
- Ben garali** A, Ouakad M, Gueddari M (2008). Hydrologie, sédimentologie et géochimie de l'Oued Tinja (Tunisie septentrionale). *Bull Inst Natn Scien Tech.* **35**, 161-168.
- Ben Mansour** H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L Mosrati R (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau.* **24 (3)**, 209-238.
- Ben Salem** Z, Laffray X, Ashoor A, Ayadi H, Aleya L (2014). Metal accumulation and distribution in the organs of Reeds and Cattails in a constructed treatment wetland (Etueffont, France). *Ecological Engineering.* **64**, 1-17.
- Benkadja** R, Benhadouga M, Benkadja A (2013). Quantification des matières en suspension et valorisation des sédiments de dragage à l'échelle d'un bassin semi-aride : Cas du barrage du K'sob (Algérie). *Bull Eng Geol Environ.* **72**, 523-531.
- Benoit** M, Deffontaines JP, Gras F, Bienaimé E, Riela-Cosserat R (1997). Agriculture et qualité de l'eau une approche interdisciplinaire de la pollution par les nitrates d'un bassin d'alimentation. *Cahier agricultures.* **6**, 97-105.
- Benslimane** M, Mostephaoui T, Hamimed A, Cherif ZT (2013). Performances épuratoires et intérêt du procédé de phytotraitement des eaux usées par des végétaux macrophytes. *Courrier du Savoir.* (17), 47-51.
- Benzidia** N, Salhi A, Bakkas S, Khamliche L (2015). Biosorption of Copper Cu (II) in aqueous solution by chemically modified crushed marine algae (*Bifurcaria bifurcata*): Equilibrium and kinetic studies. *Mediterranean Journal of Chemistry.* **4 (2)**, 85-92.
- Berber** A, Zengin G, Aktumsek A, Sanda MA, Uysal T (2013). Antioxidant capacity and fatty acid composition of different parts of *Adenocarpus complicatus* (Fabaceae) from Turkey. *Int J Trop Biol.* **62 (1)**, 337-346.
- Bermudez** V MD PhD MPH, Finol F BSc, Parra N BSc, Parra M BSc, Perez A BSc, Penaranda L BSc, Vilchez D BSc, Josely Rojas J MD, Arraiz N MSc, PhD, Velasco M MD, FRCP E (2010). PPAR- $\gamma$  Agonists and Their Role in Type 2 Diabetes Mellitus Management. *American Journal of Therapeutics.* **17**, 274-283.
- Bertin** G, Schiavon M (1989). Les résidus non extractibles de produits phytosanitaires dans les sols. *Agronomie.* **9**, 117-124.
- Beusichem** MLV, Baas R, Kirkby EA, Nelemans JA (1985). Intracellular pH Regulation during NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Assimilation in Shoot and Roots of *Ricinus communis*. *Plant Physiology.* **78 (4)**, 768-773.

- Blaauboer** BM (1996). Biotransformation: detoxication and bioactivation. In: Toxicology: Principles and Applications. Hollinger M A. eds (Boca Raton, Florida: CRC Press). 41-61.
- Bliefert** C, Perraud R (2001). Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets. 2<sup>ème</sup> édition. Paris, Université De Boeck. 3-465.
- Bonanno** G (2012). *Arundo donax* as a potential biomonitor of trace element contamination in water and sediment. *Ecotoxicology and Environmental safety*. **80**, 20-27.
- Bonanno** G (2013). Comparative performance of trace element bioaccumulation and biomonitoring in the plant species *Typha domingensis*, *Phragmites australis* and *Arundo donax*. *Ecotoxicology and Environmental safety*. **97**, 124-130.
- Boo** HO, Shin JH, Shin JS, Choung ES, Bang MA, Choi KM, Song WS (2012). Assessment on Antioxidant Potential and Enzyme Activity of Some Economic Resource Plants. *Korean J Plant Res*. **25** (3), 349-356.
- Bost** M, Houdart S, Oberli M, Kalonji E, Huneau JF, Margaritis I (2016). Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **35**, 107-115.
- Bouchard** MF, Sauve S, Barbeau B, Legrand M, Brodeur ME, Bouffard T (2011). Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water. *Environmental Health Perspectives*. **119**, 138-143.
- Bouchouata** O, Jaafar B, Bounakhla M, Doukkali A, Attarassi B (2011). Etude de la contamination par les métaux lourds des eaux d'irrigation et les cultures maraîchères dans la zone M'nasra (Gharb, Maroc). *ScienceLib Editions Mersenne*. **3**, 1-11.
- Bragato** C, Brix H, Malagoli M (2006). Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environmental Pollution*. **144**, 967-975.
- Brahimi** A, Chafi A (2014). Ecotoxicological study of Oued Za and its tributary Oued Tizeghrane (Lower Moulouya, Eastern Morocco). *J Mater Environ Sci*. **5** (5), 1671-1682.
- Brémond** R, Vuichard R (1973). Les paramètres de la qualité de l'eau. *Ed La documentation française*. Paris. 173.
- Briat** JF, Lebrun M (1999). Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology*. **322**, 43-54.
- Bridnon** JM (2017). Cadmium et principaux composés. *INERIS-Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*. 1-58.
- Brink** M, Achigan-dako EG (2012). Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres. *Economic Botany*. **66** (3), 312-313.
- Brooks** RR (1998). Biogeochemistry and hyperaccumulators. In: Brooks RR (Ed). Plants that hyperaccumulate heavy metals. CABI Publishing, Wallingford. 95-118.
- Bruijn** LI, Beal MF, Becher MW, Schulz JB, Wong PC, Price DL, Cleveland DW (1997). Elevated free nitrotyrosine levels, but not protein-bound nitrotyrosine or hydroxyl radicals, throughout amyotrophic lateral sclerosis (ALS)-like disease implicate tyrosine nitration as an aberrant in vivo property of one familial ALS-linked superoxide dismutase 1 mutant (nitrationperoxidation). *Proc Natl Acad Sci U S A*. **94**, 7606-7611.
- Butterfield** DA, Howard BJ, Yatin S, Allen KL, Carney JM (1997). Free radical oxidation of brain proteins in accelerated senescence and its modulation by N-tert-butyl-a-phenylnitron (aging membrane proteins anti-aging agents). *Am J Clin Nutr*. **94**, 674-678.
- Callahan** DL, Kolev SD, O'Hair RAJ, Salt DE, Baker AJM (2007). Relationships of nicotianamine and other amino acids with nickel, zinc and iron in *Thlaspi hyperaccumulators*. *New Phytologist*. **176**, 836-848.
- Cardenas- Aguiar** E, Gasco G, Paz-Ferreiro J, Mendez A (2017). The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. In press, 1-10.
- Carty** JL, Bevan R, Waller H, Mistry N, Cooke M, Lunec J, Griffiths HR (2000). The Effects of Vitamin C Supplementation on Protein Oxidation in Healthy Volunteers. *Biochem Biophys Res Commun*. **273**, 729-735.

- Cavalaglio G**, Cotana F, Pisello AL, Gelosia M, Ingles D, Pompili E (2015). Sustainable Ethanol Production from Common Reed (*Phragmites australis*) through Simultaneous Saccharification and Fermentation. *Sustainability*. **7(9)**, 12149-12163.
- Chaib N**, Samraoui B (2011). Evaluation de la qualite physicochimique des eaux de l'Oued Kebir-Est et de ses principaux affluents (Nord-Est algerien). *Secheresse*. **22**, 171-177.
- Chaoui W**, Attoui B, Benhamza M, Bouchami T, Alimi L (2015). Water quality of the plain of El-Hadjjar wilaya of Annaba (Northeast Algeria). *Energy Procedia*. **74**, 1174-1181.
- Cheng S** (2003). Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*. **10 (4)**, 256-264.
- Cheshier JC**, Wersal RM, Madsen JD (2013). Seasonal Biomass and Starch Allocation of Common Reed (*Phragmites australis*) (Haplotype I) in Southern Alabama, USA. *Invasive Plant Science and Management*. **6**, 140-146.
- Clayton WD** (1967). Studies in the Gramineae: XIV. *Kew Bulletin*. **21 (1)**, 111-117.
- Clevering OA**, Lissner J (2000). Erratum to "Taxonomy, chromosome numbers, clonal diversity and population dynamics of *Phragmites australis*". *Aquatic Botany*. **66**, 249-250.
- Cochran J K**, Frignani M, Salamanca M, Bellucci LG, Guerzoni S (1998). Lead-210 as a tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. *Marine Chemistry*, **62**, 15-29.
- Corgie SC**, Beguiristain T, Leyval C (2004). Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of *Lolium perenne* L. *Applied and Environmental Microbiology*. **70**, 3552-3557.
- Dake LS**, Baer DR, Zachara JM (1989). Auger Parameter Measurements of Zinc Compounds Relevant to Zinc Transport in the Environment. *Surface and Interface Analysis*. **14**, 71-75.
- De Knecht JA**, Koevoets PLM, Verkleij JAC, Ernst WHO (1992). Evidence against a role for phytochelatins in naturally selected increased cadmium tolerance in *Silene Vulgaris* (Moench) Garcke. *New Phytologist*. **122**, 681-688.
- DeFlora S**, Wetterhahn KE (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Reports*. **7**, 169- 244.
- Derwich E**, Benaabidate L, Zian A, Sadki O, Belghity D (2010). caracterisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes. *Larhyss Journal*. (8), 101-112.
- Devi SR**, Prasad MNV (1999). Membrane lipid alterations in heavy metal exposed plants. In: Prasad MNV & Hagemayer J (Eds). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin. 99-116.
- Di Toppi LS**, Gabbriellini R (1999). Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*. **41**, 105-130.
- Dietz KJ**, Baier M, Kramer U (1999). Free radicals and reactive oxygen species as mediators of heavy metal toxicity in plants. In: Prasad MNV & Hagemayer J (Eds). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin. 73-97.
- Ding AJ**, Fu CB, Yang XQ, Sun JN, Petäjä T, Kerminen VM, Wang T, Xie Y, Herrmann E, Zheng LF, Nie W, Liu , Wei , Kulmala M (2013). Intense atmospheric pollution modifies weather: a case of mixed biomass burning with fossil fuel combustion pollution in eastern China. *Atmos Chem Phys*. **13**, 10545-10554.
- Ding YZ**, Song ZG, Feng RW, Guo JK (2014). Interaction of organic acids and pH on multi heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils. *Int J Environ Sci Technol*. **11**, 33-42.
- Diomande D**, Castaings-Carlio C, Folquet Amorissani M, Zo'O M, Gilles I, Checoury A (2009). Le saturnisme infantile: il faut encore y penser. *Journal de pédiatrie et de puériculture*. **22**,167-170.
- Dobbs AJ**, Zabel TF (1994).Water quality control.In Rivers Handbook.Hydrological and ecological principals. Edit. P. Calaw and Geffrey E. Petts. **2**, 321-336.

- Doumett S**, Lamperi L, Chechini L, Azzarello E, Mugnai S, Petruzzelli G, Delbubba M (2008). Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study : Influence of different complexing agents. *Chemosphere*. **72**, 1481-1490.
- Dragunski ADPASEDC**, Dos-Santos VCG, Tarley DNCPECRT, Caetano J (2012). Highly improved chromium (iii) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Quim Nova*. **35 (8)**, 1606-1611.
- Ebrahimzadeh MA**, Pourmorad F, Hafezi S (2008). Antioxidant Activities of Iranian Corn Silk. *Turk J Biol*. **32**, 43-49.
- El haissoufi H**, Berrada S, Merzouki M, Aabouch M, Bennani L, Benlemlih M, Idir M, Zanibou A, Bennis Y, EL ouali lalami A (2011). Pollution des eaux de puits de certains quartiers de la ville de FES, Maroc. *Microbiol Ind San et Environn*. **5 (1)**, 37-68.
- El morhit M**, Fekhaoui M, Serghini A, El blidi S, El abidi A, Bennaakam R, Yahyaoui A, Jbilou M (2008). Impact de l'aménagement hydraulique sur la qualité des eaux et des sédiments de l'estuaire du Loukkos (côte atlantique, Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique*. **(30)**, 39-47.
- Elichegaray C**, Bouallala S, Maitre A, Ba M (2010). État et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue française d'allergologie*. **50**, 381-393.
- Esmailzadeh M**, Karbassi A, Bastami KD (2017). Antioxidant response to metal pollution in *Phragmites australis* from Anzali wetland. *Marine Pollution Bulletin*. Article in press.
- Etebaai I**, Damnati B, Raddad H, Benhardouz H, Benhardouz O, Miche H, Taieb M (2012). Impacts climatiques et anthropiques sur le fonctionnement hydrogéochimique du Lac Ifrah (Moyen Atlas marocain). *Hydrological Sciences Journal*. **57 (3)**, 547-561.
- Fadil F**, Maarouf A, Zaid A (1997). Utilisation de *Gammarus gauthieri* pour tester la toxicité des sédiments des eaux douces. *Annls Limnol*. **32**, 73-78.
- Faraji P**, Jamei R (2016). The Study of Phenolic Compounds Antioxidant Activity in Methanolic and Aqueous Extracts of Several Plant Species of Urmia Lake Margin. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*. **8 (2)**, 289-296.
- Favier A** (2003). Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actual Chim*. 108-115.
- Fedrigoni L**, Krimissa M, Zouari K, Maliki A, Zuppi GM (2001). Origine de la minéralisation et comportement hydrogéochimique d'une nappe phréatique soumise à des contraintes naturelles et anthropiques sévères : exemple de la nappe de Djebeniana (Tunisie). *Earth and Planetary Sciences*. **(332)**, 665-671.
- Foy CD**, Chaney RL, White MC (1978). The Physiology of metal toxicity in plants. *Ann Rev Plant Physiol*. **29**, 511-566.
- Foyer CH**, Noctor G (2000). Oxygen processing in photosynthesis: regulation and signaling. *New Phytologist*. **146**, 359-388.
- Francis JK** (2001). Wildland Shrubs of the United States and Its Territories: Thamnic Descriptions. Gen. Tech. Rep. IITF-GTR-26. San Juan, PR: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, International Institute of Tropical Forestry, and Fort Collins, CO: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. **1**, 830.
- Galvez-cloutier R**, Lefrançois PJ (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds : distribution géochimique et techniques de restauration. *Vecteur environnement*. **38 (3)**, 30-38.
- Gao D**, Zhang Y, Yang F, Lin Y, Zhang Q, Xia Z (2016). *In vitro* Screening and Evaluation of 37 Traditional Chinese Medicines for Their Potential to Activate Peroxisome Proliferator-Activated Receptors- $\gamma$ . *Pharmacogn Mag*. **12(46)**, 120-127.
- Gardea-torresdey JL**, Tiemann KJ, Armendariz V, Bess-Oberto L, Chianelli RR, Rios J, Parsons JG, Gamez G (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (oat) biomass. *J Hazard Mater*. **80 (1-3)**, 175-188.

- Garg JK, Bhardwaj R, Gupta A (2017).** Evaluation of heavy metal contamination using environmetrics and indexing approach for River Yamuna, Delhi stretch, India. *Water science*. Article in press.
- Garnier R (2005).** Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC-Toxicologie Pathologie*. **2**, 67-88.
- Ghazali D, Zaid A (2013).** Étude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de la source Ain salama-jerri (région de Meknès –Maroc). *Larhyss Journal*. (**12**), 25-36.
- Gillet B, Chrystelle P, Damien D, Ctherine S, Philippe M (2010).** Manganèse et imagerie de resonance magnétique du développement cérébral. *C. R. Chimie*. **13**, 459-465.
- Giudice RL, Bonanno G (2010).** Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators*. **10**, 639-645.
- Glasby GP, Szefer P, Geldon J, Warzocha J (2004).** Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. *Science total Environment*. **330**, 249-269.
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Si C, Esche V, Brandenburg P, Reich A and Groneberg D (2006).** The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol*. **1**, 22-27.
- Gomgnimbou APK, Savadogo PW, Nianogo AJ, Millogo-Rasolodimby J (2009).** Usage des intrants chimiques dans un agrosystème tropical : diagnostic du risque de pollution environnementale dans la région cotonnière de l'est du Burkina Faso. *Biotechnol Agron Soc Environ*. **13(4)**, 499-507.
- Goodall P, Johnson SG (1996).** Laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of lanthanides and uranium in fuel reconditioning materials: Problems, solutions and implications. *J Anal At Spectrom*. **11**, 469-478.
- Gourari L, Alaoui-mhamdi M, Boushaba A, Fedan B (2000).** Physico-chemical parameter variations of water from Wadi Aggai waters: geo-environmental significance and consequences for travertines precipitation [Middle Atlas, Morocco]. *Journal of African Earth Sciences*. **30 (2)**, 283-293.
- Greger M (1999).** Metal availability and bioconcentration in plants. In: Prasad, MNV. Hagemayer J. (Eds). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer Verlag, Berlin. 1-27.
- Grisey E, Laffray X, Contoz O, Cavalli E, Mudry J, Aleya L (2011).** The Bioaccumulation Performance of Reeds and Cattails in a Constructed Treatment Wetland for Removal of Heavy Metals in Landfill Leachate Treatment (Etuefont France). *Water Air Soil Pollut*. **223**, 1723-1741.
- Guasmi I, Djabri L, Hani A, Lamouroux C (2006).** Pollution des eaux de l'Oued medjerda par les nutriments. *Larhyss Journal*. **5**, 113-119.
- Guergazi S, Yahiaoui K, Amimeur D, Achour S (2014).** Impact of the chlorination process on the quality of Algerian surface waters. *J Mater Environ Sci*. **5 (52)**, 2354-2358.
- Guerinot ML, Yi Y (1994).** Iron: Nutritious, Noxious, and Not Readily Available. *Plant Physiology*. **104**, 815-820.
- Gunter TE, Gavin CE, Aschner M, Gunter KK (2006).** Speciation of manganese in cells and mitochondria: a search for the proximal cause of manganese neurotoxicity. *Neurotoxicology*. **27**, 765-776.
- Györyová K, Szunyogová E, Kováčová J, Hudecová D, Mudroňová D, Juhászová E (2003).** Biological and physicochemical study of zinc (II) propionate complexes with n-donor heterocyclic ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **72**, 587-596.
- Hadef R, Hadef A (2001).** Le déficit d'eau en Algérie: une situation alarmante. *Desalination*. **137**, 215-218.
- Hall JL (2002).** Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*. **53 (366)**, 1-11.
- Hamiche AM, Stambouli AB, Flazi S (2015).** A review on the water and energy sectors in Algeria: Current forecasts, scenario and sustainability issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **41**, 261-276.
- Hannachi A, Gharzouli R, Djellouli TY (2014).** Gestion et valorisation des eaux usées en Algérie. *Larhyss Journal*. **19**, 51-62.



- Harmens** BH, Koevoets PLM, Verkleij JAC, Ernst WO (1994). The role of low molecular weight organic acids in the mechanism of increased zinc tolerance in *Silene vulgaris* (Moench) Garcke. *New Phytol.* **126**, 615-621.
- Harrington** CF, Roberts DJ, Nickless G (1996). The effect of cadmium, zinc and copper on growth, tolerance index, metal uptake, and production of malic acid, in two strains of the grass *Festuca rubra*. *Canadian Journal of Botany.* **74**, 1742-1752.
- Hazourli** S, Boudiba L, Ziati M (2007). Caracterisation de la pollution des eaux residuaires de la zone industrielle d'el-hadjar, Annaba. *Larhyss Journal.* (6), 45-55.
- Hazzab** A (2011). Natural mineral waters and spring waters in Algeria. *C. R. Geoscience.* **343**, 20-31
- Hurlbut-Jr** CS, Klein C (1982). Manual de Mineralogía de Dana. *Editorial Reverté, Barcelona*, 564.
- Iannelli** MA, Pietrini F, Fiore L, Petrilli L, Massacci A (2002). Antioxidant response to cadmium in *Phragmites australis* plants. *Plant Physiol. Biochem.* **40**, 977-982.
- Ibrahim** GI, Jalal AF, Ibrahim BM (2013). Evaluation of antioxidant activity, phenolic, flavonoid and ascorbic acid contents of three edible plants from Erbil/Kurdistan. *Tikrit Journal of Pure Science.* **18(3)**, 46-51.
- Il'yasova** D, Schwartz GG (2005). Cadmium and renal cancer. *Toxicol Appl Pharmacol.* **207**, 179-186.
- Jiang** X, Wang C (2007). Cadmium distribution and its effects on molybdate-containing hydroxylases in *Phragmites australis*. *Aquatic Botany.* **86**, 353-360.
- Jiang** X, Wang C (2008). Zinc distribution and zinc-binding forms in *Phragmites australis* under zinc pollution. *Journal of Plant Physiology.* **165**, 697-704.
- Juste** C (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du sol.* **26 (2)**, 103-112.
- Kabata-Pendias** A, Pendias H (2001). Trace Elements in Soils and Plants. Edition CRC Press, Boca Raton, USA. 413.
- Kadi A (1997). La gestion de l'eau en Algérie. *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques.* **42(2)**, 191-197.
- Kadi** SA, Ouendi M, Slimani M, Selmani K, Bannelier C, Berchiche M, Gidenne T (2012). Nutritive value of common reed (*Phragmites australis*) leaves for rabbits. *Nutirion.* 513 – 517.
- Kahkonen** MP, Hopia AI, Vuorela HJ, Rauha JP, Pihlaja K, Kujala TS, Heinonen M (1999). Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. *J Agric Food Chem.* **47**, 3954-3962.
- Kalpakioglu** B, Şenel K (2008). The interrelation of glutathione reductase, catalase, glutathione peroxidase, superoxide dismutase, and glucose-6-phosphate in the pathogenesis of rheumatoid arthritis. *Clin Rheumatol.* **27**, 141 -145.
- Kao T, El mejahed K, Bouzidi A (2007). Evaluation de la pollution métallique dans les sols agricoles irrigués par les eaux usées de la ville de Settat (Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique.* **29**, 89-92.
- Karthikeyan** T, Rajgopal S, Miranda LR.J (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *J Hazard Mater.* **124**, 192-199.
- Kehal** S (2001). Rétrospective et perspectives du dessalement en Algérie. *Desalination.* **136**, 35-42.
- Kettab** A (2001). Les ressources en eau en Algérie : stratégies, enjeux et vision. *Desalination.* **136**, 25-33.
- Kettab** A, Mitiche R, Bennaçar N (2008). De l'eau pour un développement durable : enjeux et stratégies. *Revue des Sciences de l'Eau.* **21(2)**, 247-256.
- Kemmer** FN (1984). Manuel de l'eau Technique et documentation. *Ed. Lavoisier, Paris.* 930.
- Khaled-Khodja** S, Samar MEH, Durand G (2016). Metal contamination of water and sediment from Wadi Bouhamra. *Rev Sci Technol Synthèse.* **32**, 135-146.
- Khandanlou** R, Ahmad MB, Fard Masoumi HR, Shameli K, Basri M, Kalantari K (2015) Rapid Adsorption of Copper(II) and Lead(II) by Rice Straw/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite: Optimization, Equilibrium Isotherms, and Adsorption Kinetics Study. *PLOS ONE.* **10 (3)**, 1-19.

- Kim J, Rees DC** (1992). Structural models for the metal centers in the nitrogenase molybdenum- iron protein. *Science*, **257**, 1677-82.
- Kleche M, Berrebbah H, Grara N, Bensoltane S, Djekoun M, Djebar MR** (2013). Phytoremediation using *Phragmites australis* roots of polluted water with metallic trace elements (MTE). *Annals of Biological Research*. **4** (3), 130-133.
- Klink A, Macioł A, Wisłocka M, Krawczyk J** (2012). Metal accumulation and distribution in the organs of *Typha latifolia* L. (cattail) and their potential use in bioindication. *Limnologica Ecol Manag Inland Waters*. **43**, 164-168.
- Köbbing JF, Thevs N, Zerbe S** (2014). The utilisation of reed (*Phragmites australis*): a review. *Mires and Peat*. **13**, 1-14.
- Kohen R, Nyska A** (2002). Oxidation of biological systems: Oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantification. *Toxicol Pathol*. **30**, 620-650.
- Kolonel LN** (1976). Association of cadmium with renal cancer. *Cancer*. **37**, 1782-1787.
- Korzeniowska J, Stanisławska-Głubiak E** (2015). Phytoremediation potential of *Miscanthus × giganteus* and *Spartina pectinata* soil contaminated with heavy metals. *Environ Sci Pollut Res*. **22**, 11648-11657.
- Kramer U, Cotter-Howells JD, Charnock JM, Baker AJM, Smith JAC** (1996). Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature*. **373**, 635-638.
- Krazakowa M, Kolodziejczak M, Drapikowska M, Jakubiak H** (2003). The variability of reed (*Phragmites australis* (CAV) TRIN. EX steud (POACEAE) populations expressed in morphological traits of panicles. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*. **72** (2), 157-160.
- Kredics L, Antal Z, Manczinger L, Szekeres A, Kevei F, Nagy E** (2003). Influence of Environmental Parameters on Trichoderma Strains with Biocontrol Potential. *Food Technol. Biotechnol*. **41** (1), 37-42.
- Kumar KS, Dahms HU, Won EJ, Lee JS, Shin KH** (2015). Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **113**, 329-352.
- Labonne M, Benothman D, Luck JM** (2001). Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chemical Geology*, **181**, 181-191.
- Lamand M** (1991). Les oligo-éléments dans la biosphère. Dans Les oligo-éléments en médecine (Ed), et en biologie, Chappuis P, SFERETE, Lavoisier Tec&Doc, Paris, 25-39.
- LeDuc DL, Terry N** (2005). Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water. *J Ind Microbiol Biotechnol*. **32**, 514-520.
- Lefebvre O, Moletta R** (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water research*. **40**, 3671-3682.
- Levasseur P** (2002). Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porc. *Techni porc*. **25** (1), 19-25.
- Levasseur P, Texier C** (2001). Teneurs en éléments-trace métalliques des aliments et des lisiers de porcs à l'engrais, de truies et de porcelets. *Journées Rech Porcine en France*. **33**, 57-62.
- Li HB, Wong CC, Cheng KW, Chen F** (2008). Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. *LWT-Food Science and Technology*. **41**, 385-90.
- Llusar M, Bermejo T, Primo JE, Gargori C, Esteve V, Monrós G** (2017). Karrooite green pigments doped with Co and Zn: synthesis, color properties and stability in ceramic glazes. *Ceramics International*. Article in press.
- Ma JF, Zheng SJ, Hiradate S, Matsumoto H** (1997). Detoxifying aluminium with buckwheat. *Nature*. **390**, 569-570.
- Maanan M, Zourarah B, Carruesco C, Ajjane A, Naud J** (2004). The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *Journal of African Earth Sciences*, **39** (3-5), 473-483.
- Mahamane AA, Guel B** (2015). Caractérisation physico-chimiques des eaux souterraines de la localité de Yamtenga (Burkina Faso). *Int J Biol Chem Sci*. **9** (1), 517-533.



- Makhoukh M**, Sbaa M, Berrahou A, Clooster MV (2011). Contribution à l'étude physico-chimique des eaux superficielles de l'Oued Moulouya (Maroc oriental). *Larhyss Journal*. **(9)**, 149-169.
- Mal TK**, Narine L (2004). The biology of Canadian weeds. 129. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. *Can J Plant sci*. 365-396.
- Martens LK** (1999). The plant food component of the diet at the late Mesolithic (Ertebolle) settlement at Tybrind Vig, Denmark. *Veget Hist Archaeobot*. **8**, 117-127.
- Martínez Domínguez D**, Córdoba García F, Canalejo Raya A, Torronteras Santiago R (2010). Cadmium-induced oxidative stress and the response of the antioxidative defense system in *Spartina densiflora*. *Physiol Plant*. **139**, 289-302.
- Matini L**, Moutou JM, Kongo-Mantono MS (2009). Evaluation hydro-chimique des eaux souterraines en milieu urbain au Sud-Ouest de Brazzaville, Congo. *Afrique Science*. **5 (1)**, 82- 98.
- Matthijssens F**, Back P, Braeckman BP, Vanfleteren JR (2008). Prooxidant activity of the superoxide dismutase (SOD)-mimetic EUK-8 in proliferating and growth-arrested *Escherichia coli* cells. *Free Radic Biol Med*. **45**, 708 -715.
- McGrath SP**, Zhao FJ (2003). Phytoextraction of metals and metalloid from contaminated soils. *Curr Opin Biotechnol*. **14**, 277-282.
- McLaughlin MJ**, Singh BR (1999). Cadmium in soils and plants, eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht,
- Mehdi MM**, Belabbed BE, Djabri L, Hani A, Laour R (2007). Characteristics of the tiaret town landfill and its impact on groundwater quality. *Courrier du Savoir*. **(8)**, 93-99.
- Mehennaoui FZA**, Sahli L, Mehennaoui S (2009). Evaluation de la contamination par le cadmium, le plomb et le zinc de l'eau, des sédiments de l'Oued rhumel et son affluent le boumerzoug, et leur transfert vers une plante semi-aquatique : *Rorippa Nasturtium-Aquaticum* (L). *Sciences & Technologie*. **(29)**, 45-55.
- Merghem KA**, El Halouani H, Alnedhary AA, Dssouli K, Gharibi E, Qaid Alansi R, Al-Nahmi F (2016). Etude de l'impact des rejets d'eaux usées brutes et épurées sur la qualité de l'Oued Bani Houat (Bassin de Sanaa): Etude spatio-temporelle (Impact of raw and treated wastewater on quality surface water of Wadi Bani Houat (Sanaa Basin) Study spatial-temporal). *J Mater Environ Sci*. **7 (5)**, 1516-1530.
- Meydani M** (2000). Effect of functional food ingredients: vitamin E modulation of cardiovascular diseases and immune status in the elderly. *Am J Clin Nutr*, **71**, 1665-1668.
- Mir L** (2007). Exposition au manganèse chez des soudeurs travaillant en milieu confiné : effets sur les fonctions neurologiques, supérieures et pulmonaires. *Environnement, Risques & Santé*. **6 (5)**, 333-334.
- Misra S**, Gedamu L (1989). Heavy metal tolerant transgenic *Brassica napus* and *Nicotiana tabacum* plants. *Theoretical and Applied Genetics*. **78**, 161-168.
- Mitsui R**, Ono S, Karaki S, Kuwahara A (2005). Neural and non-neural mediation of propionate-induced contractile responses in the rat distal colon. *Neurogastroenterol Motil*. **17**, 585-594.
- Mitsui R**, Ono S, Karaki S, Kuwahara A (2005). Propionate Modulates Spontaneous Contractions via Enteric Nerves and Prostaglandin Release in the Rat Distal Colon. *Japanese Journal of Physiology*. **55**, 331-338.
- Mohan D**, Rajput S, Singh VK, Steele PH, Pittman Jr CU (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. **188**, 319-333.
- Moore JW** (1991). Inorganic contaminants of surface water (Research and Monitoring properties). *Springer series on environmental management*. 82-83.
- Mouni L**, Merabet D, Arkoub H, Moussaceb K (2009). Etude et caractérisation physico chimique des eaux de l'Oued Soummam (Algérie). *Sécheresse*. **20 (4)**, 360-366.
- Moussa M**, Baccar L, Ben Khemis R (2005). Ghar El Melh lagoon: Ecological diagnoses and future hydraulic restoration. *Rev Sci Eau*. **18**, 13-26.

- Mroczkowski W**, Stuczyński T (2006). The Effect of Microorganisms on the Spectrophotometric Determination of Nitrates in Contaminated Ground Waters. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **51**, 819-824.
- Murphy A**, Taiz L (1995). Comparison of metallothionein gene expression and nonprotein thiols in ten *Arabidopsis* ecotypes. Correlation with copper tolerance. *Plant Physiology*. **109**, 945-954.
- Muthanna JA** (2017). Application of raw and activated *Phragmites australis* as potential adsorbents for wastewater treatments. *Ecological Engineering*. **102**, 262-269.
- N'guessan YM**, Probst JL, Bur T, Probst A (2009). Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from. *Science of the Total Environment*. **407**, 2939-2952.
- Niencheski LFH**, Baumgarten MG (2000). Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem and Management*, **3**, 515-520.
- Nisbet M**, Verneaux J (1970). Composantes chimiques des eaux courantes discussion et proposition de classes en tant que bases d'interprétation des analyses chimiques. *Annales De Limnologie*. **6** (2), 161-190.
- Nollet P** (1996). Problèmes d'environnement. Dires d'experts. Ed. Technique et documentation. Lavoisier, Paris. 288.
- Norme OMS**, Normes d'eau potable. 1993.
- Norseth T** (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environ Health Perspect*. **40**, 121-130.
- Nouayti N**, Khattach D, Hilali M (2015). Assessment of physico-chemical quality of groundwater of the Jurassic aquifers in high basin of Ziz (Central High Atlas, Morocco). *J Mater Environ Sci*. **6** (4), 1068-1081.
- Nriagu JO** (1990). Global metal pollution: Poisoning the biosphere. *Environment*. **32**, 28-33.
- Ollendorf AL**, Mulholland SC, Rapp, jr G (1988). Phytolith Analysis as a Means of Plant Identification: *Arundo donax* and *Phragmites communis*. *Annals of Botany*. **61**, 209-214.
- Onivogui G**, Balde S, Bangoura K, Barry MK (2013). Évaluation des risques de pollution en métaux lourds (Hg, Cd, Pb, Co, Ni, Zn) des eaux et des sédiments de l'estuaire du fleuve Konkouré (Rep. de Guinée). *Afrique science*. **9** (3), 36-44.
- Ottabong E** (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Soil Sci Plant Anal*. **21**, 687-703.
- Panda K**, Chattopadhyay R, Ghosh MK, Chattopadhyay DJ, Chatterjee IB (1999). Vitamin C prevents cigarette smoke induced oxidative damage of proteins and increased proteolysis. *Free Radic Biol Med*. **27**, 1064-1079.
- Pempkowiaka J**, Chiffolleau JF, Staniszevska A (2000). The Vertical and Horizontal Distribution of Selected Trace Metals in the Baltic Sea off Poland. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. **51**, 115-125.
- Person A**, Petit-Covieux F, Le Moulec Y, Festy B (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne. *Pollution Atmosphérique*. **193**, 75-88.
- Philibert C**, Poey J (2000). Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires*. **(323)**, 35-43.
- Pilon-Smits E** (2005). Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*. **56**, 15-39.
- Pokora W**, Reszka J, Tukaj Z (2003). Activities of superoxide dismutase (SOD) isoform during growth of *Scenedesmus* (Chlorophyta) species and strains grown in batch cultures. *Acta Physiol Plant*. **25** (4), 375-384.
- Pourcher E**, Remillard S (2009). Le manganèse et l'intoxication professionnelle. *Le médecin du Québec*. **44** (10), 71-73.
- Prabhakaran K**, Chapman GD, Gunasekar PG (2009). BNIP3 up-regulation and mitochondrial dysfunction in manganese-induced neurotoxicity. *Neurotoxicology*. **30**, 414-422.
- Pugh RE**, Dick DG, Fredeen AL (2002). Heavy Metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) Contents of Plant Foliage near the Anvil Range Lead/Zinc Mine, Faro, Yukon Territory. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **52**, 273-279.

- Que F, Mao L, Pan X** (2006). Antioxidant activities of Wve Chinese rice wines and the involvement of phenolic compounds. *Food Res Intern.* **39**, 581-587.
- Rahmatullah M, Ferdousi D, Mollik MAH, Jahan R, Chowdhury MH, Haque WM** (2010). A survey of medicinal plants used by kavirajes of chalna area, Khulna district, Bangladesh. *Afr. J. Trad. CAM.* **7 (2)**, 91-97.
- Rahmoune C, Semadi A** (1995). Influence de la pollution atmosphérique sur récoltes agricoles de la région d'Annaba. *Revue des Sciences et Technologie.* **6**, 31-41.
- Rainey MP, Tyler AN, Gilvear DJ, Bryant RG, McDonald P** (2003). Mapping intertidal estuarine sediment grain size distributions through airborne remote sensing. *Remote Sensing of Environment.* **86**, 480-490.
- Raissouni M, Djebary Tahiri Z, El arrim A, Er-raioui H** (2016). Heavy metal concentration of surface water of Martil's watershed leading into the Moroccan Western Mediterranean. *International Journal of Innovation and Applied Studies.* **17 (2)**, 447-459.
- Raman BV, Vamsikrishna AN, Ramgopal M, Balaji M** (2012). Anti-diabetic efficacy of ethanolic extract of *Phragmites vallisneria* on stzinduced diabetic rats. *Int J Pharm Pharm Sci.* **4 (1)**, 118-120.
- Raweh S, Belghyti D, Al-zaemey AB, El guamri Y, Elkharrim K** (2011). Qualité physico-chimique des eaux usées de la station d'épuration de la ville de S'anaa (Yémen). *Int J Biol Chem Sci.* **5 (1)**, 1-10.
- Reddy KR, Gale PM** (1994). Wetland processes and water quality: a symposium overview. *J. Environ. Qual.* **23**, 875-877.
- Reggam A, Bouchelaghem H, Houhamdi M** (2015). Physico-chemical quality of the waters of the Oued Seybouse (Northeastern Algeria): Characterization and Principal Component Analysis. *J Mater Environ Sci.* **6 (5)**, 1417-1425.
- Reimold RJ** (1994). Wetlands functions and vales. 55-78. dans Applied wetlands science and technology. Editeur: D. M. Kent. Lewis Publishers. Boca Raton, 436.
- Rengel Z** (1999). Heavy Metals as Essential Nutrients. In: Prasad, MNV. Hagemayer J. (Eds). Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems. Springer-Verlag, Berlin 231- 251.
- Richard FC, Bourg ACM** (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat Res.* **25 (7)**, 807-816.
- Robinson KM, Janes MS, Pehar M, Monette JS, Ross MF, Hagen TM, Murphy MP, Beckman JS** (2006). Selective fluorescent imaging of superoxide in vivo using ethidium-based probes. *Proc Natl Acad Sci U S A.* **103 (41)**, 15038-15043.
- Rocha ACS, Almeida CMR, Basto MCP, Vasconcelos MTSD** (2014). Antioxidant response of *Phragmites australis* to Cu and Cd contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* **109**, 152-160.
- Rodier J, Bazin C, Broutin JP, Champsaur H, Rodi L** (2005). L'analyse de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eau de mer. 8ème Ed. DUNOD. Paris. 1383.
- Rodolph P** (1990). Le grand livre de l'eau, la manufacture, Cité des sciences. Paris, 160-370.
- Sa Lrvd, Oliveira Mald, Cammarota MC, Matos A, Ferreira-Leitao VS** (2011). Simultaneous analysis of carbohydrates and volatile fatty acids by HPLC for monitoring fermentative biohydrogen production. *International journal of hydrogen energy.* **36**, 15177- 5186.
- Saka S, Bahi A, Aouacheri W** (2011). L'effet du stress oxydant induit par l'acétate de plomb sur le système enzymatique du glutathion chez les rats. *Ann Toxicol Anal.* **23(3)**, 139-145.
- Saltonstall K** (2002). Cryptic invasion by a non-native genotype of the common reed, *Phragmites australis*, into North America. *PNAS.* **99 (4)**, 2445-2449.
- Sancey B, Morin-Crini N, Lucas LF, Degiorgi F, Minary JF, Badot PM, Crini G** (2010). La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. *Revue des Sciences de l'Eau.* **23 (3)**, 275-287.
- Sanjeevkumar UMKCB, Nayaka HB, Londonkar RL** (2014). Evaluation of in vitro anti-thrombolytic activity and cytotoxicity potential of typha angustifolia l leaves extracts. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.* **6**, 81-85.

- Sardar** AA, Khan ZUD, Perveen A, Farid S, Khan IU (2014). In vitro antioxidant potential and free radical scavenging activity of various extracts of pollen of *Typha domigensis* Pers. *Pak J Pharm Sci.* **27** (2), 279-284.
- Schröder** P, Collins C (2002). Conjugating Enzymes Involved in Xenobiotic Metabolism of Organic Xenobiotics in Plants. *Int. J. Phytorem.* **4**, 247-265.
- Schubert** GE, Sinner E, Otten G (1997). Resistanz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. *Virch Arch. Abt. Path. Anat.* **353**, 207-220.
- Seidal** K, Jorgensen N, Elinder CG, Sjogren B, Vahter M (1993). Fatal cadmium-induced pneumonitis. *Scand J Work Environ Health.* **19**, 429-431.
- Shafer** MM, Overdier JT, Hurley JP, Armstrong D, Webb D (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology.* **136**, 71-97
- Shivhare** Y (2011). Medicinal Plants as Source of Antiemetic Agents: A Review. *Asian J Pharm Tech.* **1** (2), 25-27.
- Slim** K, Atoui A, Elzein G, Temsah M (2012). Effets des facteurs environnementaux sur la qualite de l'eau et la proliferation toxique des cyanobacteries du lac karaoun (Liban). *Larhyss Journal.* (10), 29-43.
- Soto-Jiménez** MF, Pérez-Osuna F (2001). Distribution and normalization of Heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **53** (3), 259-274.
- Sriram** K, Lin GX, Jefferson AM (2012). Manganese accumulation in nail clippings as a biomarker of welding fume exposure and neurotoxicity. *Toxicology.* **291** (1-3), 73-82.
- Stadler** J, Trockfeld J, Schmalix WA, Brill T, Siewert JR, Greim H, Doehmer J (1994). Inhibition of cytochromes P4501A by nitric oxide. *Proc Natl Acad Sci USA.* **91**, 3559-3563.
- Sunda** WG (1989). Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biology of Oceanography*, **6**, 411-442.
- Suresh** G, Ramasamy V, Meenakshisundaram V, Venkatachalapathy R, Ponnusamy V (2011). Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. *Applied Radiation and Isotopes.* **69**, 1466-1474.
- Svartengren** M, Elinder CG, Friberg L, Lind B (1986). Distribution and concentration of cadmium in human kidney. *Environ Res.* **39**, 1-7.
- Tanouayi** G, Gnandi K, Ahoudi H, Ouro-sama K (2015). La contamination métallique des eaux de surface et des eaux souterraines de la zone minière d'exploitation des phosphates de hahotoe-kpogame (sud-togo) : cas du cadmium, plomb, cuivre et nickel. *Larhyss Journal.* **21**, 35-50.
- Taouil** H, Ibn Ahmed S, El Assyry A, Hajjaji N, Srhiri A, Elomari F, Daagare A (2013). Manganese, nickel, lead, chromium and cadmium in the watershed Guir, impact on the quality of wells water in Tiykomyne (Eastern Morocco). *International Journal of Agricultural Policy and Research.* **1** (5), 150-155.
- Tiglyene** S, Jaouad A, Mandi L (2008). Mobilité et spéciation du chrome dans un système à *Phragmites australis* de traitement des eaux usées de tanneries. *Journal of Water Science.* **21** (1), 1-16.
- Tiglyene** S, Mandi L, Jaouad A (2005). Removal of Chromium from tannery wastewater by vertical infiltration reed beds. *Rev Sci Eau.* **18** (2), 177-198.
- Toklo** RM, Josse RG, Topanou N, Togbe AFC, Dossou-yovo P, Coulomb B (2015). Physico-chemical characterization of the leachates of a discharge: case of sanitary burying place of Ouèssè-Ouidah (South of Benin). *International Journal of Innovation and Applied Studies.* **13** (4), 921-928.
- Trabelsi** R, Zaïri M, Smida H, Ben Dhia H (2005). Salinisation des nappes côtières : cas de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie. *C R Geoscience.* **337**, 515-524.
- Turpin** N, Vernier F, Joncour F (1997). Transferts de nutriments des sols vers les eaux – Influence des pratiques agricoles. *Ingénieries – EAT.* (11), 3-16.

- Ullah A, Heng S, Munis MFH, Fahad S, Yang X (2015).** Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. *Environmental and Experimental Botany*. **117**, 28-40.
- Uveges JL, Corbett AL, Mal TK (2002).** Effects of lead contamination on the growth of *Lythrum salicaria* (purple loosestrife). *Environmental pollution*. **120**, 319-323.
- Vazquez GF, Sharma VK, Magallanes VR, Marmolejo AJ (1999).** Heavy metals in a Coastal Lagoon of the Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bull*, **38**, 479-485.
- Vertes F (1995).** Accumulation en phosphore et métaux lourds dans les sols d'exploitations d'élevage intensif en Bretagne occidentale. *Ingénieries EAT*. 45-50.
- Vitry V, Delaunois F, Tosar F (2014).** Corrosion behaviour and biocorrosion of galvanized steel water distribution systems. *Bioelectrochemistry*. **97**, 110-119.
- Vymazal J, Švehla J, Kro pfelova L, Chrastny V (2007).** Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *Sci. Total Environ*. **380**, 154-162.
- Watak S, Patil SS (2012).** Formation and Evaluation of Herbomineral Complex. *Asian J Pharm Ana*. **2**, 52-67.
- Weiss B (2006).** Economic implication of manganese neurotoxicity. *Neurotoxicology*. **27**, 362-368.
- Windham L, Weis JS, Weis P (2003).** Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed).
- Wu Q, Zhou H, Tam NFY, Tian Y, Tan Y, Zhou S, Li Q, Chen Y, Leung JYS (2016).** Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. *Marine Pollution Bulletin*. Article in press.
- Yasari E, Vahedi A (2011).** Study of Iranian Biospherical Reservation Areas for Medicinal Plants Diversity. *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*. **5** (2), 53-56.
- Yoshinaga T, Ohta K (1990).** Spectrophotometric Determination of Chloride Ion Using Mercury Thiocyanate and Iron Alum. *Analytical Sciences*. **6**, 57-60.
- Yu BP (1994).** Cellular Defenses against Damage from Reactive Oxygen Species. *Physiol Rev*. **74** (1), 139-162.
- Yu BP (1994).** Cellular Defenses Against Damage From Reactive Oxygen Species. *Physiol Rev*. **74** (1), 139-162.
- Zadorojny C, Saxton S, Finger R (1973).** Spectrophotometric Determination of Ammonia. *Journal Water Pollution Control Federation*. **45** (5), 905-912.
- Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais JF (2009).** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau*. **22**(4), 535-564.
- Zhao, C., J. Xu, Q. Li, S. Li, P. Wang, F. Xiang, 2014.** Cloning and Characterization of a *Phragmitesaustralis* *Phytochelatine* Synthase (PaPCS) and Achieving Cd Tolerance in Tall Fescue. *Plos one*. **9**, 1-10.
- Zhiwen L, Xingzhong Y, Xiangying C, Xiaoxia C (2013).** Accumulation ability of wetland plants for copper in water body. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. **11** (3&4), 2145-2147.
- Zhu YL, Pilon-Smits EAH, Tarun AS, Weber SU, Jouanin L, Terry N (1999).** Cadmium tolerance and accumulation in Indian mustard is enhanced by overexpressing  $\gamma$ glutamylcysteine synthetase. *Plant Physiology*. **121**, 1169-1177.
- Zirmi-zembri N, Kadi SA (2016).** Valeur nutritive des principales ressources fourragères utilisées en Algérie. 1- Les fourrages naturels herbacés. *Livestock Research for Rural Development*. **28** (8), 134-151.

### **Annexe 1. Dosage des sulfates $\text{SO}_4^{2-}$**

Les ions sulfates sont précipités par le chlorure de baryum sous forme de sulfate de baryum très peu soluble d'une couleur blanche opaque, ce dernier est maintenu en suspension par la gélatine. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration des ions sulfates.

5 ml de l'échantillon ou de standard  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (10, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mg/l dans de l'eau distillé) sont mélangés avec 15ml d'une solution de gélatine, chlorure de baryum et de phénol (2%, 10% et 0.05% respectivement) préparée auparavant dans de l'eau distillée. Le contrôle est préparé de la même manière, sauf que l'échantillon est substitué par de l'eau distillée. Agiter fortement le mélange. Après 30 mn d'incubation, les échantillons et les standards sont versés dans les piluliers de plateau tournant de l'auto-analyseur de spectrophotomètre UV-visible (UV/Vis spectrophotomètre LAMDA 25, DR/2000 HACH) et l'absorbance est lue à 495nm contre un témoin. Les concentrations en mg/l des ions de sulfate des échantillons sont obtenues par projection sur la courbe d'étalonnage.

### **Annexe 2. Dosage des nitrates $\text{NO}_3^-$**

L'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) est la principale forme d'azote combiné trouvée dans les eaux naturelles. Il constitue le stade final de l'oxydation de l'azote. L'ion nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) s'oxyde facilement en ion nitrate et pour cette raison, il est rarement présent en concentration importante dans les eaux naturelles. Pour la détermination des ions nitrates et nitrites, le nitrate est d'abord réduit en nitrite en milieu alcalin par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine. En présence de sulfate de cuivre qui agit comme un catalyseur. Le nitrite peut être dosé sans le nitrate en éliminant l'étape de réduction. Le nitrite réagit avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui se combine en milieu acide avec le dihydrochlorure de N-(1-naphthyl)-éthylènediamine pour former un composé rose à violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des ions nitrite et nitrate.

A 1 ml de l'échantillon ou de la solution de  $\text{KNO}_3$  (standard 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, et 10 mg/l préparés à partir d'une solution mère de 1g/l), 5ml de NaOH et 5ml de premier réactif (Hydrazine 13g/l et  $\text{CuSO}_4$  préparé auparavant par un rapport de 1 : 1 v/v) sont ajoutés. Après 1 heure d'incubation à l'obscurité, 40ml de deuxième réactif (Acétate de sodium, Acide sulfanilique, EDTA, Naphtylamine, Acétone 1 : 1 : 1 : 1 : 0.5 ml) sont ajoutés au mélange ce qui permet d'obtenir une couleur rose claire qui devienne rose fuchsia après 15 mn d'incubation à l'obscurité.

Ensuite l'absorbance des échantillons et les standards sont lues à 520 nm contre un blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV/Vis spectrophotomètre LAMDA 25, DR/2000 HACH) auto-analyseur. Le contrôle est préparé de la même manière, sauf que l'échantillon est substitué par de l'eau distillée. Les concentrations de nitrate (mg/l) des échantillons sont obtenues par projection sur la courbe d'étalonnage.

### **Annexe 3. Dosage des nitrites $\text{NO}_2^-$**

50 ml d'eau à analyser ou de standard  $\text{NaNO}_2^-$  (100 mg/l de nitrite préparée par 150 mg de nitrite de sodium, la gamme d'étalonnage utilisée 1, 2, 4, 6, 8 et 10 mg/l dans de l'eau distillée) sont mélangés avec 1 ml d'EDTA (5g/l dans de l'eau distillé utilisé pour complexer les métaux qui peuvent provoquer des interférences) et 1 ml d'acide sulfanilique 0.8%. Après 10 mn, 1ml de naphthylamine (0.6% dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) et 1ml de tampon acétate sont ajoutés au milieu réactionnel successivement et l'absorbance est lue à 520nm. Le contrôle est préparé de la même manière, sauf que l'échantillon est substitué par de l'eau distillée. Les concentrations de nitrate (mg/l) des échantillons sont obtenues par projection sur la droite d'étalonnage.

### **Annexe 4. Dosage des phosphates $\text{PO}_4^-$**

Le molybdate d'ammonium réagit en milieu acide en présence de phosphate et forme un complexe phospho-molybdique réduit par l'acide ascorbique ce qui permet de développer une coloration bleue (bleu de molybdène) susceptible d'un dosage colorimétrique.



A 20 ml de l'eau à analyser ou de standard phosphate d'hydrogène-potassique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 et 5 mg/l dans de l'eau distillé) 3ml de molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  25% et 1 ml d'acide ascorbique sont ajoutés. Le mélange est ensuite incubé au bain marie à 80°C pendant 10 mn. après refroidissement la lecture est effectuée à une longueur d'onde de 820nm et les résultats sont exprimés en mg/l par projection sur la courbe d'étalonnage. Le contrôle est préparé de la même manière, sauf que l'échantillon est substitué par de l'eau distillée.

### **Annexe 5. Dosage de l'ammonium $\text{NH}_4$**

Pour le dosage de l'ammonium par la méthode de Berthelot basée sur l'action de l'hypochlorite (2 noyaux phénol fixent 1 atome d'azote pour donner l'indophénol bleu ayant un maximum d'absorption à 625 nm. la couleur bleue est proportionnelle à La concentration de  $\text{NH}_4^+$ .

A 20ml d'échantillon ou d'étalon  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 et 2 mg/l), 2 ml de la solution complexante (tartrate de sodium potassium 23%, phénate de sodium 20% et nitroprussiate de sodium 1%) sont ajoutés. En suite 0.5 ml d'hypochlorite sont ajoutés immédiatement au milieu réactionnel. Sous l'action de l'hypochlorite, 2noyaux phénol fixent 1 atome d'azote pour donner l'indophénol bleu ayant un maximum d'absorption à 625 nm.

### **Annexe 6. Alcalinité**

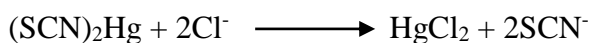
Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. La mesure est importante, car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH des eaux naturelles varie normalement en fonction du système bicarbonates-carbonates.

L'alcalinité des eaux est due principalement à la présence des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ou bicarbonate. En présence d'un indicateur du pH (Hélianthine) la titration par l'acide sulfurique indique par une couleur jaune à un pH de 4.6 au volume correspond à la concentration des ions bicarbonate.

Le dosage est effectué sur 50 ml d'échantillon par titration potentiométrique de GRAN à l'aide d'acide sulfurique 0.05N en présence d'hélianthine (0.1% dans de l'eau distillé) comme un indicateur de pH (vire de jaune à l'orange en milieu acide). Le point de neutralisation au pH mètre est repéré à 4.6 pour les bicarbonates. Ces titrations sont réalisées par ménotrateur Mettler DL 40 RC équipé d'une électrode de pH combiné d'un vase de titration classique (capacité 10 à 50 ml), d'une imprimante et d'un enregistreur. Les résultats obtenus en Volume équivalent sont multipliés à 1 (titre de bicarbonate) et au poids moléculaire de  $\text{HCO}_3^-$  (61 g/mol) pour obtenir la concentration en mg/l.

### **Annexe 7. Dosage du chlore**

Dans les eaux de l'Oued K'sob, les ions chlorures sont déterminés à l'aide de thiocyanate mercurique qui réagit en présence d'ions chlorures par double décomposition. Il se forme du chlorure mercurique insoluble (précipité) et libère les ions sulfocyanures.



Les ions sulfocyanures en présence d'ions ferriques donnent un complexe rouge intense. La couleur est proportionnelle aux ions  $\text{SCN}^-$  et donc aux ions  $\text{Cl}^-$ .

5ml de l'échantillon ou de standard (gamme de KCl de 50-100-200-400-600-800-1000 mg/l) est mélangé avec 15 ml de thiocyanate mercurique  $(\text{SCN})_2\text{Hg}$  10% et 15 ml d'alun ferrique (1% dans  $\text{HNO}_3$  65%), après 15 mn l'intensité de la couleur rouge est lue à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV/Vis spectrophotomètre LAMDA 25, DR/2000 HACH) à 460 nm.

### **Annexe 8. Dosage des cations**

Les échantillons et les standards ( $\text{NaCl}$  0.5-1-2-4-6-8-10 mg/l,  $\text{KCl}$  0.1-0.25-0.5-1-1.5-2-3-4-5 mg/l,  $\text{CaCl}_2$  1-2-3-4-5 mg/l et  $\text{MgCl}_2$  2-4-6-8-10) sont pulvérisés directement au sein d'une flamme oxygène-acétylène de spectrophotomètre à flamme (photomètre de flamme modèle BWB-1

Performance Plus) et les concentrations des cations (mg/l) des échantillons sont obtenues par projection sur la droite d'étalonnage.

### **Annexe 9. Matière organique**

Cette technique est basée sur l'oxydation de l'échantillon par un excès de permanganate de potassium en milieu acide et à chaud.

Le reste de permanganate (non réagi) est réduit par un excès connu de sulfate ferreux ammoniacal et le sulfate ferreux non réagi est titré par le permanganate.

100 ml d'eau à analyser est mélangée avec 10ml d'acide sulfurique 0.5N. Après l'ébullition, 5ml de  $\text{KMNO}_4$  (0.05N) est ajouté au milieu réactionnel est le mélange est porté à l'ébullition pendant 10 mn. Après refroidissement, 20 ml de sulfate ferreux ammoniacal (0.01N) est ajoutés et l'excès de sulfate ferreux est dosé par le permanganate (0.05N). Le contrôle est préparé de la même manière en remplaçant l'échantillon par de l'eau distillée. Les résultats peuvent être exprimés en mg/l  $\text{KMNO}_4$  ou en mg/l de la concentration en  $\text{O}_2$  produite et calculés comme suit :

$$\text{O}_2 \text{ (mg/l)} = \text{V1-V0}$$

**V1** : le volume de permanganate test.

**V0** : le volume de permanganate témoin.

### **Annexe 10. Demande Chimique en Oxygène**

La présence d'un oxydant puissant en excès qui est le dichromate de potassium oxyde à chaud tous les composés réducteurs polluants de l'échantillon en milieu acide sulfurique et en présence d'un catalyseur de sulfate d'argent. L'effet négatif des ions chlorures est masqué par l'addition de sulfate mercurieux au début de la digestion. L'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr permettant ainsi le calcul de la DCO.

10 ml de l'échantillon et mélangé avec 5 ml de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0.04 mol/l dans un milieu  $\text{HgSO}_4$ -eau distillé- $\text{H}_2\text{SO}_4$  80/700/100 p/v/v) dans des tubes de DCO. Après ébullition 15 ml de catalyseur (sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  1% dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 mol/l) est ajouté au milieu réactionnel puis les tubes sont installés immédiatement dans le bloc chauffant de DCO mètre (- Bac -Digest RAT 2) à une température de 150°C (30 mn) puis 170°C pendant 30 mn. Après refroidissement, le réfrigérant connecté toujours avec les tubes est rincé avec 75 ml d'eau distillé. A la fin l'excès de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est titré par le sel de Mohr  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 mol/l dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 mol/l en présence de deux gouttes de ferrozine (indicateur coloré préparé par un mélange de  $\text{FeSO}_4$  0.7 % et phénantroline-1 1.5 % dans  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le blanc est réalisé de la même manière que le test en remplaçant l'échantillon par de l'eau distillé. La DCO en mg  $\text{O}_2$ /l est calculé selon la formule suivante :

$$\text{DCO en mg O}_2\text{/l} = 8000 \times \text{T} \times (\text{V2-V1}) / \text{Pe}$$

**T** : Titre de sel de Mohr.

**V1** : volume de sel de Mohr utilisé pour la titration de l'échantillon.

**V2** : volume de sel de Mohr utilisé pour la titration de blanc.

**Pe** : la prise d'essai (10 ml).

### **Annexe 11. Chélation du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ )**

Un volume de 500 $\mu\text{l}$  des solutions des extraits de différentes fraction de la feuille, la tige et les racines (1mg/ml dans le DMSO) ou 500 $\mu\text{l}$  de la solution d'EDTA (chélateur standard, 1mg/ml dans l'eau distillée) est mélangé avec 50  $\mu\text{l}$   $\text{FeSO}_4$  (2 mM dans l'eau distillée) et 450 $\mu\text{l}$  de méthanol. Après 5 mn, 50  $\mu\text{l}$  de ferrozine (5 mM dans l'eau distillée) est ajouté au milieu réactionnel. Le mélange est bien agité puis laisser pour réagir pendant 10 mn à température ambiante, permettant ainsi la complexation du fer résiduel et la formation d'un chromophore rouge ( $\text{Fe}(\text{II})$ -Ferrozine) ayant un maximum d'absorption à 562nm. Le contrôle est préparé de la même manière en



remplaçant l'échantillon par de l'eau distillée. Le pourcentage de l'activité de chélation des extraits est calculé comme suit :

$$\% \text{ Chélation} = [(Ac - Ae) / Ac] * 100$$

**Ac** : Absorbance du contrôle. **Ae** : Absorbance de l'échantillon.

### **Annexe 12. Chélation du zinc**

L'effet chélateur des extraits de l'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, des tiges et des racines du roseau est déterminé par le test du murexide qui est capable de former un complexe avec les ions de zinc. L'absorbance obtenue est inversement proportionnelle à l'activité de chélation.

Un volume de 0,5 ml de DMSO contenant différents volumes (25, 50, 75, 100, 125 et 175 µl) prélevés à partir des solutions mère des extraits (fractions) de EHF, ECF, EAEF, EMF, EHT, ECT, EAET, EMT, EHR, ECR, EAER et EMR (préparées préalablement dans du DMSO avec la même concentration 1mg/ml) ou bien différents volumes d'EDTA (25, 50, 75, 100, 125 et 175 µl prélevés à partir d'une solution mère 1mg/ml dans de l'eau distillée). Ce volume de différentes préparations (échantillons ou standard) est mélangé avec 1.6 ml d'eau désionisée et 0,1 ml de la solution de ZnCl<sub>2</sub> 8mM préparée dans de tampon HCl (0,1M préparé par l'addition de la solution de KCl 0,1M jusqu'à pH 5). 30 seconds après 0.1ml de la solution de murexide (5 mM dans le même tampon) est ajoutés au mélange. Le murexide réagit avec les ions bivalents du zinc et forme un complexe (magenta) stable et très soluble dans l'eau. Ensuite le mélange est laissé pour réagir pendant 10 mn à l'obscurité afin de mesuré les absorbances à 462 nm. Le contrôle est préparé de la même manière en remplaçant l'échantillon par l'eau désionisée. La diminution de l'absorbance indique l'augmentation de l'effet de chélation. Le % de l'activité de chélation de zinc des extraits est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ Effet de chélation} = [(Ac - Ae) / Ac] \times 100$$

**Ac** : Absorbance du contrôle. **Ae** : Absorbance de l'échantillon.

### **Annexe 13. Chélation du cuivre**

L'effet chélateur des extraits de l'hexane, acétate d'éthyle, chloroforme et méthanol des feuilles, des tiges et des racines du roseau est déterminé par le test du murexide qui est capable de former un complexe avec les ions de cuivre. L'absorbance obtenue est inversement proportionnelle à l'activité de chélation.

L'évaluation de l'effet de chélation des extraits de différentes parties du *Phragmites australis* envers les ions du cuivre est réalisée selon la méthode du murexide décrite par Watak et patil, (2012). Pratiquement, 0,5 ml de différentes solutions (1, 2, 3, 4, 5 et 7 mg/ml) des extraits de EHF, ECF, EAEF, EMF, EHT, ECT, EAET, EMT, EHR, ECR, EAER et EMR préparés dans du DMSO ou bien d'EDTA (10, 20, 30, 40, 50 et 70 µg/ml) préparés dans de l'eau distillée est mélangé avec 1.6 ml d'eau désionisée et 0,1 ml de la solution de CuSO<sub>4</sub> 8mM préparée dans de tampon HCl (0,1M préparé par l'addition de la solution de KCl 0,1M jusqu'à pH 5). 30 seconds après 0.1ml de la solution de murexide (5 mM dans le même tampon) est ajoutés au mélange.

Le murexide réagit avec les ions bivalents du cuivre et forme un complexe (magenta) stable et très soluble dans l'eau. Ensuite le mélange est laissé pour réagir pendant 10 mn à l'obscurité afin de mesurer les absorbances à 462 nm. Le contrôle est préparé de la même manière en remplaçant l'échantillon par l'eau désionisée. La diminution de l'absorbance indique l'augmentation de l'effet de chélation. Le pourcentage de l'activité de chélation de cuivre des extraits est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ Effet de chélation} = [(Ac - Ae) / Ac] \times 100$$

**Ac** : Absorbance du contrôle. **Ae** : Absorbance de l'échantillon.