

## COMPARAISON DE TROIS TECHNIQUES D'EXTRACTION POUR LA DETERMINATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'OUED RHUMEL ET SON AFFLUENT L'OUED BOUMERZOUG EN ZONE URBAINE (CONSTANTINE)

Reçu le 12/11/2003 – Accepté le 25/02/2004

### Résumé

L'objectif de notre étude était de comparer trois techniques d'extraction des éléments traces métalliques (ETM) dans un échantillon de référence certifié (SED LAKE 1). L'extraction par l'eau régale (HCl + HNO<sub>3</sub>) (3 : 1 ; v/v), la digestion humide utilisant un mélange d'HNO<sub>3</sub> et d'HCl (10 : 4 ; v/v) avec chauffage à reflux suivie d'une mise en solution des éléments traces métalliques par de l'HCl (1N) et enfin une méthode d'extraction qui combine une calcination sèche à 450°C en présence de nitrate d'ammonium suivie d'une dissolution par de l'HCl 1N, ont été utilisées. Le dosage était effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. La dernière technique paraît la plus précise et la plus reproductible avec un taux de récupération proche de 100%. Cette méthode d'extraction a été appliquée aux sédiments échantillonnés dans les Oueds Rhumel et Boumerzoug en zone urbaine afin d'évaluer le niveau de contamination métallique.

**Mots clés:** Extractions, Eléments Traces Métalliques, Sédiment, Oued Rhumel.

### Abstract

The aim of our study was to compare three digestion methods of trace metal elements (TME) which are measured with atomic absorption spectrophotometer. A certified reference material (SED LAKE 1) was used.

The aqua regia (HCl+HNO<sub>3</sub>) (3:1, v/v), a wet digestion using a mixture of HNO<sub>3</sub> and HCl (10 :4; v/v) following by TME dissolution with HCl (1N) and finally a method which combine a dry digestion (450°C) in presence of ammonium nitrate (1%) following by HCl (1N) dissolution of TME, are performed. The last method seems the accurate since the recovery percentage was close to 100% whatever the TME. The method was applied to sediments sampled in Rhumel and Boumerzoug wadi stations selected in urban area in order to assess the TME level contamination.

**Keywords:** Digestion, Trace Metal Element, Sediment, Rhumel Wadi.

### F.-Z. AFRI-MEHENNAOUI

Laboratoire de Biologie  
et Environnement  
Faculté des Sciences  
Université Mentouri  
Constantine (Algérie)

### S. MEHENNAOUI

Département des Sciences  
Vétérinaires  
Faculté des Sciences  
Université Hadj-Lakhdar  
Batna (Algérie)

### ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة 3 طرق مختلفة لإستخلاص العناصر المعدنية النادرة والموجودة في عينة قياسية (SED LAKE 1).

في الطريقة الأولى تم الإستخلاص بواسطة حمض الماء الملكي والمكون من أحجام حمض النتريك HNO<sub>3</sub> وحجم من حمض الهيدروكلوريك HCl (3:1)، أما الطريقة الثانية فتم إستخدام الهضم الرطب للعينة مع التسخين المغلق، بينما في الطريقة الثالثة فقد تم الجمع بين الحرق الجاف على درجة حرارة 450 دم في وجود نترات الألمونيوم ثم التذويب في محلول HCl 1 عياري. بينت النتائج المتحصل عليهما أن الطريقة الأخيرة كانت أكثر دقة وأكثر إحتفاظاً بالمعدن 100% مهما كان نوع المعدن المدروس. كما تم تطبيق هذه الطريقة على عينات من الرواسب من وادي الرمال ووادي بومرزوق بالقرب من منطقة عمرانية وذلك بغرض التعرف على مستوى التلوث بالعناصر المعدنية النادرة بهذه المنطقة.

**الكلمات المفتاحية:** إستخلاص، العناصر المعدنية النادرة،رواسب، وادي الرمال.

Les techniques analytiques quantitatives appliquées aux multiples échantillons de l'environnement sont très diverses et variées [1]. La validation d'une technique par rapport à une autre est une démarche obligatoire pour un laboratoire [2]. Cette démarche permet d'établir une méthode de référence interne au laboratoire qui doit déterminer avec le maximum de précision les polluants métalliques contenus dans les différents échantillons biologiques et environnementaux (eau, sol, sédiments, végétaux, faune aquatique). En général, la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme ou au four graphite est la technique analytique la plus utilisée par les laboratoires pour déterminer et quantifier de faibles teneurs en éléments traces métalliques (ETM). Cependant avant l'analyse proprement dite, les ETM doivent être extraits de leur trame organique pour être dissous dans un liquide tels que l'eau déminéralisée, et/ou différents acides (acide nitrique, acide chlorhydrique) [3]. Différentes procédures d'extraction des ETM contenus dans les sédiments, dans le sol et dans les végétaux sont décrites dans la littérature [4 - 8]. Parmi ces procédures, la digestion humide et la calcination sèche sont les techniques qui sont effectuées seules ou en combinaison. La digestion humide fait appel, le plus souvent, soit à deux acides forts et oxydants (acide nitrique et/ou acide sulfurique) dans des proportions bien définies, soit à un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique suivi d'un chauffage à reflux ou de l'usage d'un micro-onde comme source de chaleur [9, 1].

La calcination sèche est obtenue par une montée progressive de la température du four à moufle jusqu'à 450°C pour obtenir au bout d'un temps variable, de 2 à 16 heures, des cendres blanches qui seront reprises par de l'acide chlorhydrique dilué.

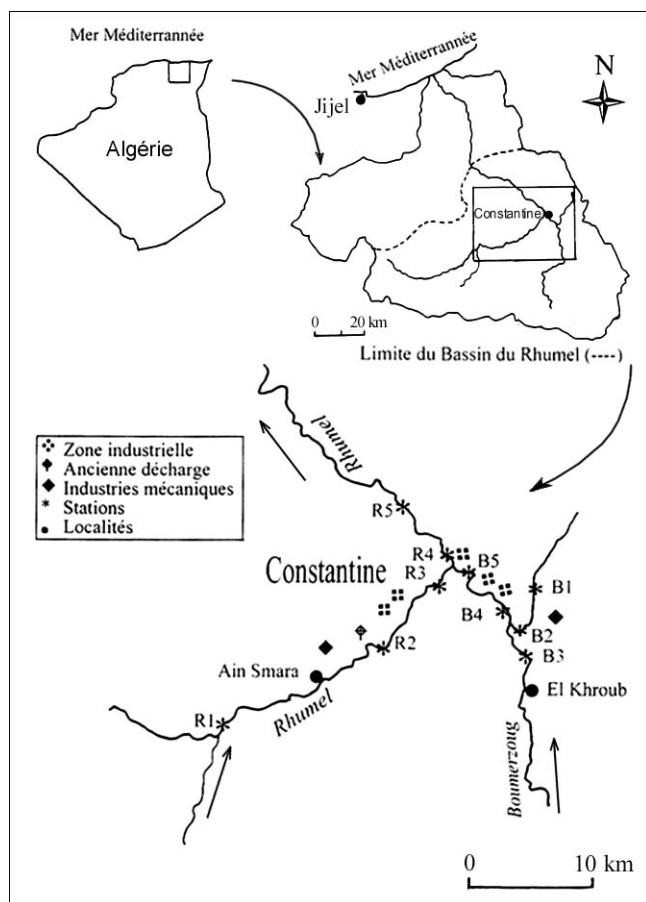
L'objectif de cette étude est de comparer trois techniques d'extraction des ETM contenus dans les sédiments d'un échantillon de référence certifié (SED LAKE1) provenant du Centre Canadien pour les Minéraux et la Technologie Énergétique (CANMET : Canadian Centre for Minerals and Energy Technology) et de choisir la méthode la plus reproductible qui sera appliquée aux échantillons de sédiments des Oueds Rhumel et Boumerzoug. Les trois techniques utilisées sont les suivantes :

1/ extraction à l'eau régale (aqua regia), mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique purs dans des proportions 1 : 3 (v/v) [10].

2/ extraction par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique à froid dans des proportions de 10 : 4 (v/v) suivi d'un chauffage à reflux à 150°C [11].

3/ extraction qui combine une calcination sèche à 450°C pendant deux heures [12] suivie d'une mise en solution avec un acide dilué HCl 1N [11].

La détermination des ETM dans les sédiments des stations sélectionnées en zone urbaine de l'Oued Rhumel et de l'Oued Boumerzoug est l'autre objectif de la présente étude. Leurs niveaux de contamination par sept ETM (Cadmium, Plomb, Cuivre, Chrome, Nickel, Zinc et Manganèse) peuvent être ainsi évalués. L'importance et l'originalité des résultats sont à noter étant donnée l'absence de données publiées relatives à la contamination par les ETM des cours d'eau d'Algérie, et ce, malgré l'intérêt porté à ce type de pollution à travers le monde en liaison avec la toxicité qu'elle engendre.



**Figure 1:** Site d'étude et localisation des stations.

## MATERIEL ET METHODES

### Site d'étude et localisation des stations

Le bassin du Rhumel couvre une superficie de 5300 km<sup>2</sup>. Son relief est caractérisé par une altitude moyenne de 800 m. L'Oued Rhumel (OR) est long de 125 km et son principal affluent, l'Oued Boumerzoug (OB) est long d'environ 32 km. La principale ville qui longe les deux oueds est Constantine qui représente 43% de la population du bassin (471.423 habitants). La figure 1 indique la localisation des stations ainsi que les sources potentielles de la contamination des oueds qui reçoivent quelques effluents industriels et une part des eaux usées de la ville de Constantine. La station d'épuration Ibn Ziad traite les eaux usées de la ville de Constantine, cependant la collecte n'est pas totale et des rejets se font encore dans les cours d'eau.

Dix stations ont été sélectionnées en des lieux stratégiques en fonction des observations effectuées sur le terrain (rejets et sources de pollution) afin de mettre en évidence une contamination métallique : cinq stations sur l'O.R. (R1, R2, R3, R4 et R5), trois stations sur l'O.B. (B3, B4 et B5) et deux stations sur l'Oued Hamimime (B1 et B2) (Fig. 1). L'Oued Hamimime étant un affluent de l'Oued Boumerzoug, par convention ces deux dernières stations sont assimilées à l'O.B. dans un but de simplifier les analyses statistiques.

### Nature et modalités de la préparation des prélèvements

Deux séries de prélèvement ont été réalisées au mois de Janvier 2001 (C1) et Mars 2001 (C2). En accord avec notre objectif l'échantillon doit rendre compte d'une pollution récente et en sédimentologie les métaux se fixent préférentiellement sur la fraction fine, inférieure à 63 µm [13]. Ainsi les sédiments fins fraîchement déposés en surface sont échantillonnés en plusieurs endroits afin d'être représentatifs de la station, à l'aide d'une cuillère en inox, à une profondeur inférieure à 5 cm, sur les berges et les endroits où le courant est faible. Environ 300 g sont collectés dans des pots en polyéthylène préalablement rincés à l'acide nitrique (5N) et à l'eau distillée. Au laboratoire, les échantillons sont conservés à + 4°C jusqu'à leur traitement. Les sédiments prélevés sont transvasés dans des cristallisoirs et séchés dans une étuve à une température de 80°C pendant 48 heures. Après refroidissement, les échantillons sont broyés dans un mortier en porcelaine afin de les réduire en particules fines, puis tamisés avec un tamis en toile de nylon, à mailles de 60 µm.

### Analyses chimiques

Trois techniques d'extraction des ETM sont mises en œuvre à titre comparatif. Un gramme de sédiment sec de l'échantillon certifié (SED LAKE1) est pesé exactement et utilisé à cette fin.

La méthode conventionnelle est une digestion humide à l'eau régale (aqua regia) (**Méthode A**), mélange d'HNO<sub>3</sub> (Suprapur 69%) et d'HCl (Suprapur 37%) dans les proportions 1:3 (v/v) respectivement [10]. Dans un creuset 10 ml d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 1 g de sédiment sec.

Méthodes d'extraction	Cadmium	Plomb	Cuivre	Chrome	Zinc	Manganèse	Nickel
Valeur certifiée	1.2	84	44	12	337	460	11
<b>Méthode A</b>	1.27±0.13 <sup>a</sup> n=7 C.V=10.24% R=105%	73±2.12 <sup>a</sup> n=7 C.V=3% R=87%	42.09±1.85 <sup>a</sup> n=7 C.V=4% R=96%	13.17±0.75 <sup>a</sup> n=7 C.V=6% R=110%	327±5.3 <sup>a</sup> n=7 C.V=2% R=97%	561±8.7 <sup>a</sup> n=7 C.V=2% R=122%	15.2±2.4 <sup>a</sup> n=7 C.V=15.8% R=138%
<b>Méthode B</b>	0.62±0.17 <sup>b</sup> n=7 C.V=27.42% R=52%	68.27±2.68 <sup>b</sup> n=7 C.V=4% R=81%	47.28±1.76 <sup>b</sup> n=7 C.V=4% R=107%	12.57±3.12 <sup>a</sup> n=7 C.V=25% R=105%	329±7.8 <sup>a</sup> n=7 C.V=2% R=98%	484±9 <sup>b</sup> n=7 C.V=2% R=105%	15.5±2.8 <sup>a</sup> n=7 C.V=18% R=141%
<b>Méthode C</b>	1.16±0.26 <sup>a</sup> n=7 C.V=22% R=96%	80.14±6.3 <sup>c</sup> n=7 C.V=8% R=95%	39.82±2.9 <sup>a</sup> n=7 C.V=7% R=91%	15.56±0.96 <sup>b</sup> n=7 C.V=6% R=130%	321±18.6 <sup>a</sup> n=7 C.V=6% R=95%	445±7 <sup>c</sup> n=7 C.V=2% R=97%	11.34±1.93 <sup>b</sup> n=7 C.V=17.5% R=103%
ANOVA Newman-Keuls	A=C>B	C>A>B	B>A=C	C>A=B	A=B=C	A>B>C	A=B>C

**Tableau 1:** Teneur en métaux (mg/kg) (moyennes ± écart-type) de 7 répétitions de l'échantillon de sédiment certifié (SEDLAKE1) extraites par trois techniques d'extraction.

C.V= Coefficient de variation; R= Pourcentage de récupération. Les valeurs avec les mêmes lettres dans la même colonne ne sont pas statistiquement différentes ( $P>0.05$ ) suite à l'ANOVA.

Le mélange est fixé sous réfrigérant à reflux et chauffé jusqu'à ébullition durant 15 mn. Après refroidissement et rinçage du réfrigérant avec de l'eau déminéralisée, le liquide obtenu est transféré par filtration dans une fiole de 50 ml et complétée avec de l'eau déminéralisée.

La seconde méthode est celle décrite par Grumiaux *et al.* [11] (**Méthode B**). Un gramme de sédiment sec est minéralisé dans 4 ml d'HCl (Suprapur 37%) et 10 ml d'HNO<sub>3</sub> (Suprapur 65%) pendant 12 heures à froid dans un bécher recouvert d'un verre de montre. Après deux heures de chauffage à reflux à 150°C, le résidu est amené à sec (à 150°C) puis repris deux fois par 10 ml d'HCl 1N, puis filtré sur papier Whatman 540 et complété avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume final de 50 ml.

La troisième méthode est une combinaison de deux techniques d'extraction [12, 11] (**Méthode C**). C'est une minéralisation par calcination à 450°C en présence de nitrate d'ammonium [12] suivie d'une solubilisation des métaux par deux acides oxydants, l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide chlorhydrique (HCl) [11]. Dans un creuset en porcelaine, 2 ml de solution de nitrate d'ammonium à 1% sont ajoutés à 1 g de sédiment et le mélange séché dans une étuve à 110°C. La calcination s'effectue dans un four à moufle en augmentant la température progressivement pour éviter les inflammations brutales de l'échantillon: 150°C pendant une heure, 300°C pendant une heure et enfin 450°C pendant deux heures. La solubilisation des ETM se fait en ajoutant 4 ml d'HCl et 10 ml d'HNO<sub>3</sub> pendant deux heures à 150°C sur bain de sable. Le résidu sec est repris deux fois par de l'HCl 1N, et transféré par filtration (papier Whatman 540 sans cendres) dans une fiole de 50 ml et ajustée par de l'eau déminéralisée à son volume final.

Tous les extraits sont conservés dans des flacons en polypropylène rincés préalablement par de l'acide nitrique (5N) et l'eau déminéralisée afin d'éviter les éventuelles contaminations, et conservés au réfrigérateur à 4°C jusqu'à leur analyse.

L'efficacité du processus d'extraction est contrôlée à l'aide d'analyse d'un échantillon de référence (matériau de référence certifié). Il s'agit d'un sédiment d'un lac canadien (Lake Sediment N°LKSD1) provenant de CANMET dont les teneurs certifiées en ETM ont été déterminées après extraction à l'eau régale.

Les dosages du manganèse, du zinc, du plomb, du nickel, du chrome, du cuivre et du cadmium sont effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (Perkin Elmer Analyst 100).

### Analyses statistiques

L'analyse de variance à un seul facteur (technique d'extraction) a été mise en œuvre grâce au logiciel STATISTICA. Lorsque l'analyse de variance est significative ( $P<0.05$ ), le test de Newman-Keuls permet une classification des moyennes. Le test *t* Student, pour séries appariées ou bien pour échantillons indépendants, est effectué pour comparer les moyennes relatives aux éléments traces métalliques obtenues lors des deux campagnes de prélèvement ou bien entre les moyennes des ETM des deux Oueds. Les coefficients de corrélation ont été calculés afin d'établir les liaisons deux à deux entre les différents métaux.

### RESULTATS ET DISCUSSION

Les trois techniques de digestion des sédiments permettent d'extraire les sept métaux avec des taux de récupération variables. Le tableau 1 rassemble les résultats du dosage des ETM dans l'échantillon de référence certifié (SEDLAKE1). Les résultats montrent que les trois méthodes d'extraction présentent une efficacité certaine puisqu'elles peuvent extraire les ETM en quantités moyennes supérieures à 80%, à l'exception de la **méthode B** qui extrait le cadmium avec un taux de récupération faible de l'ordre de 52%. Alloway [14] reporte un pourcentage de récupération (c'est à dire le rapport de la concentration mesurée sur la concentration certifiée) entre

	OUED RHUMEL			OUED BOUMERZOUG		
	Campagne 1	Campagne 2	Test t Student	Campagne 1	Campagne 2	Test t Student
Cadmium	2.62 ± 0.44	3.58 ± 0.18	S (P=0.004)	2.7 ± 0.98	1.84 ± 0.56	S(P=0.03)
Plomb	89 ± 26	103 ± 16	N.S	56 ± 12.5	59 ± 12	N.S
Cuivre	17.2 ± 66.7	21.3 ± 10	S (P=0.04)	9.4 ± 6.5	9 ± 7	N.S
Chrome	23.2 ± 8.5	27.6 ± 2	N.S	16.2 ± 9.7	18.2 ± 11	N.S
Nickel	24.2 ± 14	32 ± 15	N.S	15.4 ± 7.6	29 ± 15	S (P=0.03)
Zinc	121 ± 49	182 ± 116	N.S	72 ± 39	72.4 ± 36	N.S
Manganèse	153 ± 43	250 ± 45	S (P=0.02)	164 ± 92	160 ± 105	N.S

**Tableau 2:** Teneurs (exprimées en mg/kg) (moyennes ± écarts-type) en ETM des sédiments des deux Oueds lors des deux campagnes de prélèvement.

S : Significatif ; N.S : Non Significatif (P>0.05).

	OUED RHUMEL	OUED BOUMERZOUG	Test t Student
Cadmium	3.1 ± 0.6	2.3 ± 0.88	N.S
Plomb	96 ± 22	58 ± 12	S (P=0.0001)
Cuivre	19.25 ± 8	10 ± 5.5	S (P=0.01)
Chrome	25.4 ± 6.3	17 ± 10	S (P=0.02)
Nickel	28 ± 13.5	22 ± 13.3	N.S
Zinc	152 ± 90	72 ± 35	S (P=0.01)
Manganèse	202 ± 65	162 ± 93	N.S

**Tableau 3:** Teneurs moyennes (exprimées en mg/kg) des deux campagnes (n= 10) en ETM des sédiments des deux Oueds.

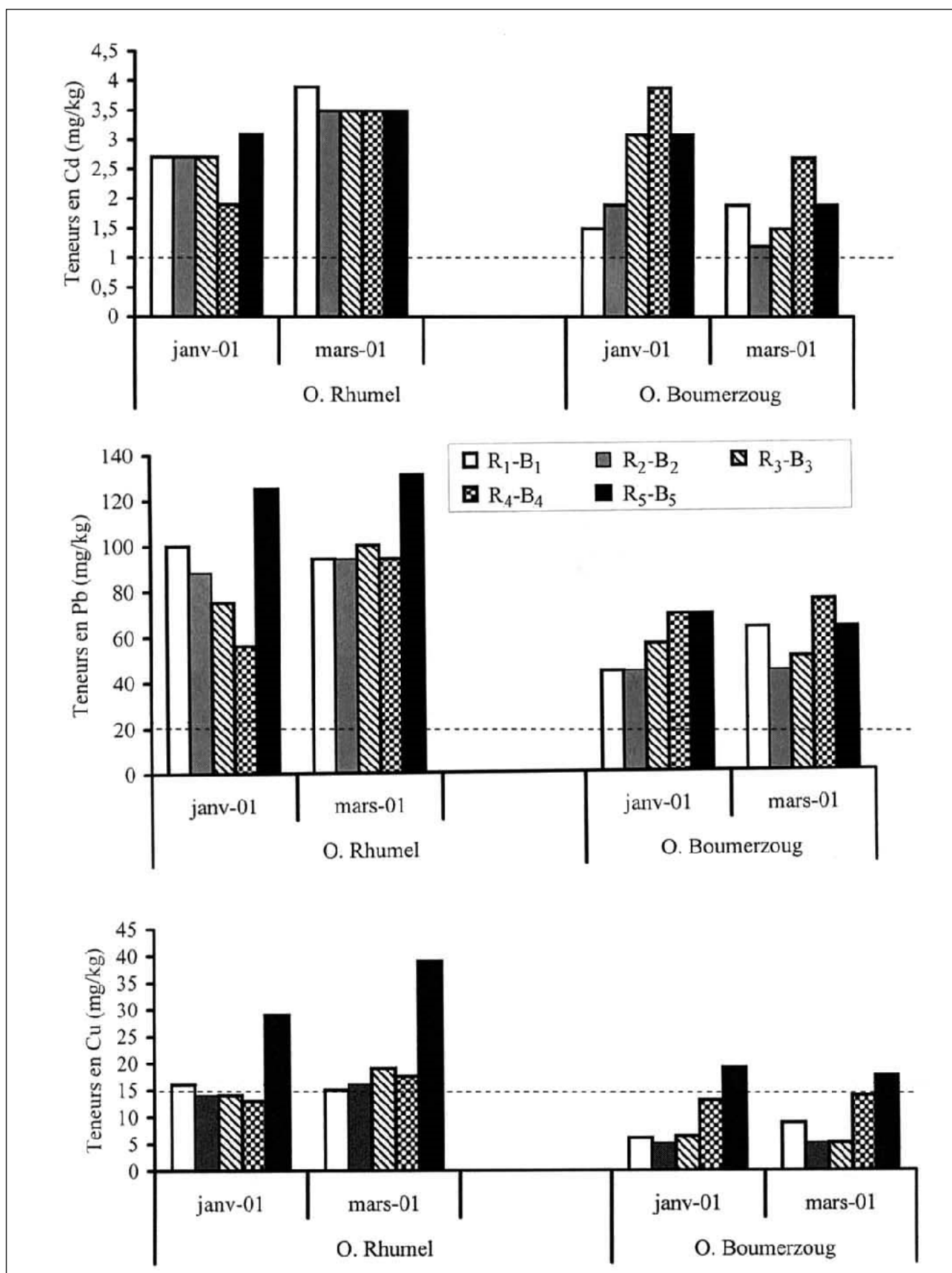
S= Significatif ; N.S= Non Significatif.

70% et 90% pour la digestion par l'eau régale. Par ailleurs, le dosage du chrome et du nickel se distingue des autres car le pourcentage de récupération de ces deux éléments est supérieur à 110% quelque soit la méthode d'extraction, ce qui est surprenant et difficilement interprétable même si certains auteurs décrivent des taux de 113% [7, 15]. Il est probable qu'au cours des manipulations, des contaminations des échantillons surviennent et peuvent fausser les résultats. Les variations des teneurs en ETM extraites sont fonction de la nature du substrat et de ses constituants physiques et chimiques, mais aussi de la qualité et de la quantité des acides ainsi que de la source de chaleur (chauffage à reflux, plaque chauffante ou micro-ondes) et le temps de chauffage utilisés [15, 16]. Ainsi, la **méthode C**, qui combine la calcination sèche et une digestion humide, paraît la technique la plus reproductible pour le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc, le manganèse et le nickel compte tenu du taux de récupération avoisinant les 100%. La technique de calcination sèche permet une récupération maximale des ETM, en particulier les métaux échangeables ou bio disponibles pour la matière vivante (faune et flore aquatiques). La structure argileuse du sédiment [17] permet une mobilisation du cadmium et le rend biodisponible, ce qui explique son taux de récupération élevé de l'ordre de 96%. Marcet *et al.* [9] ont montré que le plomb, dont l'origine est fondamentalement anthropique précipite comme sulfure dans les sédiments riches en matière organique. L'échantillon de référence est un sédiment riche en matière organique, environ 10%, laquelle est détruite par une calcination sèche avant l'attaque acide et contribue à son taux élevé de récupération (95%). La détermination de la concentration en cuivre, élément non réfractaire, indique un pourcentage de récupération de 91% comparable à celui rapporté par Tam

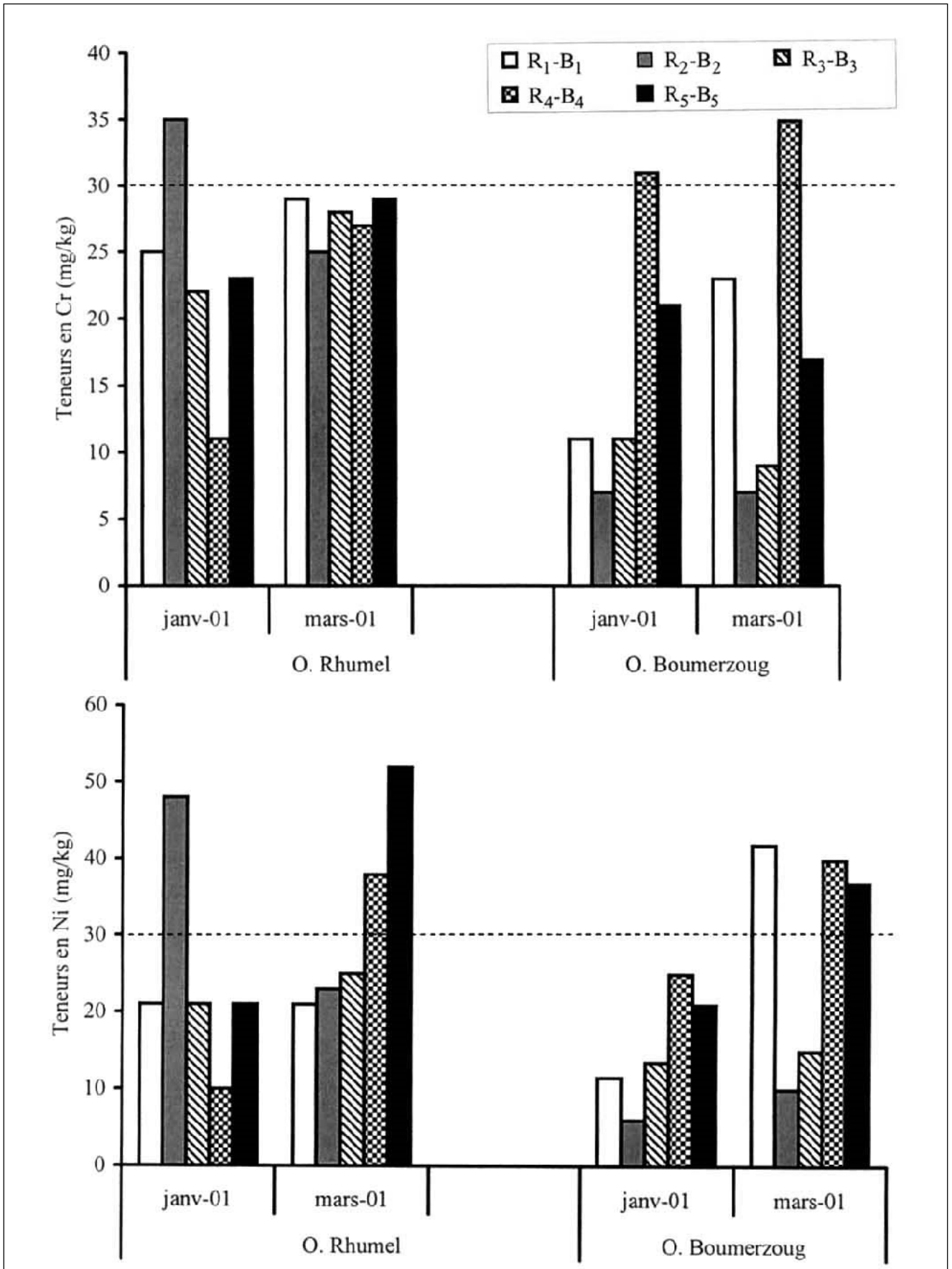
et Yao [5]. Le taux de récupération du nickel est intéressant à noter car il est proche de 100% alors que le zinc et le manganèse, éléments les plus abondants dans l'échantillon certifié sont déterminés avec des taux de récupérations de 95 et 97% respectivement. Les coefficients de variation calculés pour chaque élément sont compris entre 2 et 8%, à l'exception de ceux du Cd et du Ni, ce qui atteste de la précision de la **méthode C**. La teneur en Cd de l'échantillon certifié explique en partie un coefficient de variation de l'ordre de 22% car l'erreur relative est souvent grande pour les faibles concentrations.

La **méthode C** est donc appliquée aux échantillons des deux Oueds concernés et permet l'extraction des métaux des sédiments de toutes les stations choisies.

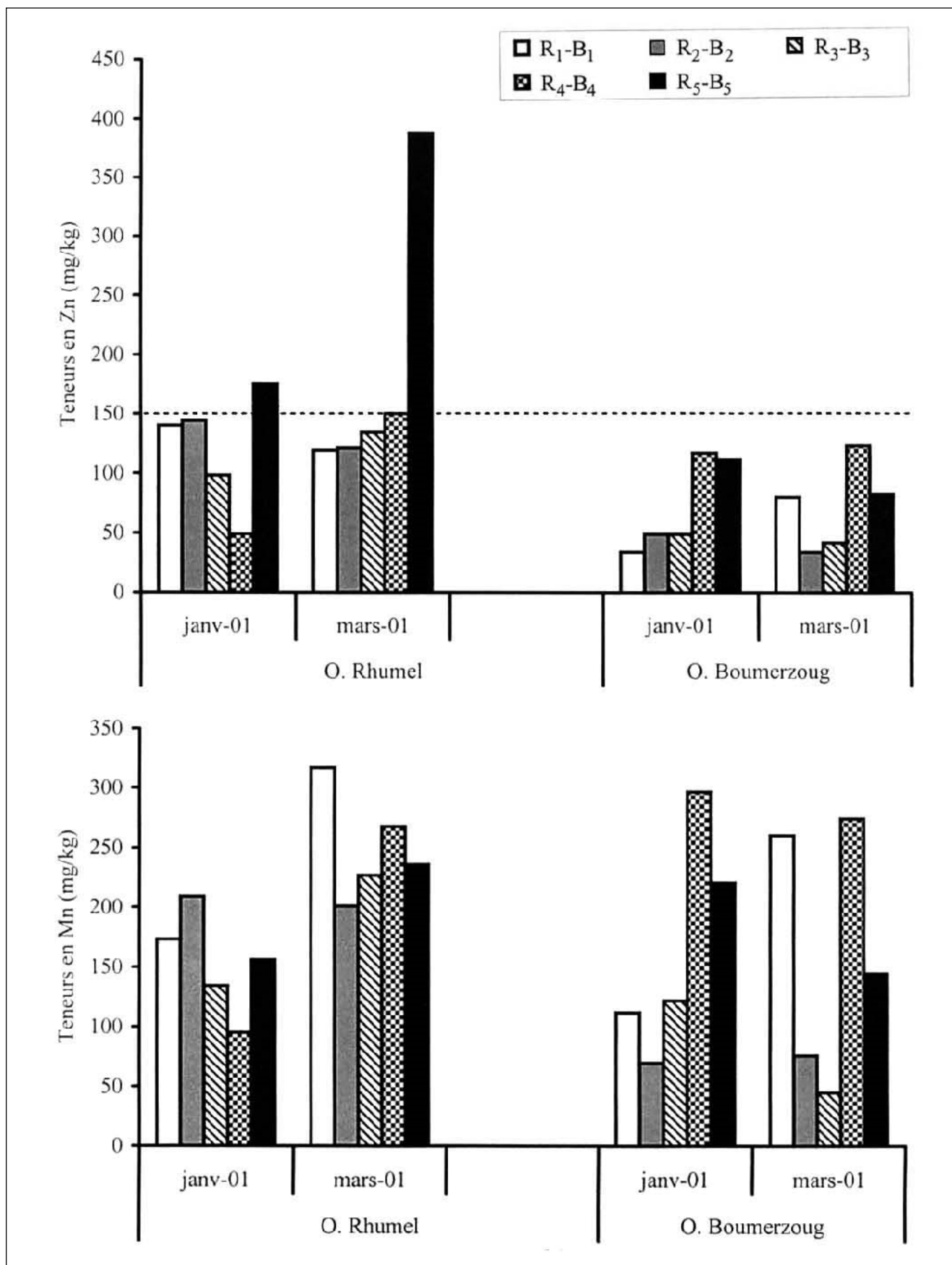
Les concentrations des ETM dans les sédiments de l'O.R. et de son affluent l'O.B. sont variables d'une station à une autre et d'une campagne à une autre. Les figures 2, 3 et 4 illustrent ces variations en fonction du temps et de l'espace. Les teneurs moyennes pour chaque ETM, pour chaque campagne et pour chaque oued sont rassemblées dans le tableau 2. Une tendance évidente apparaît et elle est relative à la charge globale en ETM des sédiments des deux Oueds. Cette charge est plus élevée pour l'O.R. que pour l'O.B. quelque soit la saison (Tab. 3). Par ailleurs, aucune tendance évidente n'apparaît pour les différentes stations, ceci est probablement dû aux périodes hivernales pluvieuses qui ne permettent pas une stabilisation et une situation d'équilibre des sédiments. Toutefois, les stations situées en aval (R5 et B5) sont les plus chargées en métaux lourds particulièrement en plomb, cuivre, nickel, et en zinc. Ces stations sont affectées par les rejets domestiques et industriels des villes de Constantine et d'El-Khroub respectivement (Fig. 1). Les concentrations en cadmium sont supérieures à 1 mg/kg (Fig. 2), teneur considérée



**Figure 2:** Evolution spatio-temporelle des teneurs en Cd, en Pb et en Cu dans les sédiments de l'O. Rhumel et l'O. Boumerzoug (--- teneur naturelle).



**Figure 3:** Evolution spatio-temporelle des teneurs en Cr et en Ni dans les sédiments de l'O. Rhumel et l'O. Boumerzoug (--- teneur naturelle).



**Figure 4:** Evolution spatio-temporelle des teneurs en Zn et en Mn dans les sédiments de l'O. Rhumel et l'O. Boumerzoug (--- teneur naturelle).

comme naturelle traduisant le fond géochimique d'après l'Agence de l'Environnement Artois-Picardie, France (AEAP) [18], quelque soit l'oued, la station et la période de prélèvement. Les concentrations déterminées dans toutes les stations suggèrent un apport anthropique en cadmium. Les teneurs moyennes de 2.7 mg/kg se rapprochent des concentrations de 3.2 mg/kg des sites contaminés dans le Mississippi [19]. Ces teneurs en Cd peuvent entraîner des effets toxiques sur la faune macroinvertébrée car elles sont plus élevées que les concentrations ayant un effet modéré ou « Low Effect Level (LEL) » de 0.6 mg/kg sur la majorité des organismes aquatiques [20]. La pollution est souvent mixte et le cadmium est toujours associé, comme sous-produit, au plomb et au zinc. La détermination du coefficient de corrélation ( $r=0.724$ ) entre le plomb et le cadmium indique une liaison significative ( $P<0.01$ ). Cette relation suggère que l'origine des deux éléments traces est commune (naturelle et anthropique). Ainsi les concentrations en Pb sont relativement élevées et excèdent les teneurs correspondant au bruit de fond géochimique. Ces dernières sont variables d'une région à une autre et sont de l'ordre de 19 mg/kg en France [21], et de 23 mg/kg au Canada et USA [22]. Les teneurs moyennes relevées dans les sédiments de l'O.R. sont plus élevées que celles déterminées dans les sédiments de l'O.B., 89 mg/kg contre 56 mg/kg à la première campagne et 103 mg/kg contre 59 mg/kg lors de la seconde campagne respectivement. Les différences observées entre les teneurs moyennes en plomb des deux Oueds (Tab. 3) sont statistiquement significatives ( $P=0.0001$ ). Ces différences montrent que les rejets sont quantitativement plus importants pour la ville de Constantine et seraient proportionnels au nombre d'habitants, aux activités industrielles et agricoles. En effet, selon Ourso [23], la charge métallique et organique des sédiments ayant des effets sur la vie aquatique est liée à la densité de la population et à la densité du tissu industriel. Une tendance à l'augmentation, de l'amont vers l'aval, des valeurs de la teneur en plomb dans les sédiments, est observée. La station R5 située en aval de l'agglomération de Constantine et de la confluence avec l'O.B. est la plus chargée en plomb et corrobore l'impact de la densité de la population. Les coefficients de corrélation calculés entre le plomb et les autres ETM indiquent de fortes liaisons significatives en particulier avec le Cu ( $r=0.897$ ,  $P<0.001$ ) et le Zn ( $r=0.86$ ,  $P<0.001$ ). Les concentrations en Cu mesurées dans la plupart des stations sont analogues aux teneurs correspondant au fond géochimique, c'est à dire à la teneur naturelle, de 15 mg/kg à l'exception des stations situées en aval (R5 et B5) (Fig. 2). Ces dernières atteignent des concentrations maximales de 40 mg/kg et 17.5 mg/kg respectivement. Le cuivre est considéré comme un élément essentiel pour les organismes vivants mais aussi l'un des plus toxiques pour la faune aquatique [24] et surtout quand il dépasse le seuil de 16 mg/kg [20]. De même, la charge moyenne en Cu est plus importante pour l'O.R. que pour l'O.B., 17 mg/kg contre 9.4 mg/kg lors de la C1, et 21 mg/kg contre 9 mg/kg lors de la C2 (Tab. 2). La concentration moyenne globale est statistiquement plus élevée pour l'O.R., 19 mg/kg contre 10 mg/kg ( $P=0.01$ ) (Tab. 3). Le Cu se trouve fortement corrélé avec le Zn

( $r=0.915$ ,  $P<0.01$ ) suggérant une origine commune et un comportement analogue alors que la liaison avec le Cr est relativement faible ( $r=0.55$ ,  $P<0.05$ ). Les teneurs en Cr des sédiments des deux Oueds sont inférieures à la valeur considérée comme naturelle ; celle-ci est de l'ordre de 30 mg/kg dans les sédiments des rivières de France [18] alors que Persaud *et al.* [20] indiquent un seuil de 26 mg/kg susceptible d'induire un effet modéré sur la faune aquatique, en particulier les macroinvertébrés benthiques. Les concentrations moyennes en Cr sont plus élevées pour l'O.R. que pour l'O.B. lors des deux campagnes de prélèvement (Tab. 2). La station R2 lors de la première campagne a révélé une concentration de 35 mg/kg. Une seule station de l'O.B. (B4) lors des deux campagnes de prélèvement excède cette teneur naturelle ; les concentrations respectives sont de 31 mg/kg et de 35 mg/kg (Fig. 3). Cette station est située à proximité et en aval de l'entreprise mécanique «Sonacome» ce qui expliquerait cette teneur relativement élevée. Cependant la majorité des stations ont révélé des niveaux inférieurs à ceux rapportés par différents auteurs dans des sites contaminés [25-28]. Nos résultats traduiraient donc une absence ponctuelle de la contamination par le Cr, bien que certaines stations aient des concentrations proches du seuil de 26 mg/kg, car les rejets sporadiques, liés surtout aux activités industrielles, ne sont pas à écarter.

Les résultats obtenus pour le Ni montrent que les fluctuations sont plus estompées. Les teneurs moyennes de la C1 et la C2 sont respectivement de 23 mg/kg et 28 mg/kg pour l'O.R. ; de 16 mg/kg et 18 mg/kg pour l'O.B.. D'après la classification de Gommaes et Muntau [29], les teneurs des sédiments en Ni des deux cours d'eau permettent de les considérer comme naturelles (44 mg/kg). Cette valeur naturelle est diversement rapportée ; elle est de 30 mg/kg d'après l'AEAP [18] et inférieure à 25 mg/kg selon l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (USEPA, 1995) [30]. Ainsi le fond géochimique est très variable à travers le monde et dépend de la nature de la roche mère. Si nous nous référons aux teneurs rapportées par Persaud *et al.* [20], nos résultats sont dans l'ensemble supérieures au seuil de 16 mg/kg susceptible d'entraîner des effets toxiques modérés sur la vie aquatique. Les stations situées en aval des agglomérations ont les teneurs les plus élevées, car nous pouvons penser que les eaux résiduaires urbaines et industrielles contribuent quelque peu à la contamination par le Ni. Ce dernier est d'ailleurs corrélé significativement avec les éléments qualifiés de polluants tels que le plomb ( $r=0.57$ ;  $P<0.01$ ), le chrome ( $r=0.76$ ;  $P<0.01$ ) mais aussi avec le zinc ( $r=0.677$ ;  $P<0.01$ ).

Les concentrations moyennes en Zinc de l'O.R. sont plus élevées que celles de l'O.B. lors des deux campagnes respectivement 121mg/kg contre 72 mg/kg et 182 mg/kg contre 72 mg/kg. La charge globale en Zn de l'O.R. est deux fois plus élevée que celle de l'O.B. et cette différence est statistiquement significative ( $P=0.01$ ) (Tab.3). Si les teneurs en Zn des stations de l'O.R. dépassent la teneur naturelle de 100 mg/kg selon l'AEAP [18], les stations de l'O.B. ont en majorité révélé des concentrations proches ou inférieures à la valeur correspondant au fond géochimique. Selon Gommaes et Muntau [29] les teneurs en zinc des



biotopes non contaminés sont de l'ordre de 180 mg/kg. Ainsi les niveaux de zinc que nous avons déterminés traduiraient une faible contamination. Meybeck [21] rapporte que dans le cas des grandes rivières du monde (< 1Mkm<sup>2</sup>) telles que le Mississippi, les cours d'eau de Chine et de Sibérie où l'impact humain est très limité, les teneurs en zinc sont très proches du niveau du bruit de fond naturel (background level) soit en mg/kg, 193 pour le Mississippi, 50 pour l'Ob, 110 pour le Yeniseï, 28 pour le Lenq, 70 pour le Huang He et 120 pour le Chang Jiang. En Russie, le niveau du bruit de fond est de 31 mg/kg alors qu'il est estimé à 60 mg/kg pour la Seine (France), donc très variable d'une région à une autre. Si nous considérons ces deux dernières valeurs, nos résultats suggèrent un apport anthropique de zinc surtout pour la station R5 située en aval des rejets urbains dont les effluents sont domestiques et industriels. En comparant nos résultats à ceux des pays proches industrialisés, les teneurs maximales déterminées pour les deux oueds sont proches de celles du Po en Italie (342 mg/kg) et en deçà de celles du Rhin (574 mg/kg) et de la Seine (510 mg/kg) [21]. Le zinc est considéré comme un élément essentiel aux organismes animaux et végétaux mais un seuil de 120 mg/kg [20] est défini comme susceptible d'induire des effets toxiques modérés sur la faune aquatique. A l'exception de la station R4 lors de la première campagne, toutes les autres stations ont révélé des teneurs supérieures à 120 mg/kg. Ce résultat démontrerait que l'O.R est contaminé par le zinc, même faiblement, et serait donc sous l'influence des activités anthropiques. Parmi les sept ETM mesurés le plus abondant en terme de concentration est le manganèse. Les teneurs moyennes des sédiments de ce dernier dans l'O.R. et dans l'O.B. lors des deux campagnes de prélèvement sont respectivement de 153 mg/kg contre 164 mg/kg et de 250 mg/kg contre 160 mg/kg. Le Mn n'est pas considéré comme un polluant provenant des activités humaines mais comme un élément natif de la roche mère. Les résultats que nous avons obtenus peuvent traduire des teneurs naturelles car dans d'autres contrées cette valeur du bruit de fond géochimique peut atteindre 7500 mg/kg [29] et dépendrait donc de la nature du substrat du bassin versant.

### CONCLUSION

Cette étude a permis de comparer trois techniques d'extraction des ETM des sédiments en vue de leur dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme pour sélectionner la plus reproductible. La calcination sèche en présence de nitrate d'ammonium suivie d'une dissolution des résidus par l'action de deux acides forts et oxydants (l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique) est celle qui a été adoptée compte tenu de son pourcentage de récupération satisfaisant et servira comme méthode de référence interne au laboratoire.

Les concentrations en ETM dans les sédiments sont faiblement élevées comparativement aux teneurs du fond géochimique relevées dans le monde. A l'exception du Cd, du Ni et du Mn, il y a une différence significative entre les teneurs en ETM des deux saisons. Les teneurs moyennes dans les sédiments de l'Oued Rhumel (mg/kg/sec) au cours du mois de Janvier 2001 sont de 153 (Mn), 121 (Zn), 89

(Pb), 23.2 (Cr), 24.2 (Ni), 17.2 (Cu) et 2.62 (Cd) ; les teneurs relevées au cours du mois de Mars 2001 sont de 250 (Mn), 182 (Zn), 103 (Pb), 27.6 (Cr), 32 (Ni), 21.3 (Cu) et 3.58 (Cd) ; les teneurs en ETM de l'Oued Boumerzoug au cours des deux campagnes sont respectivement de 164 (Mn), 72 (Zn), 56 (Pb), 16.2 (Cr), 15.4 (Ni), 9.4 (Cu) et 2.7 (Cd) et de 160 (Mn), 72.4 (Zn), 59 (Pb), 18.2 (Cr), 29 (Ni), 9 (Cu) et 1.84 (Cd). Plusieurs corrélations significatives entre les ETM ont été notées suggérant leurs origines communes. La détermination des ETM dans les sédiments de l'Oued Rhumel et de l'Oued Boumerzoug en zone urbaine est une étude nouvelle en Algérie car à notre connaissance il n'existe pas de données historiques publiées pour les confronter à nos résultats, d'où l'intérêt de cette première investigation qui servira comme référence de base.

### REFERENCES

- [1]- Lamble K.J. and Hill S.J., "Microwave digestion procedures for environmental matrices", *Analyst*, 123, (1998), pp.103R-133R.
- [2]- Feinberg M., "La validation des méthodes d'analyse ; une approche chimométrique de l'assurance qualité au laboratoire", Ed. Masson, Paris, (1996), 397p.
- [3]- APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> ed., APHA-AWWA-WPCF, Washington DC, (1995).
- [4]- Trimm D.L., Beiro H.H., and Parker S.J., "Comparison of digestion Techniques in Analyses for Total Metals in Marine Sediments", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60, (1998), pp.425-432.
- [5]- Tam N.F.Y., and Yao M.W.Y., "Three Digestion Methods to Determine Concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn and Fe in Mangrove Sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Kong Kong", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62, (1999), pp.708-716.
- [6]- Gonzales A.M. and Barnes R.M., "Comparison of microwave-assisted extraction and waste extraction (WET) preparation for inductively coupled plasma spectroscopic analyses of wastes samples", *Analy. Bioanaly. Chem.*, 374, (2002), pp.255-261
- [7]- Sun Y.C., Chi P.H., Shiu M.Y., "Comparison of different digestion method for total decomposition of siliceous and organic environmental samples", *Anal. Sci.*, 17(12), (2001), pp.1395-1399
- [8]- Zhang S., Lu A., Shan X.Q., Wang Z., Wang S., "Microwave extraction of heavy metals from wet rhizosphere and its application to evaluation of bioavailability", *Analy. Bioanaly. Chem.*, 374, (2002), pp.942-947
- [9]- Marcet P., Andrade M.L. and Montero M.J., "Efficacité d'une méthode de digestion par micro-ondes pour la détermination de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Al, et Cd dans les sédiments", *In* : "Contaminated soils", Third International Conference on the Biogeochemistry of trace elements. R. PROST Ed., INRA, CD-Rom, Paris, (1997).
- [10]- FAO: Manual of methods of analysis for heavy metals in aquatic environment research, Part I: method for detection, measurement and monitoring of water pollution. FAO Fisheries Technical Paper n°137, (1975), United Nation.
- [11]- Grumiaux F., Demuyneck S., Lepretre A. and Dhainaut-Courtois N., "Teneurs métalliques et organiques dans les sédiments et effets sur les communautés benthiques dans deux cours d'eau représentatifs de la région Nord/Pas-de-Calais", *In* : "Contaminated soils", Third International

- Conference on the Biogeochemistry of trace elements. R. PROST Ed., INRA, CD-Rom, Paris, (1997).
- [12]- Rodier J., "Analyse de l'eau: eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer", Ed. Dunod, Paris, 7<sup>ème</sup> Ed., (1984), 1365p.
- [13]- Cosson R.P., "Influences des pratiques agricoles sur la contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds : approche écotoxicologique", Thèse de Doctorat en Sciences Naturelles, Université Paris Sud., (1987), 276p.
- [14]- Alloway B.J., "Heavy metals in soils", 2<sup>ème</sup> Ed., Blackie, Glasgow, (1995).
- [15]- Chen M. and Ma L.Q., "Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils", *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 65, (2001), pp.491-499.
- [16]- Made Siaka I., "The application of Atomic Absorption Spectroscopy to the determination of selected trace elements in sediments of the Coks River Catchment", Thesis of Master of Sciences, Faculty of science and Technology, University of Western Sydney Nepean, (1998), 158p.
- [17]- Afri-Mehennaoui F.Z., Sahli L. and Mehennaoui S., "Assessment of sediments trace metals level contamination and biological quality of the Rhumel river and its principal tributary Boumerzoug river by using multivariate analysis", *Environmetrics* (in press).
- [18]- AEAP: Agence de l'Eau Artois Picardie (AEAP). *Annuaire de la qualité des sédiments du Bassin Artois Picardie* (1985-1990).
- [19]- Mielke H.W., Gonzales C.R., Smith M.K., and Mielke P.W.: Quantities and associations of lead, zinc, cadmium, manganese, chromium, nickel, vanadium and copper in fresh Mississippi delta Alluvium and new Orleans alluvial soils", *Sci. Total. Environ.*, 24(2-3), (2000), pp.249-259.
- [20]- Persaud D., Joagumagi R. and Hayton A., "Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario", Ontario Ministry of the Environment and Energy, Queen's Printer for Ontario, Canada, (1993), 27p.
- [21]- Meybeck M., "Surface Water Quality: Global Assessment and Perspectives", In: International Conference on World Water resources at the beginning of the 21<sup>st</sup> Century UNESCO. Paris, Ed. Zebidi-Unesco, (1998), pp.173-185.
- [22]- Horowitz A.J. Meybeck M., Idlafkih Z., and Biger E., "Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments", *Hydrol. Process.*, 13, (1999), pp.1329-1340.
- [23]- Ourso R.T., "Effects of Urbanization on Benthic Macroinvertebrate Communities in Streams, Anchorage, Alaska", US Geological Survey, Water Resources investigations, Report 01-4278, (2001).
- [24]- Fargasova A., "Ecotoxicology of metals related to freshwater benthos", *Gen. Physiol. Biophys.*, 18, (1999), pp.48-53.
- [25]- Garbarino J.R., Hayes H.C., Roth D.A, Antweiler R.C., Brinton T.I., and Taylor H.E., "Heavy metals in the Mississippi River", In: "Contaminants in the Mississippi River", Ed. Robert H. Meade, US Geological Survey Circular 1133, Reston, Virginia, (1995).
- [26]- Koukal B., "Caractérisation des sédiments de la retenue du Rhône à Verbois", *Water Sciences and Technology*, 37, n°6-7, (1999), pp.131-139
- [27]- Khamar M., Bouya D., and Ronneau C., "Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains", *Water Qual. Res. J. Canada*, 35(1), (2000), pp.147-161.
- [28]- Piacenti A., Ferrini M., La Marca F. and Piga L., "Heavy metals pollution in lagoon in Northern Italy", Department of Chemical, Materials, Raw Materials and Metallurgical Engineering. University of Rome "La Sapienza"; National Research Council, Rome Italy, ( 2000).
- [29]- Gomme R. and Muntau H., "La distribution de quelques métaux lourds (Zn, Cu, Cr, Ni, Mn, Co) dans la zone littorale des bassins sud et de Pallanza du Lac Majeur", *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 32, (1975), pp.245-259.
- [30]- USEPA (United State Environmental Protection Agency): Maximum contaminants levels (sub part B of part 141. National interim primary water regulations: U.S Code of Federal Regulations, Title 40, Parts 100 to 149, (1995), pp.315-318. □