



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"



Formation Doctorale :

Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Spécialité : Géosciences et Ressources Naturelles

Laboratoire : Catalyse, Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

EL OUCHY MOHAMMED

Suivi d'indicateurs de pollution des eaux d'irrigation dans la région de Fès, étude d'impact

Soutenue le 06/10/2018 devant le jury composé de :

<i>Pr. Aït Ichou Ihya</i>	<i>Faculté des Sciences Ibn Zohr - Agadir</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. Raada Abdelazize</i>	<i>Faculté des Sciences et Techniques -Errachidia</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Taleb Mustapha</i>	<i>Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Assabbane Ali</i>	<i>Faculté des Sciences - Agadir</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Chaouch Mehdi</i>	<i>Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Kherbeche Abdelhak</i>	<i>Ecole Supérieure de Technologie - Fès</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Zerrouq Farid</i>	<i>Ecole Supérieure de Technologie - Fès</i>	<i>Directeur de thèse</i>

Année universitaire : 2017-2018

Résumé

Actuellement Dans la région de Fès, les eaux de surface et souterraines sont très utilisées dans l'irrigation. Une pollution en métaux lourds et éléments toxiques, aura un impact direct sur la santé publique (les maladies d'origine hydrique) et un effet néfaste sur l'environnement en s'accumulant dans les sols et les plantes.

L'évaluation de la qualité physico-chimique de ces eaux d'irrigation, classées de moyenne à mauvaise qualité, est due à l'impact évident des rejets de la ville de Fès. Les métaux lourds détectés dans certaines de ces eaux (chrome, cadmium, plomb, cobalt, arsenic, fer, cuivre, manganèse, zinc, et nickel) montrent que les teneurs en ces éléments métalliques sont importantes sur quelques sites de prélèvement, surtout le chrome dans oued Sebou, ce qui rend ces eaux impropre à l'irrigation.

La détérioration de la qualité physico-chimique de ces eaux d'irrigation et leur charge en métaux lourds et éléments toxiques se répercute sur le degré de pollution et la croissance des plantes destinées à la consommation humaine. L'analyse des résultats montre que l'accumulation d'un métal dépend de la nature du végétale, de l'organe considéré et aussi de la biodisponibilité de ce métal dans les eaux d'irrigation des zones d'étude qui constitue l'une des sources d'entrée de ces métaux. Les plantes étudiées accumulent certains métaux lourds à des concentrations supérieures à la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé, c'est le cas du chrome, le cadmium, le cobalt et le plomb. Ces éléments traces présents dans la matrice végétale peuvent se transférer directement à la matrice humaine par consommation. Le chrome, le cadmium et le plomb sont des poisons cumulatifs et sont considérés comme extrêmement toxiques. Ces trois métaux se trouvent accumulés à des degrés divers dans le sang de la population étudiée.

Le traitement et la protection de ces eaux contre les contaminations diverses est nécessaire et impérative pour que ces eaux respectent les normes marocaines sur les eaux d'irrigation.

Mots clés : eaux d'irrigation, contamination, matrice végétale, matrice humaine, normes marocaines, disque biologique, traitement et analyse des eaux, région de Fès, agriculture.

Dédicaces

Je dédie ce travail

à mes chers parents,

à ma famille,

à mes amis,

et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Je remercie chaleureusement mon encadrant Professeur **Farid Zerrouq**, directeur de ce travail de thèse, pour l'intérêt constant qu'il a apporté à l'égard de ce travail. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance de m'avoir accordé sa confiance, son temps, ses encouragements et de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'équipe de **Laboratoire Régionale de Diagnostic et Epidémiologique et d'Hygiène du Milieu de Fès**, direction régionale de la santé dont **Dr. A. El Ouali Lalami**, le directeur du laboratoire, Monsieur **Hamid Sabrei**, le major du laboratoire, Monsieur **Aziz El Oualti**, et Madame **Sanae Berrada**, de m'avoir accueilli et aidé lors du stage au cours duquel j'ai réalisé une partie importante de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Mohamed Machkor** chef du laboratoire de l'office national de l'eau potable Agence de Taza, pour son aide technique.

Mes remerciements vont à Monsieur **Aït Ichou Ihya**, Doyen de la Faculté des Sciences d'Agadir, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur **Raada Abdelazize**, Vice-Doyen à la Faculté des Sciences et Techniques d'Errachidia, et Monsieur **Taleb Mustapha**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès, pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Chaouch Mehdi**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès ; Monsieur **Ali Assabbane**, Professeur à la Faculté des Sciences Agadir ; et Monsieur **Kherbeche Abdelhak**, Professeur à l'école Supérieure de Technologie – Fès, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Enfin, mes cordiales reconnaissances vont à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse.

Sommaire

Introduction Générale	5
Chapitre I : Etude bibliographique	
Introduction	9
I- Approche générale.....	9
1- politique agricole volontariste après l'Indépendance.....	9
2- Données générales sur les grands aménagements hydro-agricoles au Maroc.....	10
3- l'agriculture dans la région de Fès.....	10
4- L'eau source de la vie.....	11
5- L'eau source de mort	12
6- les ressources en eaux	13
6-1 - Eaux souterraines	13
6-2- Eaux de surface	13
6-3- Eaux des mers et océans	13
6-4- Eaux usées :	14
a- Eaux résiduaires urbaines	14
b- Eaux résiduaires industrielles (ERI) :.....	14
II- contexte juridique Marocain : Loi n° 10-95 sur l'eau.....	14
1-expose des motifs	14
2- La législation actuelle des eaux au Maroc.....	15
3- Les apports de la loi sur l'eau	16
4- La lutte contre la pollution des eaux	18
5- Pourquoi des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation ?.....	20
a- Quel est le cadre légal définissant ces normes ?.....	20
b- Quand une eau est-elle conforme à l'irrigation ?.....	20
III- Caractéristiques des eaux d'irrigation	21
1- définition	21
2-Rappel de quelques caractéristiques physico-chimiques.....	21
a- Température	21
b- Le pH	22
c-La conductivité :	22
d- La matière en suspension	23
e- L'oxygène dissous	23
f- matière azotée	23
g- orthophosphates	24
h- Sulfates	24
i- chlorure	24
j- polyphenols.....	25
IV- les métaux lourds et les éléments toxiques cibles dans les eaux d'irrigation.....	26
1- Classification des métaux lourds	27
2- critères de qualité des eaux d'irrigation	28
3- effets des métaux lourds	29
4- Origine et toxicité de quelques métaux lourds	30

a- chrome	31
b- Le plomb.....	31
c- Le cadmium	32
d- le Manganèse	33
e- Le Fer.....	33
f- Le cuivre.....	34
g- Le zinc	34
h- Nickel.....	35
i- cobalt	36
j- Arsenic	36
3- L'analyse des métaux lourds par spectrométrie d'émission atomique à source plasma.....	36
3-1 Principe de l'ICP -AES.....	37
a- La source.....	37
b- Composition d'un spectromètre ICP-AES	37
V- Métaux lourds dans les végétaux.....	41
1- définition	41
2- l'accumulation des métaux lourds dans les végétaux.....	41
2-1 Excès et toxicité des éléments métalliques pour les plantes.....	42
2-2 Seuil de toxicité des métaux pour les végétaux destinés à la consommation humaine..	43
VI- Les métaux lourds dans la matrice humaine.....	44
1- Toxicité des éléments métalliques chez l'homme.....	44
2- l'accumulation de quelques métaux lourds dans le sang.....	44
3- Evaluation du risque de, toxicité des métaux chez l'homme.....	45
VI- Traitement des eaux	47
1- Objectif de traitement des eaux.....	47
2-les méthodes de traitement des eaux	48
a- Les boues activées	48
b- Les lits bactériens.....	49
c- les disques biologiques.....	50
3- autres méthodes de traitement	52
4- Choix de la méthode de traitement.....	53
a- Proposition : prévention de la pollution.....	53
b- Pourquoi la méthode de traitement par les disques biologiques ?.....	54

Chapitre II : Matériels et méthodes

I- Présentation du milieu d'étude.....	56
1- Environnement hydrique.....	56
a- oued Sebou.....	56
b- oued Fès.....	56
c- Les eaux souterraines.....	57
2- choix et description des stations.....	58
3- Les coordonnées géophysiques des sites de prélèvements.....	60
II- Echantillonnages.....	60

1-Approches d'échantillonnage.....	60
2-Points d'échantillonnage.....	61
3- Le matériel de prélèvement.....	62
4- Le mode de prélèvement.....	62
III- Prélèvement et analyse des eaux.....	63
1- Prélèvement des eaux.....	63
2- Mesure des différents paramètres physico-chimiques.....	64
a-La température.....	64
b- Le pH.....	64
c- La conductivité.....	64
d- L'oxygène dissous.....	64
d- La matière en suspension.....	65
e- les nitrates.....	65
f- les nitrites.....	66
g- orthophosphate.....	66
h- les Sulfates.....	66
i- les chlorures.....	66
j- les polyphénols.....	66
3- Analyse des métaux lourds.....	67
VI - Prélèvement et Analyse des végétaux irrigués.....	68
1- Prélèvements des végétaux.....	68
2-Analyse des métaux lourds.....	69
V- prélèvement et analyse du sang.....	69
1- Zone et population d'étude.....	69
2- minéralisation des échantillons.....	70
3- analyse des métaux lourds par l'ICP	70

Chapitre III : confirmation de validation de quelques méthodes d'analyses utilisées.

I- Critères étudiés et outils statistiques.....	72
1- Critères étudiés	72
2- Outils statistiques	76
II- Traitement statistique des données obtenues	76
1- contrôle du pH	76
1-1 La linéarité	76
1-2. La Répétabilité.....	77
1-3 La Reproductibilité interne.....	77
1-4 La justesse.....	77
1-5 La précision	78
1-6 Estimation de l'incertitude de mesure	78
2- la conductivité électrique	79
2-1- la linéarité	79
2-2- La répétabilité	79
2-3- La reproductibilité interne	80

2-4- La justesse	80
2-5- La limite de détection et de quantification	81
2-6 Estimation de l'incertitude de mesure	81
3- nitrite	82
3-1- La linéarité.....	82
3-2- La Répétabilité	83
3-3- La Reproductibilité interne	83
3-4- La justesse	84
3-5- Limite de détection et de quantification	84
3-6-Taux de récupération.....	85
3-7- Estimation de l'incertitude de mesure.....	85
4- Nitrate	86
4-1- La linéarité.....	86
4-2- La répétabilité	87
4-3- La reproductibilité interne	87
4-4- La justesse	88
4-5- La limite de détection et de quantification	88
4-6- Taux de récupération	89
4-7- Estimation de l'incertitude de mesure.....	89
5- Orthophosphate	90
5-1- La linéarité.....	90
5-2- La répétabilité.....	91
5-3-La reproductibilité interne	91
5-4- La justesse	92
5-5 La limite de détection et de quantification	92
5-6- Estimation de l'incertitude de mesure	93
III – discussion	93
IV- Conclusion.....	94

Chapitre IV: Evaluation de la qualité des eaux de surface et de la nappe destinées à l'irrigation dans la région de Fès

I- Introduction	96
II- Les caractéristiques physico-chimiques des eaux d'irrigations	97
III- Analyses des métaux lourds	99
IV- discussion	101
V- Analyse statistique des données obtenus par L'ACP :	104
1- Résultats	105
2- discussion	117
IV. Conclusion	118

Chapitre V : Etude de l'accumulation des quelques métaux lourds dans la matrice végétale et la matrice humain (le sang)

I- Résultats.....	121
1- Au niveau des végétaux.....	121
a- Chrome.....	123

b- Cadmium.....	123
c- Plomb.....	124
d- Arsenic.....	124
e- Cobalt.....	124
f- fer.....	124
g- Cuivre.....	125
h- Zinc.....	125
i- Manganèse.....	125
j- Nickel.....	125
2- Au niveau d'organe humain.....	125
a- Chrome.....	127
b- Cadmium.....	127
c- Plomb.....	127
II- discussion.....	128
III- Conclusion.....	130

Chapitre VI : Etude du rendement d'élimination des métaux lourds par disque biologique

I- étude d'efficacité d'élimination de la macropollution.....	133
1- description du mode du fonctionnement du biodisque.....	133
a- Prétraitement.....	134
b- Disques biologiques.....	135
c- Clarificateur.....	135
d- Recyclage – Recirculation.....	135
2- dimensionnement de disque biologique étudiée	135
3- dysfonctionnement de disque biologique.....	135
4- Efficacité d'élimination de la macropollution.....	136
II- Etude de rendement d'élimination des métaux lourds par disque biologique.....	137
1- Prélèvement et analyse d'eaux à étudier	137
2- résultats d'analyses des métaux lourds.....	137
3- Discussion.....	139
4- Conclusion.....	139
Conclusion générale et perspectives.....	140
Références.....	146
Annexe 1.....	161
1- fiche technique 1 : dosage du nitrate	161
2- fiche technique 2 : dosage des polyphénols totaux	163
3- fiche technique 3 : dosage des chlorures	164
4- fiche technique 4 : dosage de la matière en suspension	166
5- fiche technique 5 : dosage de nitrates	167
Annexe 2 : Bulletin officiel	168

INTRODUCTION GENERALE

Depuis toujours l'eau est indissociable de l'activité humaine. Elle joue un rôle déterminant dans la vie des hommes, des animaux et des plantes, mais les réserves en eau deviennent jour après jour en danger à cause des rejets industriels (margine, métaux lourds, etc.). Le Maroc est parmi les pays d'Afrique les plus menacés par le fléau de la pollution des eaux (Foudeil et al., 2013, El Ouali Lalami et al., 2011, Derwich et al., 2010,; Khamar et al., 2000; Azzaoui et al., 2002) Bien peu de cas de maladies à transport hydrique sont enregistrés au Maroc durant ces dernières années (Ministère de la Santé, 2002-2015), la pollution des eaux de surface et souterraines continue de poser un problème sérieux pour l'homme et son environnement, et qui peut favoriser la propagation de maladies diverses (Ait Melloul A, 2002. Hassoune . El M. 2010).

La pollution des eaux est une notion relative, son évolution se mesure par rapport à un état initial naturel. Ce changement de qualité des eaux est occasionné par l'intervention humaine. Les eaux souterraines et de surface sont essentiellement les milieux et les ressources les plus menacées par la pollution (OMS). Au Maroc, les eaux de surface représentent 3/4 des ressources en eau, dont près de 25% sont drainées par l'oued Sebou (Lahmouri, 1987). Le bassin de Sebou qui s'étend sur environ 40 000 Km² connaît un développement considérable. L'oued Sebou et oued Fès, représentent des ressources importantes en eau pour l'essor de cette région. Malheureusement, ce fleuve est sujet actuellement à une pollution de plus en plus grande à cause des rejets industriels. A titre indicatif, l'industrie de tannage utilise 6 000 tonnes de peau de bovins annuellement, dont 90 % sont traitées à base de chrome dans le processus, provoquant la contamination de 11.106 m³/an d'eau. La quantité des margines produites lors de la campagne oléicole est estimée à 600m³/j rejoint directement, via l'oued Fès, et l'oued Sebou (ONEP). La province de Fès constitue le premier pôle de concentration des unités industrielles (42% des huileries marocaines) (Achkari-Begdouri, 1994). On estime que pendant la période oléicole, les margines pourraient représenter les 2/3 de la pollution biodégradable industrielle de la ville et environ la moitié de la pollution totale de l'agglomération de Fès. De ce fait, durant cette période, l'Oued Sebou peut être exempt d'oxygène sur plusieurs dizaines de kilomètres et par conséquent, toute forme de vie aquatique disparaît (ONEP, 1989). Le suivi de la qualité des eaux de surfaces et souterraines mené par l'ONEP a montré que l'impact des rejets des huileries de la ville de Fès et de sa

région est fortement ressentie au niveau des installations de potabilisation. La qualité de l'eau et le fonctionnement du système aquatique de l'oued Sebou et oued Fès sont donc menacés.

Les eaux peuvent aussi contenir des matières organiques ; ces matières sont alors présentes soit sous forme dissoute (les solvants, les pesticides...) soit en suspension (cas des déchets végétaux ou du plancton). Ces composés proviennent pour l'essentiel de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu naturel ou dans les sols lessivés par les pluies suite à la décomposition de la matière biologique constitutive des plantes et animaux, mais aussi de composés issus de l'activité humaine. Leur concentration, infime dans les eaux profondes, peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

Dans la région de Fès, les eaux de surface et de souterraines sont les plus utilisées dans l'irrigation, qui ont un impact direct sur l'agriculture au Maroc qui est un secteur économique important du pays, avec 40 % de la population vivant de ce secteur. La surface agricole utile (SAU) est estimée à environ 9 500 000 hectares, ce qui représente 95 000 km², dont 50 % de la valeur ajoutée agricole sont dus à l'irrigation. La région de Fès-Boulemane compte plus de 400 mille hectares de superficie agricole utile.

Vu la charge en métaux lourds et élément toxique de ces eaux d'irrigation, peut avoir un impact direct sur l'organisation sociale et la santé publique, principalement les maladies d'origine hydrique qui en découlent, telles les maladies intestinales et le cancer, ont un effet néfaste sur l'environnement en s'accumulant dans les aliments. Donc le complexe dynamique eau-aliment-homme est en relation avec les conditions de l'environnement, dont certains aliments peuvent accumuler des métaux lourds, dans leur tissu à des concentrations élevées. Cette accumulation s'effectue de façon naturelle par les plantes, les aliments et la matrice humaine.

Les changements climatiques et la situation géographique de Fès la rendent toujours vulnérable aux crues et aux inondations notamment au niveau de l'Oued de Sebou qui abrite la station produisant les eaux d'irrigation. En effet, les crues enregistrées à l'automne des années 2007 (I. Hmamssi), 2008 et 2009 (N. El Aissi) et les inondations marquées en 2010 (Ettobi M), 2011 (Alami. Y) et 2012 (Alami Y) ont causé des perturbations dans le fonctionnement. Les agriculteurs ont utilisé celles de puits ou de sources dont la qualité n'est pas garantie.

Le contrôle des indicateurs de pollution (métaux lourds, élément toxique...) dans les eaux et leur impact sur l'environnement a acquis une importance croissante durant ces dernières

années. Il est donc impératif de prendre les mesures techniques institutionnelles et économiques, afin de restaurer la qualité des eaux, ainsi que la contamination des aliments et les plantes irriguées, Nous entendons étendre le champ de la recherche à l'accumulation de ces métaux dans la matrice humaine (le sang), cas du chrome, Cadmium et du plomb.

Les principaux objectifs du présent travail sont le suivi d'indicateurs de pollution des eaux d'irrigation, le contrôle les différents paramètres physico-chimique et l'évaluation la charge en métaux lourds véhiculer par ces eaux. On a commencé ce travail par un transfert de la validation des méthodes d'analyses de quelques paramètres physico-chimiques (le pH, la conductivité, le dosage de nitrate de nitrite, et d'orthophosphate...), après localisation des différents points d'échantillonnages des eaux d'irrigation sur le terrain, nous avons passé à l'évaluation de la qualité de ces eaux prélevées. L'exposition des métaux lourds dans le végétaux et leurs accumulation dans l'organe humaine nécessite une étude de degré de contamination des ces matrices (végétale et humaine). Finalement, nous avons proposé dans le sixième chapitre une méthode de traitement des eaux par voie biologique (disque biologique). Le degré de contamination des récepteurs (eau, aliment, homme) reflète bien sur les risques environnementaux et sanitaires.

Le présent travail comporte :

- Une partie bibliographique sur les indicateurs de pollutions des eaux d'irrigation
- Confirmation de la validation des méthodes d'analyses de quelques paramètres physico-chimiques.
- La caractérisation et l'évaluation de la qualité des eaux d'irrigation dans la région de Fès, et leur charge en métaux lourds et élément toxique. Suivi par une Analyse statistique des données par l'A.C.P
- Etude de la Contamination des végétaux par les métaux lourds.
- Etudes de l'accumulation des métaux lourds dans la matrice humaine (le sang).
- Traitement des eaux par voie biologique
- Une conclusion générale Perspectives et recommandation.

Chapitre I :

Etude

bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Au Maroc l'irrigation est une pratique très ancienne. En témoigne le patrimoine riche et diversifié de technologies et de techniques, de formes d'aménagements et de construction d'ouvrages pour la mobilisation de l'eau, sa distribution et son application à la parcelle. Des formes d'organisations paysannes spécifiques autour de l'eau ont toujours contribué à sa gestion et la résolution des conflits y afférents dans les périmètres d'irrigation traditionnels à travers l'ensemble du pays. Les objectifs escomptés autour de l'irrigation ont été quasiment atteints. Ainsi, l'irrigation a permis de contribuer substantiellement à satisfaire les besoins alimentaires croissants de la population, d'une part, et de promouvoir un développement économique et social autour des périmètres irrigués, d'autre part. En fait, les zones irriguées ont joué un rôle déterminant, en tant que véritables pôles de développements agricole et rural, tant au niveau local qu'au niveau régional. Globalement les retombées de l'irrigation sur l'économie du pays ont été amplement démontrées.

Le présent chapitre a pour objet d'une part de faire une synthèse de la situation environnementale et hydrique qui prévaut dans les périmètres irrigués du Maroc avec une attention particulière à la région du Fès, d'autre part, faire une synthèse des données littéraires et des travaux effectués sur l'évaluation de la qualité de ces eaux, et surtout la pollution métallique, afin de déterminer le degré de contamination des récepteurs (eau, aliment, homme) et leur impact sanitaire.

I- Approche générale

1- politique agricole volontariste après l'Indépendance

Depuis les années 1960, l'État marocain a mené une politique d'investissement fortement orientée vers la mobilisation de ressources en eau pour l'adduction d'eau potable et l'hydroélectricité mais surtout pour l'irrigation, dans le but d'atteindre le chiffre emblématique d'un million d'hectares de terres aménagées. Cette politique volontariste impulsée par le Roi Hassan II était justifiée par des objectifs de sécurité alimentaire et de développement économique.

Cet objectif du million d'hectares est aujourd'hui dépassé puisque 1,4 million d'hectares de terres sont aménagées pour l'irrigation.

Pour cela, le secteur des ressources en eau (essentiellement des barrages et des infrastructures d'irrigation et de drainage) a bénéficié d'une part importante des investissements publics, qui représentait encore entre 1986 et 1996 pas moins de 19 % de la totalité des investissements publics, soit 3,1 % du PNB (Groupe thématique « Eau », 2003)

Cette politique a permis d'augmenter les rendements et la production agricoles, réduisant la dépendance du Maroc vis-à-vis des importations de produits agricoles de base, et de dégager un surplus exportable, notamment sur les agrumes et les primeurs.

Au milieu des années 1980, le programme d'ajustement structurel a réorienté cette politique coûteuse et peu équitable vers la réduction de l'engagement de l'État, la libéralisation progressive des échanges et l'adaptation de l'allocation des ressources à la logique du marché. Enfin, depuis 1994, l'environnement externe de l'agriculture marocaine connaît de profonds bouleversements liés aux accords de libre-échange, sur lesquels nous reviendrons.

2- Données générales sur les grands aménagements hydro-agricoles au Maroc

La contribution des aménagements hydro-agricoles au développement, compte tenu de l'effet d'entraînement de leurs effets directs et indirects (emplois, valeur ajoutée, balance commerciale, développement d'activités industrielles...), est appréciée à travers l'étroite corrélation entre l'évolution du Produit Intérieur Brut (PIB) et celle du Produit Intérieur Brut Agricole (PIBA) qui en constitue 18 % en moyenne. Les zones irriguées, bien qu'elles ne représentent que près de 13 % de la surface agricole utile (SAU), contribuent à environ 45 %, en moyenne de la valeur ajoutée agricole, constituent à hauteur de 75 % aux exportations agricoles et assurent plus du tiers de l'emploi en milieu rural. Dans ce sens, l'aménagement hydro-agricole constitue un véritable catalyseur pour l'économie nationale et le développement rural.

L'irrigation au Maroc a toujours été un impératif et un instrument privilégié pour assurer l'accroissement de la productivité agricole, garantir une stabilité de la production et améliorer le revenu des agriculteurs. Son développement reste cependant tributaire des potentialités du pays notamment, en matière de ressources en eau.

3- l'agriculture dans la région de Fès

L'agriculture est un secteur économique important au Maroc, avec 40 % de la population vivant de ce secteur. La surface agricole utile (SAU) est estimée à environ 9 500 000 hectares, ce qui représente 95 000 km², dont 50 % de la valeur ajoutée agricole sont

du à l'irrigation. La région de Fès-Boulemane compte plus de 400 mille hectares de superficie agricole utile (SAU). (Belghiti 2009).

La superficie irriguée qui représente 9,5% de l'ensemble de la SAU, La superficie agricole utile se répartit inégalement entre les provinces et préfectures de la région: la préfecture de Fès- Jdid-Dar-Dbibagh (1,8%), la préfecture de Fès-Médina (7%), la province de Boulemane (20,2%), la province de Sefrou (34,1%)et la préfecture de Zouagha My Yacoub (36,9%).

Tableau 1 : Superficie agricole utile dans la région de Fès (en hectares)

Province ou préfecture	Superficie Agricole Utile	Dont Irriguée	Terres de labour	Plantations	Jachère	Parcours
Fès Jdid Dar Dbibagh	7.300	250	6.140	860	300	400
Fès - Médina	28.450	1.100	28.450	2.400	4.800	6.265
Zouagha My Yacoub	150.000	5.000	114.000	18.000	14.000	2.000
Sefrou	138.653	9.834	88.758	27.097	22.799	64.309
Boulemane	81.817	22.329	81.817	7.805	-	2.000
Ensemble de la région	406.220	38.513	319.165	56.162	41.899	74.974

La province de Sefrou se distingue dans le domaine de l'arboriculture en englobant 48,2% de la superficie plantée de la région. La préfecture de Zouagha My Yacoub occupe le second rang avec 32% de ces superficies. Par ailleurs, la province de Sefrou concentre 85,8% des superficies des parcours disponibles dans la région.

Les forêts de la région s'étendent sur une superficie de 822 mille hectares, dont les forêts naturelles représentent 98,6%.(Directions provinciales de l'agriculture et de la promotion rurale).

4-L'eau source de la vie

L'eau est le principal constituant du corps humain. La quantité moyenne d'eau contenue dans un organisme adulte est de 65 %. Celui-ci ne peut pas stocker l'eau. En effet,

l'organisme élimine en permanence de l'eau via les excréments (l'urine, l'expiration et surtout la transpiration). Les quantités d'eau ainsi perdues varient en fonction des conditions atmosphériques. L'organisme " avertit " qu'il est en état de déshydratation et c'est pourquoi il n'est pas bon d'attendre d'avoir soif pour boire. La quantité globale d'eau nécessaire à un adulte de taille moyenne, vivant en région tempérée et ne fournissant pas d'effort physique particulier, est d'environ 2,5 litres par jour dont environ 1 litre est apporté par les aliments et 1,5 litre par les boissons. Sans apport d'eau d'aucune sorte, il ne peut vivre plus de deux ou trois jours (quelques heures dans des conditions extrêmes) ; s'il boit sans manger, il peut survivre environ quarante jours, à condition de ne fournir aucun effort.

L'eau remplit plusieurs fonctions dans le corps : Elle participe aux nombreuses réactions chimiques dont le corps humain est le siège, elle assure le transit d'un certain nombre de substances dissoutes indispensables aux cellules, elle permet l'élimination des déchets métaboliques et aide au maintien d'une température constante à l'intérieur du corps. La plus grande part de toute l'eau de l'organisme se trouve à l'intérieur des cellules.

L'importance de l'eau dans l'industrie, en tant que vecteur, solvant, fluide caloporteur, etc., n'est plus à démontrer. Son utilisation dans ce secteur dépasse largement la consommation humaine. Mais c'est à l'agriculture que revient la palme du plus gros consommateur d'eau avec des pourcentages variant de 60 à 90 % de la consommation totale d'eau, selon les régions. Et c'est là aussi, que sont constatés les plus importantes pertes de ressources en eau, à cause du gaspillage et de méthodes d'irrigation archaïques.

5- L'eau source de mort

L'eau c'est aussi les inondations et les tsunamis ; la corrosion et la dégradation des matériaux ; la foudre et les cumulonimbus ; l'érosion des sols et l'envasement des retenues d'eau ; et c'est surtout les maladies à transmission hydriques, qui tuent chaque année, des millions d'individus, à travers le monde.

Les affections liées à l'eau sont l'une des causes de maladie et de décès les plus courantes et frappent principalement les populations pauvres des pays en développement. Elles sont à l'origine du décès de plus de 5 millions de personnes par an, soit un chiffre dix fois supérieur à celui engendré par les guerres. En zone tropicale, de nombreux vecteurs de maladies se développent dans l'eau courante (onchocercose), stagnante (paludisme, bilharziose) ou stockée (fièvre jaune, dengue). Selon l'OMS, parmi les maladies qui affectent la population mondiale, plus de 80 % sont directement liées à l'eau : plus de 400 millions de gastroentérites et 200 millions de bilharziose sont enregistrées dans le monde. (OMS).

6- les ressources en eaux

Les ressources de la région sont constituées de cours d'eau, de sources et des eaux souterraines. La région est située entre deux plateaux hydrauliques et est traversée par d'importants cours d'eau.

6-1- Eaux souterraines

De point de vue hydrogéologique les couches aquifères se divisent en :

- Nappes phréatiques ou alluviales : Peu profondes et alimentées directement par les précipitations pluvieuses ou les écoulements d'eau en dessus,
- Nappes captives : Plus profondes que les premières et séparées de la surface par une couche imperméable, l'alimentation de ces nappes est assurée par l'infiltration sur leurs bordures.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leurs compositions chimiques, cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car ils répondent `en général' aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants.

Quand une eau souterraine contient une concentration en certains minéraux dépassant les normes de potabilité, mais elle représente des propriétés thérapeutiques on la distribue en bouteilles avec parfois un traitement bien définit, ces eaux sont dites eaux minérales.

6-2- Eaux de surface

Ce type des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,...). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

6-3- Eaux des mers et océans :

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau, elles représentent près de 97.4% du volume d'eau existant actuellement sur notre planète, le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et superficielles). Les eaux de mers sont caractérisées par une grande salinité, elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres », ce qui rend leur utilisation difficile, notamment leur coût très élevé pour leur traitement.

6-4- Eaux usée :

L'utilisation des eaux engendre un nouveau produit appelé effluent ou eau usée.

Les problèmes liés aux eaux usées sont aussi anciens que ces eaux elles même et ils s'aggravent suivant la croissance démographique, l'amélioration de la qualité de vie des populations et le développement des activités industrielles.

Les eaux usées se divisent en deux grandes catégories : les eaux résiduaires urbaines (ERU) et les eaux résiduaires industrielles (ERI).

a- Eaux résiduaires urbaines

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) regroupent les eaux ménagères, les eaux vannes et les eaux de ruissellement. La composition et les caractéristiques d'une eau résiduaire urbaine sont peu variables par rapport aux eaux usées industrielles.

b- Eaux résiduaires industrielles (ERI) :

La qualité et la quantité des eaux utilisées dans l'industrie sont très variables, elles dépendent du type de l'entreprise productrice et de sa taille. Une eau qui va entrer dans un cycle de refroidissement d'une chaudière est moins exigeante que l'eau utilisée dans l'industrie électronique. Les caractéristiques des eaux usées industrielles subissent des grandes variations, elles dépendent à une multitude de paramètres type de l'industrie, production, nettoyage,..., les différentes étapes du procédé industriel, l'état des appareils,... Parailleurs, il existe des caractéristiques communes entre les effluents de la même industrie. En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement.

II- contexte juridique Marocain : Loi sur l'eau

1-expose des motifs

L'eau est une ressource naturelle à la base de la vie et une denrée essentielle à la majeure partie des activités économiques de l'homme. Elle est également rare et constitue en fait une ressource dont la disponibilité est marquée par une irrégularité prononcée dans le temps et dans l'espace. Elle est enfin fortement vulnérable aux effets négatifs des activités humaines.

Les nécessités du développement social et économique imposent de recourir à l'aménagement de l'eau pour satisfaire les besoins des populations. Ces besoins sont eux-mêmes en continuelle croissance, souvent concurrentiels, voire contradictoires, ce qui rend le processus de gestion de l'eau fort complexe et de mise en œuvre difficile.

Pour faire face à cette situation, il est indispensable de disposer notamment d'instruments juridiques efficaces, en vue d'organiser la répartition et le contrôle de l'utilisation des ressources en eau et d'en assurer également la protection et la conservation.

2- La législation actuelle des eaux au Maroc

Les règles qui régissent le domaine public hydraulique sont de diverses origines. Toutefois, au Maroc, le premier texte se rapportant à l'eau date de 1914. Il s'agit du dahir du 7 chaabane 1332 (1er juillet 1914) sur le domaine public qui, complété par les dahirs de 1919 et 1925, intègre toutes les eaux, quelle que soit leur forme, au domaine public hydraulique. Depuis cette date, les ressources en eau ne peuvent faire l'objet d'une appropriation privée, à l'exception des eaux sur lesquelles des droits ont été légalement acquis. D'autres textes ont été élaborés par la suite, afin de faire face aux nouveaux besoins qui se sont fait sentir. Dans leur ensemble, les textes essentiels relatifs à l'eau remontent donc aux premières décennies de ce siècle. Ils ont été élaborés en fonction des besoins et des circonstances, de telle façon que la législation marocaine actuelle relative à l'eau se présente sous forme d'un ensemble de textes épars, mis à jour par étapes à des dates différentes. Cette législation n'est plus aujourd'hui adaptée à l'organisation moderne du pays et ne répond plus aux besoins de son développement socio-économique. En effet, les conditions actuelles de l'utilisation de l'eau ne sont plus celles qui prévalaient au début du siècle où les ressources en eau étaient beaucoup moins sollicitées que de nos jours, en raison de la faiblesse de la demande en eau et des techniques de mobilisation peu performantes.

C'est pour toutes ces raisons que la refonte de la législation actuelle des eaux et son unification en une seule loi, s'avère nécessaire. Dans le cadre de cette refonte, cette loi ne se limite pas à la refonte de la législation en vigueur, mais s'attache également et surtout, d'une part, à la compléter par des dispositions relatives à des domaines qu'elle ne couvrait pas auparavant et, d'autre part, à apurer le régime juridique des ressources en eau.

3- les apports de la loi sur l'eau

Le développement des ressources en eau doit permettre d'assurer une disponibilité en eau suffisante en quantité et en qualité au profit de l'ensemble des usagers conformément aux aspirations d'un développement économique et social harmonieux, aux orientations des plans d'aménagement du territoire national et aux possibilités offertes par les potentialités en eau pour leur aménagement et ce, au moindre coût.

La loi sur l'eau vise à mettre en place une politique nationale de l'eau basée sur une vision prospective qui tient compte d'une part de l'évolution des ressources et d'autre part des besoins nationaux en eau. Elle prévoit des dispositions légales visant la rationalisation de l'utilisation de l'eau, la généralisation de l'accès à l'eau, la solidarité inter-régionale, la réduction des disparités entre la ville et la campagne dans le cadre de programmes dont l'objectif est d'assurer la sécurité hydraulique sur l'ensemble du territoire Royaume.

Elle contribuera également de manière efficace à créer le cadre adéquat au partenariat entre l'administration et les communes rurales en vue de réduire rapidement les écarts dans l'accès à l'eau potable entre les villes et la campagne.

A cet égard, la loi sur l'eau constitue la base légale de la politique de l'eau du pays et se fixe, en conséquence, les objectifs suivants :

- une planification cohérente et souple de l'utilisation des ressources en eau, tant à l'échelon du bassin hydraulique qu'à l'échelon national ;
- une mobilisation optimale et une gestion rationnelle de toutes les ressources en eau, en tenant compte des ordres de priorité fixés par le plan national de l'eau ;
- une gestion des ressources en eau dans le cadre d'une unité géographique, le bassin hydraulique, qui constitue une innovation importante permettant de concevoir et de mettre en oeuvre une gestion décentralisée de l'eau. En effet, le bassin hydraulique constitue l'espace géographique naturel le mieux adapté pour appréhender et résoudre les problèmes de gestion des ressources en eau, ainsi que pour réaliser une solidarité régionale effective entre les usagers concernés par une ressource en eau commune ;
- une protection et une conservation quantitative et qualitative du domaine public hydraulique dans son ensemble ;
- une administration adéquate de l'eau permettant d'aider à la conception de l'utilisation et au contrôle des opérations citées ci-dessus, en associant les pouvoirs publics et les usagers à toute prise de décision relative à l'eau.

Elle vise en outre la valorisation des ressources en eau et la rentabilisation des investissements y

afférents tout en prenant en considération les intérêts économiques et sociaux des populations par la sauvegarde des droits d'eau acquis.

Pour atteindre ces objectifs et renforcer le cadre institutionnel existant en matière de gestion de l'eau, la loi sur l'Eau crée des agences de bassins, établissements publics, dotées de la personnalité morale et de l'autonomie financière. Elles ont pour mission d'évaluer, de planifier et de gérer les ressources en eau au niveau des bassins hydrauliques. Ces agences peuvent accorder des prêts, aides et subventions à toute personne engageant des investissements d'aménagement ou de préservation des ressources en eau. Leurs ressources sont constituées des redevances recouvrées auprès des usagers et utilisateurs de l'eau, des emprunts, des subventions, des dons... Ainsi, grâce à la souplesse dans la gestion et la prise de décision dont peuvent disposer les agences de bassins, tous les usagers de l'eau d'un même bassin peuvent bénéficier du soutien financier et de l'assistance technique nécessaire à leurs opérations relatives à l'utilisation du domaine public hydraulique.

La loi sur l'eau repose sur un certain nombre de principes de base qui découlent des objectifs cités ci-dessus :

- la domanialité publique des eaux : d'après ce principe, posé par les dahirs de 1914 et 1919, toutes les eaux font partie du domaine public à l'exception des droits acquis et reconnus. Cependant, la nécessité d'une valorisation maximale des ressources en eau imposée par leur rareté a fait que la loi a apporté une limite à ces droits de telle sorte que les propriétaires de droits sur les eaux seulement ou sur des eaux qu'ils n'utilisent qu'en partie seulement pour leurs fonds ne peuvent les céder qu'aux propriétaires de fonds agricoles,
- la mise au point d'une planification de l'aménagement et de la répartition des ressources en eau basée sur une large concertation entre les usagers et les pouvoirs publics,
- la protection de la santé de l'homme par la réglementation de l'exploitation, de la distribution et de la vente des eaux à usage alimentaire,
- la réglementation des activités susceptibles de polluer les ressources en eau,
- la répartition rationnelle des ressources en eau en période de sécheresse pour atténuer les effets de la pénurie,
- une plus grande revalorisation agricole grâce à l'amélioration des conditions d'aménagement et d'utilisation des eaux à usage agricole,
- la prévision de sanctions et la création d'une police des eaux pour réprimer toute exploitation illicite de l'eau ou tout acte susceptible d'altérer sa qualité.

Parmi les apports de cette loi, figure également la contribution à l'amélioration de la situation environnementale des ressources en eau nationales. Cette loi constituera en effet un moyen efficace de lutte contre la pollution des eaux étant entendu que la réalisation de cet objectif nécessite, par ailleurs, un travail législatif supplémentaire en matière de gestion du littoral et de réglementation des produits chimiques utilisés dans les activités économiques productrices.

La loi sur l'eau permettra d'établir de nouvelles règles d'utilisation de l'eau plus appropriée aux conditions économiques et sociales du Maroc moderne et jettera les bases d'une gestion efficace de l'eau dans le futur pour relever les défis attendus pour la sécurité de l'approvisionnement du pays. Cette nouvelle loi permettra par ailleurs de valoriser encore plus les efforts considérables consentis pour la mobilisation et l'utilisation de l'eau et de les rendre compatibles avec les aspirations au développement économique et social du Maroc du XXI^e siècle.

4- La lutte contre la pollution des eaux

ARTICLE 51 - Au sens de la présente loi, est considéré :

- comme usée, une eau qui a subi une modification de sa composition ou de son état du fait de son utilisation ;
- comme polluée, une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de sa composition ou de son état qui a pour conséquence de la rendre impropre à l'utilisation à laquelle elle est destinée.

L'administration fixe les normes de qualité auxquelles une eau doit satisfaire selon l'utilisation qui en sera faite.

ARTICLE 52 - Aucun déversement, écoulement, rejet, dépôt direct ou indirect dans une eau superficielle ou une nappe souterraine susceptible d'en modifier les caractéristiques physiques, y compris thermiques et radioactives, chimiques, biologiques ou bactériologiques, ne peut être fait sans autorisation préalable accordée, après enquête, par l'agence de bassin.

Au cas où l'autorisation mentionnée à l'alinéa ci-dessus doit être délivrée en même temps que l'autorisation prévue à l'article 38 ou la concession prévue à l'article 41 de la présente loi, cette autorisation ou concession définit les conditions de prélèvements et de déversements. L'enquête publique est menée simultanément et ne peut excéder 30 jours.

Cette autorisation donne lieu au paiement de redevances dans les conditions fixées par voie réglementaire. Le recouvrement des redevances peut être poursuivi, dans les conditions fixées par voie réglementaire, tant auprès du propriétaire des installations de déversement,

écoulement, rejet, dépôt direct ou indirect, qu'auprès de l'exploitant desdites installations, qui sont conjointement et solidairement responsables du paiement de celles-ci.

ARTICLE 53 - Tout déversement, écoulement, rejet, dépôt direct ou indirect dans une eau superficielle ou une nappe souterraine visé à l'article 52 ci-dessus existant à la date de publication de la présente loi, doit, dans un délai fixé par l'agence de bassin, faire l'objet d'une déclaration.

Cette déclaration vaut une demande d'autorisation et est instruite comme telle, sur la base des dispositions prévues dans la présente loi.

ARTICLE 54 - Il est interdit :

1 - de rejeter des eaux usées ou des déchets solides dans les oueds à sec, dans les puits, abreuvoirs et lavoirs publics, forages, canaux ou galeries de captage des eaux. Seule est admise l'évacuation des eaux résiduaires ou usées domestiques dans des puits filtrants précédés d'une fosse septique ;

2 - d'effectuer tout épandage ou enfouissement d'effluents et tout dépôt de déchets susceptibles de polluer par infiltration les eaux souterraines ou par ruissellement les eaux de surface ;

3 - de laver du linge et autres objets, notamment des viandes, peaux ou produits animaux dans les eaux de séguias, conduites, aqueducs, canalisations, réservoirs, puits qui alimentent les villes, agglomérations, lieux publics et à l'intérieur des zones de protection de ces mêmes séguias, conduites, aqueducs, canalisations, réservoirs, puits ;

4 - de se baigner et de se laver dans lesdits ouvrages, ou d'y abreuver les animaux, les y laver ou baigner ;

5 - de déposer des matières insalubres, d'installer des fosses d'aisance ou des puisards à l'intérieur des zones de protection desdits séguias, conduites, aqueducs, canalisations, réservoirs et puits ;

6 - de jeter des bêtes mortes dans les cours d'eau, lacs, étangs, marais et de les enterrer à proximité des puits, fontaines et abreuvoirs publics ;

7 - de jeter, à l'intérieur des périmètres urbains, des centres délimités et des agglomérations rurales dotées d'un plan de développement, toute eau usée ou toute matière nuisible à la santé publique en dehors des lieux indiqués à cet effet ou dans des formes contraires à celles fixées par la présente loi et la réglementation en vigueur.

ARTICLE 55 - Lorsqu'il résulte des nuisances constatées un péril pour la santé, la sécurité ou la salubrité publique, l'administration peut prendre toute mesure immédiatement

exécutoire en vue de faire cesser ces nuisances. Dans tous les cas, les droits des tiers à l'égard des auteurs de ces nuisances sont et demeurent réservés.

5- Pourquoi des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation ?

Au Maroc, l'agriculture représente le plus gros consommateur des ressources en eau. Ces ressources, suivant les régions dont elles proviennent, et leur contact éventuel avec des sources de pollution ont des caractéristiques très diversifiées. De plus, vu la diminution des apports en eau constatée depuis plusieurs décennies, les agriculteurs, notamment dans les régions continentales, s'intéressent à l'utilisation des eaux usées. C'est ainsi que des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation ont été établies afin de :

- protéger le public et les ouvriers agricoles ;
- protéger les consommateurs des produits agricoles ;
- protéger les ressources en eau superficielle et souterraine et les sols ;
- protéger le matériel d'irrigation ;
- maintenir des rendements acceptables

a- Quel est le cadre légal définissant ces normes ?

Le décret n° 2-97-787 du 4 février 1998 relatif aux normes de qualité des eaux et à l'inventaire du degré de pollution des eaux. Ce décret, conformément à l'article 51 de la loi sur l'eau définit les normes de qualité auxquelles une eau doit satisfaire selon l'utilisation qui en sera faite.

Le décret n° 2-97-875 du 4 février 1998 relatif à l'utilisation des eaux usées. Ce décret, fixe les conditions de l'autorisation d'utilisation des eaux usées épurées délivrée par l'Agence du Bassin Hydraulique ainsi que les modalités d'octroi du concours financier de l'état lorsque l'utilisation de ces eaux permet de réaliser des économies d'eau et de préserver les ressources en eau contre la pollution.

L'arrêté conjoint n° 1276-01 du 17 octobre 2002 portant fixation des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation. Cet arrêté distingue entre les eaux naturelles et les eaux usées épurées destinées à l'irrigation et précise les critères spécifiques pour l'octroi de l'autorisation d'utilisation des eaux usées épurées par l'Agence de Bassin hydraulique.

b- Quand une eau est-elle conforme à l'irrigation ?

- ✚ L'analyse : Les paramètres indicateurs de la qualité de l'eau destinée à l'irrigation sont mesurés selon les méthodes normalisées.

- ✚ L'évaluation de la conformité Toute eau dont les caractéristiques respectent les valeurs limites inscrites dans le tableau des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation est une eau valable pour l'irrigation.(Secrétariat d'Etat auprès du Ministère de l'Energie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, chargé de l'Eau et de l'Environnement).

III- Caractéristiques des eaux d'irrigation.

1- définition

Dans la région de Fès, les eaux de surface et de souterrains (plus les eaux usées) sont les plus utilisées dans l'irrigation, vu la charge en métaux lourds et élément toxique, il est nécessaire de les contrôler, afin d'étudier les caractéristiques de ces eaux.

2-Rappel de quelques caractéristiques physico-chimiques

a-Température :

La température est l'un des facteurs importants de la vie dans un cours d'eau. Elle agit sur la solubilité de l'oxygène, et sur la vitesse des réactions physiques, chimiques et biologiques (*Chapman et al.*, 1996).La température de l'eau influe sur beaucoup d'autres paramètres. C'est en premier lieu le cas pour l'oxygène dissous indispensable à la vie aquatique : Plus la température de l'eau s'élève, plus la quantité d'oxygène dissous se diminue. Une température trop élevée des eaux d'une rivière peut donc aboutir à des situations dramatiques de manque d'oxygène dissoute pouvant entraîner : la disparition de certaines espèces, la réduction de l'auto épuration, l'accumulation de dépôts nauséabonds (odeurs), la croissance accélérée des végétaux (dont les algues).

La pollution thermique peut avoir pour origine des rejets d'eaux chaudes urbains ou industriels dans le cours d'eau. La pollution thermique des petits cours d'eau peut avoir aussi pour origine les déversoirs d'étangs installés sur leur rive et qui par leur grande surface jouent un rôle de « pompe à chaleur »

En période estivale, par forte température atmosphérique, le réchauffement brutal par le soleil des eaux en mauvais état d'une rivière peu oxygénée peut aboutir à un choc thermique entraînant une mortalité piscicole spectaculaire. Les bordures boisées des cours d'eau limitent l'échauffement des eaux.

A savoir. En raison des variations de certains paramètres de l'eau avec la température (oxygène dissous, conductivité,..) les analyses normalisées sont effectuées sur des

échantillons d'eau à 20° C. Pour les analyses de terrain, il faut donc tenir compte de la température de l'eau, et faire ensuite la conversion (tables). Certains appareils de mesure de terrain font d'office cette conversion en fonction de la température de l'eau.

b- Le pH

Le pH de l'eau joue un rôle primordial dans toutes les réactions chimiques et biologiques, il indique la teneur en acides ou en alcalins libres dans le milieu. Le pH des eaux naturelles varie habituellement entre 7,2 et 7,6 (Rodier 1996).

Dans chaque milieu naturel les eaux ont une valeur de pH propre en fonction du sous-sol de leur bassin versant :

pH > 7 en régions calcaires où les eaux sont fortement minéralisées,

pH < 7 en région de sous-sol primaire (Vosges, ..) ou eaux acides issues de tourbières.

Une mesure de pH, différente de la valeur habituelle du cours d'eau, peut être l'indice d'une arrivée de pollution, en générale industrielle, en amont du point de mesure.

Le pH (potentiel hydrogène), est le reflet de la concentration d'une eau en ions H⁺ :

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Sa valeur, le plus souvent mesurée à l'aide d'un pH-mètre ou de "papier pH",

Le pH varie légèrement selon la température. L'analyse doit donc s'effectuer à 20° C ou avec un pH-mètre avec compensateur de température.

c- La conductivité :

La conductivité est proportionnellement à la quantité des sels ionisants dissous, elle constitue une bonne indication du degré de minéralisation d'une eau (Rodier).

La mesure en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm (Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau. La mesure s'effectue à 20° C ou avec un conductimètre avec compensateur automatique de température. Si l'eau très pure est un isolant qui oppose une grande résistance au passage de l'électricité, il n'en est plus de même lorsqu'elle est chargée en sels minéraux d'origine naturelle (calcium, magnésium, sodium, potassium) et aussi ...en polluants. La mesure de la conductivité donne une bonne appréciation des matières en solution dans l'eau.

La mesure de la conductivité est un moyen assez simple de détection d'une anomalie indiquant la présence probable d'une pollution.

d- La matière en suspension :

On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluants, micro-organismes,...) qui donnent un aspect trouble à l'eau, (turbidité) et s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique. En trop grande quantité elles constituent donc une pollution solide des eaux.

La quantité de matière en suspension totale (MEST) se mesure par filtration d'un litre d'eau et pesage des résidus séchés. Le résultat s'exprime en mg/l. (On estime qu'un habitant rejette environ 90 grammes par jour de MES dans ses eaux usées).

e- L'oxygène dissous :

L'oxygène dissous joue un rôle capital dans l'oxydation de la matière organique, la vie de la faune aquatique. Il nous renseigne sur le degré de l'autoépuration d'un cours d'eau. Sa teneur dans l'eau dépend de plusieurs facteurs naturels, telles que la température, la pression, atmosphérique et la salinité (Rodier 1996), mais aussi de degré de la pollution. Pour mesurer l'oxygène dissous d'un cours d'eau, il est possible d'utiliser un oxymètre, matériel disposant d'une sonde spéciale. Il existe aussi des trousse colorimétriques utilisant des réactifs chimiques.

f- matière azotée :

L'azote est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur terre. Il se présente sous deux formes : l'azote organique (protéines, acides aminés,...) et l'azote minéral (azote moléculaire, ammonium, nitrites, nitrates, ...). (Derwich et al. 2007).

- ✚ Les Nitrates : Les nitrates constituent la forme azotée la plus dominante dans les cours d'eau et dans les nappes d'eau souterraine. Ils proviennent généralement de la décomposition de la matière organique par oxydation bactérienne des nitrites et constituent ainsi l'ultime produit de la nitrification. En milieu naturel, sa concentration dépasse rarement 0,45 mg/l. Des valeurs supérieures indiquent des rejets d'eaux usées dans les milieux aquatiques superficielles et souterraines, et surtout une utilisation excessive de fertilisants utilisés en agriculture, (*Chapman et al.*, 1996).
- ✚ Les Nitrites : sont des composés intermédiaires de l'azote entre l'ammoniac et les nitrates, apparaissant lors de la dégradation des substances azotées par des bactéries dans la filtration biologique. Les nitrites sont toxiques pour la majorité des êtres vivants.

La procédure consiste à déterminer la concentration des nitrites dans l'eau par la méthode spectrophotométrie à la longueur d'onde de 540 nm.

g- orthophosphates :

Se caractérisent par la formation en milieu acide d'un complexe avec le Molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. La réaction est réalisée par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente des valeurs maximales d'absorption vers 880 nm par un dosage colorimétrique par spectrophotométrie.

h- Sulfates :

Le soufre est un élément non métallique qui existe à l'état naturel dans les sols et les roches sous forme organique (soufre protéique) et à l'état minéral (sulfures, sulfates et soufre élémentaire). Le soufre se combine à l'oxygène pour donner l'ion sulfate, présent dans certains minéraux : gypse, baryte... La transformation réversible des sulfates en sulfures se fait grâce au cycle du soufre (*Peck, 1970; Smith, 1974*). Les eaux de surface contiennent des teneurs très variables de sulfates. des auteurs tels que (*Delisle et al, 1977*) et (*Greenwood et al, 1984*), ont étudié les sulfates et ont constaté que les valeurs élevées de ce paramètre peuvent être observées dans les cours d'eau polluée, au niveau des zones de rejets industriels (industrie minière, fonderie, usines de pâtes et papiers, usines de textiles, tanneries...). les fortes teneurs peuvent être dues aussi aux activités agricoles. En effet, l'agriculture, principale activité dans la zone d'étude, emploie de manière excessive des insecticides et des fongicides à base de sulfates ou d'acide sulfurique ainsi que des engrais au sulfate d'ammonium (*Barry, 1989*).

i- chlorure

La teneur en chlorures d'une eau dépend de l'origine de l'eau et de la nature du terrain qu'elle traverse. Les chlorures sont des anions inorganiques importants contenus en concentrations variables dans les eaux naturelles, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl). Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution Les chlorures participent à la conductivité électrique des cour d'eau. de Concentration supérieure à 200mg/l : eau laxatives et éventuellement dangereuses pour les Patients atteints de maladies cardio-vasculaires ou rénales, pollution possible (rejet industriel ou rejet d'eaux usées). L'eau contient toujours de chlorures, mais en proportion très variable. Ainsi, les eaux provenant des régions granitiques sont pauvres en chlorures, alors que les eaux de s régions sédimentaires en

contiennent d'avantage. D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente avec le degré de minéralisation d'une eau. Certaines eaux souterraines sont très saumâtres.

j- polyphenol

L'industrie oléicole, qui produit principalement de l'huile d'olive, L'extraction de cet huile d'olive donne généralement lieu à deux sous produits: le premier solide (grignon) et ne pose pas de contraintes environnementales puisqu'il est valorisé et utilisé comme compost (Hachicha R.2002), Le second est une eau usée et qui prend différentes nominations en fonction des régions cette eau est nommée margine. Ces deux sous-produits représentent la biomasse restante de la trituration des olives dont l'évacuation et le traitement engendrent des problèmes environnementaux. La quantité et la qualité des margines produites dépendent essentiellement du système d'extraction utilisé. Au Maroc, on estime que la production de 30 000 tonnes d'huile est accompagnée de 75 000 m³ de margines (Scandiaconsult, 1992). En moyenne, 100 kg d'olives produisent 50 litres de margines via la centrifugation et environ 10 litres par le système classique de pression (Martin *et al.*, 1991).

Le rejet liquide (margines) dans les rivières et les égouts, sans aucun traitement préalable, pose de sérieux problèmes pour le système aquatique. Leur effet nocif dérive en grande partie de leur contenu en composés phénoliques qui peuvent inhibé la croissance des micro-organismes, spécialement les bactéries. Ce qui diminue la dégradation biologique naturelle.

Ils entraînent ainsi une augmentation de l'acidité, de la charge organique et minérale de l'eau et engendrent un enrichissement des eaux en substances toxiques notamment en composés phénoliques (Zenjari et all, Mebirouk et all,Paixo et all).qui ont des effets négatifs sur la qualité de l'eau, sur le peuplement animal et sur les micro-organismes des milieux aquatiques récepteurs (Ben Sassi et all, 2006. S'habou et all, 2005).

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à l'échelle mondiale à choisir la voie du traitement et de la valorisation des margines pour limiter leur pollution. En revanche, les margines constituent une source d'inquiétude au Maroc. Elles créent d'importantes nuisances et perturbations du milieu récepteur. Ces effluents sont acides et extrêmement chargés en matières organiques qui contiennent essentiellement des composés phénoliques provenant de la pulpe d'olive (Vasquez *et al.*, 1974). D'où la forte activité polluante des margines sur les eaux de surface et de souterrains (F.Boukhoubza et all 2008). L'Oued de Sebou pendant la période oléicole, présente une si grande dégradation de sa qualité que l'ONEP s'est trouvé dans l'obligation d'arrêter le traitement de ses eaux avant la confluence dans 3 stations.

Toxicité : Les margines ne sont pas toxiques pour l'homme, par contre, ces eaux paraissent avoir une certaine toxicité pour la microflore et la faune aquatique. Son indice d'inhibition relatif est de 48,1% (Ranalli, 1991).

Les margines sont des effluents contenant plusieurs composés phénoliques qui sont responsables de leur coloration noire, et qui ont des propriétés phytotoxiques et Antimicrobiens (Gonzalez, 1986 ; Moreno *et al.*, 1987 ; Ramos-Cormenzana, 1986; Pérez *et al.*, 1986; Casa *et al.*, 2003). D'après Pérez *et al.* (1992), l'effet inhibiteur des margines est particulièrement prononcé contre la sporulation des bactéries du sol. Certains composés phénoliques agissent sur les bactéries en dénaturant leurs protéines cellulaires, en abîmant leurs membranes et en affaiblissant leur tension superficielle, ce qui augmente l'action antibactérienne (Ranalli, 1991).

Le teneur maximal de polyphénol dans les eaux d'irrigation est 3 mg/L.(B.O)

IV- les métaux lourds et les éléments toxiques ciblent dans les eaux d'irrigation

Jusqu'à une époque récente, le progrès conjugué de la science et de la technologie ont permis d'évoluer d'une structure rurale traditionnelle et artisanale en équilibre avec la nature vers une structure urbaine, et industrialisée. Ces progrès industriels, agricoles et technologiques ont favorisé la surproduction et l'exploitation intensive des ressources naturelles, ce qu'est à l'origine de la pollution des cours d'eau. Parmi ces polluants figurent les métaux lourds dont certains sont très toxiques et qui sont de plus en plus utilisés dans divers secteurs de l'industrie moderne. Et aussi les polluants organiques qui présentent un grand danger pour l'environnement et surtout les margines qui ont riche de ces polluants (cas d'exemple polyphénol).

Dans le milieu aqueux, les principaux processus de distribution et de répartition des métaux lourds sont gouvernés par des mécanismes physicochimiques complexes tels que la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Le comportement et le devenir des métaux lourds, la distribution, la complexation avec des ligands (organiques et minéraux), l'interaction et même la distance jusqu'à laquelle ils sont transportés dépendent de leur propriétés physiques (solubilité, adsorption...), leur stabilité chimique ainsi que les caractéristiques physicochimiques de l'eau (pH, potentiel redox, lumière, température...) (Lydia *et al.* 2007).

➤ Activités industrielles dans la ville de Fès :

La ville de Fès a connus dès les années 60 une évolution industrielle qui a contribué à la création de plusieurs zones industrielles (Sidi Brahim au sud, Dokkarat et Ben souda a l'ouest...). En plus de cette industrie moderne, l'ancienne Médina abrite une importante activité artisanale (les délaineurs, les tanneries, les huileries...). En plus des rejets de ces différentes industries, l'oued Sebou est le récepteur unique des rejets de la ville. On estime le volume des eaux usées rejetées à 200000 m³ par jour avec un débit. La qualité et le fonctionnement du système aquatique de l'oued Sebou se trouvent donc menacés par ces rejets. Ce tableau présente les principales activités industrielles de la ville de Fès :

Tableau 2 : Principales activités industrielles de la ville de Fès (ADER1994)

Zones industrielles	Activités principales
Dokkarat	Huileries et tanneries
Ben Souda	Agro-alimentaires et traitement de surface
Sidi Brahim	Textiles et Boissons
Ain Nokbi	Fabrication de cuir et poterie céramique
Médina	Dinanderies, tanneries, huileries

En générale la ville de Fès participe pour environ 50% de la pollution totale de l'oued Sebou. La pollution globale des eaux générée par la ville, D'après ADER, est donnée par le tableau (2).

1- Classification des métaux lourds :

Les métaux sont présents dans l'eau en quantité plus au moins importantes qui peuvent aller de traces jusqu'au métal pratiquement pur. Ces métaux sont classés en trois catégories selon Wood 1974. Le tableau (3) illustre cette classification.

Tableau 3 : classification des métaux lourds selon wood 1974

Non toxiques		Toxiques faibles		Toxiques courants		
Li	Ca	Ti	Ga	As	Ag	Be
Na	Sr	Hf	La	Co	Sb	Hg
K	Al	Zr	Os	Ni	Bi	Au
Rb	Fe	W	Rh	Cr	Se	Pb
Mg	Si	Nb	Ir	Zn	Te	Pt
		Ta	Ru		Cd	Sn
		Re	Ba		Cu	Pb

2- critères de qualité des eaux d'irrigation

L'organisation mondiale de la santé (OMS), en 1973, a proposé des lignes directrices relativement contraignantes. L'analyse des informations et des réflexions a entraîné la révision de directives proposées et a conduit à des nouvelles propositions par l'OMS. En générale les normes fixées pour protéger la santé publique doivent tenir compte des conditions locales, pour permettre aux pays d'élaborer des lois nationales régissant l'irrigation. Le Maroc élabore et annonce aussi dans le bulletin officielle du Royaume, par l'arrêté conjoint de ministre de l'équipement et du ministre chargé l'aménagement du territoire de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement N° 1276-01 du 10 chaabane 1423 (17 octobre 2002), la fixation des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation (annexe2 : bulletin officiel) Concernant les métaux lourds et les éléments toxiques, le tableau (4), donne les teneurs maximales admissibles dans une eau d'irrigation.

Tableau 4 : les normes Marocains des métaux lourds recommandées dans les eaux d'irrigation (bulletin officiel)

Eléments	Concentration (mg/L)
Chrome total (Cr)	0,1
plomb (pb)	5
Cobalt (Co)	0,05
nickel (Ni)	0,2
Cadmium (Cd)	0,01
fer (Fe)	5
Cuivre (Cu)	0,2
Zinc (Zn)	2
Arsenic (As)	0,1
Manganèse (Mn)	0,2

3- effets des métaux lourds

Certains métaux lourds, dits oligoéléments ou éléments essentiels, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris l'homme (fer, cuivre, chrome, zinc, Mn...) mais en faibles quantité; ils permettent le fonctionnement de certains métabolismes aussi bien chez le végétaux, les animaux que chez les hommes. En quantité insuffisante, ils peuvent entrainer des maladies alors que leur trop forte concentration peut engendrer des effets indésirables, voire toxiques (Carole C, et all). Ils ont donc un comportement variable. Le nickel, par exemple, constitue un polluant pour les plantes, par contre il est essentiel à l'état de traces pour la vie de certains animaux. D'autres éléments, comme Pb, Hg, et Cd ne sont pas indispensables aux activités métaboliques, mais par contre ils sont essentiellement toxiques; ils ont la propriété de s'ingérer et de s'accumuler dans la chaîne alimentaire, et ainsi de devenir toxique dès que leurs concentrations dans les organismes vivants dépassent un seuil donné. A titre d'exemple, chez l'homme, le plomb inhibe la synthèse de la vitamine D dès une concentration de 100 µg/l dans le sang (Xavier et all). La toxicité des métaux résulte en grande partie de leur affinité pour les groupements -SH des enzymes qu'ils inactivent après s'y être liés (Davet.P et all). Les trois métaux (Pb, Hg, et Cd) se distinguent des autres métaux part quelques caractéristiques physico-chimiques communes:

- transportables, changent de forme chimique mais ne se détruisent pas;
- conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries;
- présentent une certaine toxicité pour tous les organismes (microorganismes, plantes, animaux, homme). Ils n'ont aucune activité biologique et peuvent entraîner notamment des lésions neurologiques plus ou moins grave.
- ils ont une particularité à s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux, peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique. La plupart des données, publiées jusqu'ici concernant les effets des métaux sur les organismes aquatiques, indiquent cependant que ces effets nocifs se produisent à des concentrations supérieures à celles que l'on trouve généralement dans l'environnement.

Une grande quantité de substances polluantes entrent dans les systèmes aquatiques. Les analyses chimiques peuvent qualifier et quantifier une substance, mais elles ne peuvent rien dire sur les effets biologiques de celle-ci : ce qui vaut pour une substance, peut être différent quand il s'agit d'un mélange complexe (Loez.C.R. et all).

Plusieurs techniques sont utilisées pour évaluer les quantités des métaux lourds ou autres polluants dans l'eau. L'approche conventionnelle de contrôle des substances chimiques nocives dans l'environnement aquatique consiste à considérer un ensemble de paramètres physicochimiques et biochimiques car la procédure chimique seule ne peut pas fournir des informations complètes. Plusieurs pays utilisent les tests de toxicité dans le cadre de leur programme de surveillance de la qualité des eaux (Delia.S ; et all).

En plus de leur grande toxicité, certains de ces métaux sont susceptibles de s'accumuler fortement dans les organismes vivants, et de ce fait, se retrouver dans la chaîne alimentaire: on parle alors de la bioaccumulation. Au bout de ces chaînes, les métaux peuvent atteindre des concentrations qui sont supérieures de plusieurs puissances de 10 à celle trouvées dans l'eau. Ceci est dû aux grandes quantités de métaux qui parviennent journellement dans l'organisme et au temps de demi-vie biologique élevés.

4- Origine et toxicité de quelques métaux lourds

Le terme métaux lourds est employé pour caractériser 37 éléments ayant une densité supérieure à 5 à l'exception du Thallium et du Sélénium (Anonyme 1995). Comme les autres substances, Les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus au moins importantes qui peuvent aller de traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisement miniers.

a- chrome :

Le chrome est largement répandu dans l'environnement, on le trouve dans l'air, l'eau et le sol. Les principaux minéraux du chrome sont la chromite Cr_2O_3 , FeO et la crocoïse PbCrO_4 . Dans les sols acides le chrome se trouve sous forme de chromite (Chen 1999). Les dérivés de valence (+2) sont très instables et s'oxydent en dérivés (+3) et (+6) (Jan et Young). Dans l'industrie, et surtout la région de Fès, le métal est très utilisable dans le tannage des peaux, sous forme d'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Il est utilisé aussi dans la fabrication de ferrochrome, aciers du chrome notamment l'acier "inox", l'alliage avec nickel et le cobalt. Dans les industries métallurgiques, les produits les plus utilisés sont le chrome métal et les dérivés du chrome (+3). La pollution des effluents par le chrome (essentiellement le chrome (+3)) est due essentiellement aux tanneries. Le tannage est le processus chimique qui transforme les peaux en cuir fabriqué, il consiste à renforcer la structure protéique de la peau en établissant une liaison entre les chaînes de peptides. Il produit environ 250000 tonnes de boues contenant 1 à 4% de chrome. Le chrome est aussi fréquent dans les rejets des centrales nucléaires.

En milieu aquatique, le chrome se rencontre sous forme oxydée. sels hexavalents sont considérés comme les plus dangereux (Fadel.D et all). Les utilisations industrielles du chrome sont nombreuses et conduisent dans certains cas à de graves pollutions environnementales. Le chrome est utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques (Talidi.A. 2006), dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois où il sert de produit de conservation, dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques, dans l'industrie de cuivre où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage.

Au niveau des eaux d'irrigation la teneur maximale admissible est de 0,1mg/l.

b- Le plomb

Le plomb est un élément toxique pour l'homme et les animaux. Il est classé parmi les métaux les plus toxiques, Cette intoxication, appelée saturnisme, entraîne des troubles à l'acquisition de certaines fonctions cérébrales supérieures et peut être la cause de retards intellectuels, de difficultés d'apprentissage, de troubles psychomoteurs, de troubles de l'attention, d'irritabilités, de troubles du sommeil et même d'un ralentissement de la croissance La toxicité de plomb résulte de son affinité avec les sulfures, de plus il interfère avec les groupements carboxyles et phosphoryles.

Même en petite quantité le plomb peut être nocif. L'intoxication à long terme au plomb provoque le saturnisme dont la manifestation aiguë est la classique colique de plomb, engendrant une crise abdominale très douloureuse. Une exposition de courte durée à des concentrations élevées peut provoquer des vomissements, des diarrhées, des convulsions, le coma ou même la mort. Le plomb agit préférentiellement sur le système nerveux, le rein et la moelle osseuse, mais aussi sur les systèmes endocriniens et reproducteurs.

Les ions de plomb, vu leur affinité comparativement élevée pour les protéines, détruisent l'hémoglobine et la protéine plasmatique du sang. Cela conduit à une inhibition de la synthèse des globules rouges sanguins. Le plomb peut s'infiltrer dans la moelle, le foie et les reins.

L'action neurotoxique du plomb se traduit par une encéphalopathie convulsivante (maux de tête violents, hallucinations, crise convulsives...) pouvant aboutir à un coma mortel. En cas d'intoxication sévère, on peut observer des troubles neurocomportementaux, une détérioration intellectuelle, une anémie et une atteinte vasculaire caractérisée par une hypertension artérielle. Le plomb est toxique pour les testicules, ce qui conduit à une diminution du taux de spermatozoïdes. Des études récentes chez les rats ont mis en évidence une activité cancérogène du plomb, en particulier au niveau des reins.

Au niveau des aliments son absorption par les racines est très faible, ce qui limite son transfert dans les parties aériennes. Le plomb ne montre pas d'accumulation le long de la chaîne alimentaire (Amirad-Triquet et al, 1988). au niveau des effluents d'irrigation la teneur maximale admissible en plomb est de 5 mg/l. (OMS).

c- Le cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas tel quel à l'état naturel. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb (INERIS 2005). Le cadmium intervient, souvent de façon diffuse et à de faibles quantités dans un grand nombre de procédés et de produits industriels et d'activités humaines. 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 de station 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, électronique, pigments et stabilisants, accumulateurs et piles...) peuvent contenir du cadmium en faible quantité. Le cadmium dans l'environnement n'est presque jamais trouvé à l'état métallique mais dans son état d'oxydation unique +II; En milieu aqueux, le cadmium est relativement mobile et peut

être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. D'une façon générale, les eaux superficielles ne contiennent que quelques microgrammes de cadmium par litre. Lorsque les teneurs plus élevées sont rencontrées dans les eaux superficielles, l'origine du cadmium doit être cherchée dans les effluents industriels (Rodier). 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 jusqu'aux reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Parmi les problèmes que le cadmium peut provoquer, on peut citer: diarrhée, douleurs d'estomac et vomissement important (accompagné de crampes musculaires et d'une hypersalivation), cassure des os, infertilité, problème au système nerveux central, problème au niveau du système immunitaire, désordre psychologique, altération de l'ADN ou développement de cancer...

d- le Manganèse

Le manganèse est un minéral qui est indispensable au fonctionnement de bon nombre de familles enzymatiques. Il est nécessaire à l'homme pour la croissance, pour le métabolisme des glucides et des lipides. Il est assez répandu dans la nature et s'emploie dans de nombreuses applications industrielles: métallurgie, industrie électrique, industrie chimique, industrie de verre et de la céramique, carburant.

Dans l'eau, le manganèse se trouve à des degrés d'oxydation différents (II, III et IV). Sa solubilité dépend du pH, de l'oxygène dissous, de la présence d'agents complexant. Les eaux de surface en contiennent généralement moins de 0,05 mg/l.

En plus de son rôle essentiel dans le corps, une absorption excessive des composés de manganèse peut affecter plusieurs systèmes organiques chez l'être humain, le plus sensible étant le système nerveux central, mais aussi les systèmes respiratoire, reproducteur et cardiaque. Une exposition à des concentrations très élevées de manganèse, peut causer une grave maladie neurologique clinique appelée «manganisme» qui se manifeste par les changements comportementaux (fatigue, maux de tête, perte d'appétit, irritabilité et agressivité).

e- Le Fer

Le fer est très répandu dans la croûte terrestre. Il s'emploie largement dans la métallurgie et ses utilisations dans la chimie sont très variées. Le fer est un micronutriment essentiel à la vie.

Il entre dans la constitution de l'hémoglobine (complexe dont il est l'élément central). Il intervient dans de nombreuses fonctions enzymatiques. Ces rôles multiples dans l'organisme font qu'une carence en fer peut avoir des conséquences variées. La carence ou l'excès en fer sont l'un comme l'autre nuisible. Le fer 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..

Le fer est l'un des éléments qui permet d'apprécier l'impact de rejets polluants. La présence de fer dans l'eau peut favoriser la prolifération de certaines souches de bactéries qui précipitent le fer ou corrodent les canalisations (RUIVARD M.2003). Le fer au-delà de 0,1 mg/l est gênante car elle va conférer à l'eau une couleur jaune à orangée, provoquer des dépôts d'hydroxyde ferrique, donner à l'eau un goût métallique désagréable et tâcher le linge. Le fer favorise la production des radicaux libres oxygénés (potentiellement toxiques, pour les lipides, les protéines ou l'ADN).

f- Le cuivre

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre, de minerais oxydés ou sulfurés (FADEL D.2005). Le cuivre 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 et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc) (ROMEIO M.1991).

En dehors de pollutions industriels et de traitements agricoles, le cuivre provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (FADEL D.2005). Le cuivre métallique est insoluble dans l'eau, mais bon nombre de ses sels sont solubles.

Le cuivre joue un rôle important dans différents métabolismes (coenzymes de métalloprotéines) et dans la synthèse de l'hémoglobine. Le cuivre est un élément métallique essentiel pour les organismes vivants. Cependant au dessus d'une certaine concentration, il devient toxique. Il représente donc, via ses rejets, une menace potentielle pour les milieux aquatiques.

g- Le zinc

Couramment répandu sur le globe, le zinc se rencontre notamment à l'état naturel sous forme de sulfure (blend) et dans des minerais de plomb dans lesquels il est toujours associé au cadmium. L'industrie emploie le zinc dans divers domaines ; protection des métaux contre la

corrosion (galvanisation), fabrication de caoutchouc, imprimerie, piles, teinture, engrais, pharmacie...Il sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

Le zinc existe dans l'eau sous diverses formes d'ions hydratés $Zn(H_2O)_2^{2+}$, de complexe avec les ligands organiques ou adsorbés sur des matières solides... Son comportement dans le milieu aquatique est très complexe et dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox, etc (INERIS2005). La concentration du zinc dans l'eau naturelle est généralement faible et diminue le plus souvent par suite de son adsorption sur les matières en suspension et les sédiments. La solubilité des sels de zinc (chlorure et sulfate) peut être importante.

Le zinc est un oligoélément essentiel au métabolisme humain. Le zinc dans l'eau ne présente pas d'effet toxique pour l'homme. Les manifestations d'intoxication aiguë se traduisent entre autre par des troubles digestifs (Québec, Ministère du Développement durable).

h- Nickel

Les principales sources anthropiques du nickel sont l'incinération de déchet, l'épandage des bords d'épuration, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb. Le nickel à l'état divalent peut former une large gamme de composés. Le nickel reste très faiblement absorbé par la plupart des organismes vivants, mais est associé en grande partie à la matière particulaire. En milieu aqueux, les ions nickel sont hexahydratés. Des anions tels que OH^- , SO_4^{2-} et Cl^- , ne forment des complexes avec le nickel que dans une faible proportion. Le complexe $Ni(OH)_2$ est l'espèce dominante au-delà d'un de 9,5. En présence de soufre et en milieu aqueux, du sulfate de nickel se forme, ce qui limite sa solubilité (INERIS.2006).

La présence du nickel dans les eaux de surface est principalement liée aux activités humaines. Le nickel et ses sels excepté le nickel carbonyle sont relativement peu toxiques. Le nickel ne se révèle pas dangereux aux doses rencontrées habituellement dans les aliments et l'eau. Le nickel et ses dérivés 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. Par voie orale, quarante fois plus de nickel sont absorbés par le tractus intestinal lorsque le sulfate de nickel est administré dans l'eau de boisson par rapport à son administration par la nourriture (SUDERMAN F.1991).

i- cobalt

Le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition. Le cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les particules de cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux. Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle.

La consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont: Vomissements et nausées, Problèmes de vision, Problème de cœur.

j- Arsenic

L'arsenic est l'un des composés les plus toxiques que l'on puisse trouver. Malgré leur toxicité, des composés inorganiques d'arsenic sont présents naturellement en petite quantité. L'arsenic est un composé qui est extrêmement dur à transformer en produits solubles dans l'eau ou volatiles. Le fait que l'arsenic soit naturellement un composé plutôt mobile signifie qu'il est peu probable de voir apparaître des concentrations importantes dans un lieu spécifique. C'est une bonne chose, mais le côté négatif est que la pollution à l'arsenic devient un problème plus large, car il se diffuse facilement. L'arsenic ne peut pas être mobilisé facilement lorsqu'il est immobile. A cause des activités humaines, essentiellement l'exploitation minière et la fonderie, de l'arsenic normalement immobile a été mobilisé et peut maintenant être trouvé dans beaucoup plus de lieux qu'auparavant.

L'exposition à l'arsenic inorganique peut provoquer différents effets, comme une irritation de l'estomac et des intestins, une diminution de la production des globules blancs et rouges, un problème de peau, et une irritation des poumons. Cela suggère que la prise de quantité importante d'arsenic inorganique peut intensifier les risques de développer un cancer, et plus particulièrement un cancer de la peau, du poumon, du foie ou un cancer lymphatique.

3- L'analyse des métaux lourds par spectrométrie d'émission atomique

L'ICP : est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif.

*ICP= raccourci pour "ICP-AES"= "Inductively-Coupled-Plasma/ Atomic-Emission-Spectrometry", ou encore OES, pour Optical Emission, car les raies analysées sont souvent des raies ioniques et pas seulement atomiques.

3-1 Principe de l'ICP-AES

a- La source

La source utilisée en ICP-AES est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma le plus utilisé est le plasma d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher.

Un plasma d'argon est ainsi constitué d'atomes d'argon, d'ions argon Ar^+ et d'électrons. L'inconvénient de l'argon est que celui-ci a une mauvaise conductibilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir une bonne optimisation des paramètres pour permettre d'avoir des conditions très proches entre les mesures des différents échantillons, en particulier au niveau de la température.

b- Composition d'un spectromètre ICP-AES

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties :

- ❖ le système d'introduction de l'échantillon ;
- ❖ le système d'atomisation et d'excitation ;
- ❖ le système optique ;
- ❖ le système de détection.



Figure 1 : l'appareillage de l'ICP

Le système d'introduction de l'échantillon

Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation.

Tout d'abord, un volume d'échantillon est prélevé à l'aide d'une sonde. Ce volume d'échantillon est ensuite entraîné vers une pompe péristaltique afin de permettre un entraînement de l'échantillon dans le système d'introduction à un débit constant.

La caractéristique principale des pompes de ce type est l'affranchissement de la viscosité des solutions. Cette pompe peut utiliser deux ou trois voies.

La première voie permet le transfert de l'échantillon. La deuxième voie sert à retirer l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation. La troisième voie peut servir à insérer un étalon interne. Avant d'être excité, l'échantillon doit subir au préalable deux étapes : la génération d'un aérosol et la sélection des gouttes formant l'aérosol.

La génération d'un aérosol consiste à mettre en suspension les particules liquides de l'échantillon dans le plasma pour former un nuage de particules très fines. Cette étape est réalisée au sein d'un nébuliseur.

L'aérosol est formé à partir de l'interaction gaz-liquide en utilisant l'énergie du débit de gaz dans le cas d'un nébuliseur pneumatique.

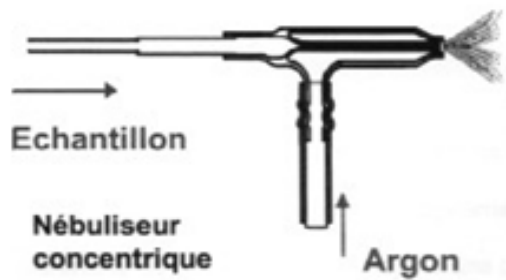


Figure 2 : Nébuliseur concentrique

Par la suite, la sélection des gouttes formant l'aérosol est réalisée dans la chambre de nébulisation. Le rôle de cette dernière est de condenser les grosses gouttes pour permettre un écoulement laminaire des gouttes les plus fines. La séparation des grosses gouttes des plus fines est effectuée par sédimentation (chute des plus grosses gouttes). De part la forme de cette chambre, les fines gouttelettes et le gaz vecteur sont dirigés vers la torche par le haut de la chambre, tandis que les grosses gouttelettes sont dirigées vers le bas de la chambre et sont drainées sous forme liquide. Le liquide est retiré par l'intermédiaire d'un tube de drainage étanche qui met en œuvre la pression hydrostatique pour maintenir une surpression dans la chambre. Le liquide est drainé de façon constante pour éviter les variations de pression dans la chambre, qui entraînerait une variation du signal. Seules les gouttelettes de diamètre inférieur à 10 μm passent dans le plasma. Ainsi, seulement 1 % de la solution aspirée passe dans le plasma.



Figure 3 : Chambre cyclonique

Le système d'introduction de l'échantillon est important à considérer car c'est cette partie qui peut être responsable de difficultés pour l'analyse telles que la source de fluctuations, la source de dérives et des interférences. En effet, la viscosité, la tension superficielle, la vitesse du gaz de nébulisation et le type de nébuliseur ont une influence sur l'efficacité de la nébulisation.

Le système d'atomisation et d'excitation

Le système d'excitation représente tous les phénomènes se produisant dans le plasma. La nébulisation, obtenue après nébulisation de l'échantillon, subit différents processus (désolvation, vaporisation, atomisation et éventuellement ionisation) avant l'excitation des atomes ou des ions de l'échantillon.

Le système d'excitation est composé de trois tubes concentriques souvent appelé torche et d'une bobine d'induction. Le tube central, appelé aussi tube de nébulisation et correspondant à l'injecteur, permet l'introduction de l'échantillon transporté par le flux de gaz avec un débit d'environ $0,5 \text{ L. min}^{-1}$.

Le tube auxiliaire quant à lui permet d'accélérer le gaz servant à créer le plasma et à le renouveler, qui a pour conséquence d'éviter les dépôts de sels dissous et d'augmenter la séparation entre le plasma et la torche afin d'éviter que cette dernière ne fonde sous l'effet de la température du plasma ainsi que, d'abaisser la température à l'extrémité du tube injecteur. Le débit peut aller de $0,75$ à $2,25 \text{ L. min}^{-1}$, il dépend du solvant utilisé et de la concentration en sels dissous.

Entre le tube extérieur et le tube intermédiaire est introduit le gaz plasmagène qui crée le plasma et qui circule avec un débit allant de 12 à 25 L. min^{-1} .

L'ionisation du gaz est réalisée à partir d'une énergie sous forme d'un champ magnétique. Ce champ haut fréquences, d'une puissance comprise entre $0,8$ et $1,5 \text{ kW}$, est produit à partir d'un inducteur (bobine). La puissance doit être parfaitement stable afin d'éviter toute dérive et le générateur doit être suffisamment souple pour s'accommoder aux différentes charges liées à la matrice. Ce champ magnétique permet également de maintenir le plasma. Ainsi, le chauffage est assuré par induction. Ce gaz ionisé transmet ensuite une partie de cette énergie à l'échantillon pour l'atomiser, l'exciter, et éventuellement l'ioniser et exciter les ions produits.

Le système optique

Le rôle du système optique est de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde. Ceci est réalisé à partir d'un système dispersif. On dénombre actuellement deux types de systèmes dispersifs : le prisme et le réseau de diffraction. Le réseau de diffraction est une

surface optique permettant la dispersion de la lumière via une série de traits gravés. Le système optique le plus utilisé en ICP-AES est la dispersion croisée qui appartient à la catégorie des réseaux de diffraction.

Le système de détection

Le système de détection permet de convertir des photons en courant électrique. Il existe deux grands types de détecteurs : le tube photomultiplicateur et le détecteur solide.

V- Métaux lourds dans les végétaux

1- définition

Les végétaux sont la principale voie d'entrée de la chaîne alimentaire. La pollution expose les végétaux à des concentrations croissantes des métaux lourds (Mensch et Baize, 2004). Une analyse des concentrations des métaux lourds dans les produits alimentaires (Leblanc et al, 2004) montre que la contribution des végétaux dans la contamination alimentaire est importante, Ces valeurs sont évidemment dépendantes des habitudes alimentaires et peuvent varier suivant les groupes de population. Ces données, démontrent l'intérêt d'étudier et de contrôler l'accumulation des métaux lourds dans les végétaux.

Le niveau d'accumulation des métaux lourds varie considérablement entre espèces comestibles. Cette variabilité peut être naturellement expliquée par les conditions de cultures, mais aussi par une variabilité interspécifique, laquelle concerne notamment le niveau d'accumulation dans les différents organes.

2- l'accumulation des métaux lourds dans les végétaux

L'effet toxique des métaux lourds sur la croissance de la plante se manifeste par une réduction de la croissance des parties aériennes et des racines (Ghnaya et al., 2005 ; Zorrig et al., 2010) affectant ainsi dramatiquement la production de la biomasse. En effet, la contamination de l'eau finit dans le sol et multiplie ainsi les risques potentiels d'intoxication au niveau de tous les maillons de la chaîne alimentaire, notamment les cultures (Annabi et al. 2007, Bouchouata et al. 2011). Elle a un impact sur la santé des êtres humains et des animaux et réduit la croissance des plantes (Singh et al. 2003, Shah & Nongkynrih 2007). La situation est plus critique pour le Maroc, d'autant plus que c'est un pays dont les ressources en eaux se font de plus en plus rares et sont soumises à la dégradation de leur qualité.

L'exposition des végétaux à l'accumulation des métaux lourds a une double origine. Par voie aérienne, les métaux lourds sont présents ou déposés à la surface des organes (feuilles, tiges)

et ils pénètrent dans les stomates sous forme des particules, de composés gazeux ou dissous dans les eaux de pluie ou d'irrigation. Seule une partie de ces dépôts est enlevée par lavage. Les ET peuvent aussi être absorbés par les racines dans la solution du sol. Une fois prélevés par un organe, les ET sont stockés ou transportés du lieu d'absorption vers un autre organe. L'importance relative de ces deux voies d'exposition dépend des métaux lourds, des plantes et de la proximité d'une source de contamination (émissions industrielles ou urbaines, routes, etc.). Souvent voie majoritaire, l'exposition des racines est inféodée à la nature du sol et à son fonctionnement mais également au type de contamination (Mench 2004).

2-1 Excès et toxicité des éléments métalliques pour les plantes

De très petites quantités des éléments métalliques permettent d'obtenir la croissance optimale de la plante, mais on passe vite de l'optimum à l'excès, voire la toxicité. La plupart des métaux lourds peuvent devenir toxiques pour les plantes quand ils se trouvent à des concentrations excessives. La toxicité du fer survient en sols très acides ou à la suite d'apports exagérés de sels solubles et elle se manifeste par de petites ponctuations rougeâtres à brunes sur les feuilles de base (Loué, 1993). La toxicité du Zn se manifeste par une chlorose, une nécrose et une inhibition de la croissance des plantes et elle concerne généralement des sols acides. Les symptômes de la toxicité du Cu se traduisent par la réduction de la croissance des racines. Les travaux de Clijsters et Van (1985) ont montré que le Ni inhibe à la fois la photosynthèse et la transpiration chez les plantes aquatique.

La toxicité du Cd pour les plantes se manifeste par une réduction de la photosynthèse, une inhibition de la transpiration et un jaunissement intensif des vieilles feuilles. Les effets toxiques du plomb peuvent se manifester à partir de 5 ppm par un retard sévère de croissance, une décoloration, une perturbation de la photosynthèse, de la respiration et d'autres processus métaboliques. Une action délétère du cadmium, de chrome et de plomb sur la composition des parois cellulaires (Chaoui et El Ferjani, 2005), ainsi qu'à des perturbations de la machinerie photosynthétique, notamment la structure des chloroplastes et la biosynthèse de la chlorophylle (Mobin et Khan, 2007 ; Ebbs et Uchil, 2008).

Dans ce travail nous avons intéressé par dix métaux les plus trouvables dans les zones étudiées, tels que le cadmium, le chrome, le plomb, le cobalt, l'arsenic, le fer, le cuivre, le manganèse, le zinc, le nickel.

2-2 Seuil de toxicité des métaux pour les végétaux destinés à la consommation humaine

Le seuil de toxicité des métaux est défini comme la concentration acceptable la plus élevée dans les végétaux (concentration totale ou biodisponible).

Les concentrations limites maximales dans les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine varient avec le type de produits et de l'élément métallique. Les teneurs limites ont été fixées (FAO/WHO,2007). Ces teneurs sont marquées dans le tableau (5) suivant :

Tableau 5 : Valeurs maximales autorisées en métaux lourds (mg/kg matière sèche) dans les denrées végétales destinées à la consommation humaine

Type de produits	Cr (mg/kg de MS)	Pb (mg/kg de MS)	Cd(mg/kg de MS)	co(mg/kg de MS)	Ar (mg/kg de MS)
Légumes feuilles (chou, salade, ...)	0.01	0.3	0.2	0.1	0.2
Légume, fruits	0.01	0.1	0.05	0.2	0.2
Légumes tiges	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Légumes racines	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2

	Fe (mg/kg de MS)	Cu (mg/kg de MS)	Mn (mg/kg de MS)	Zn(mg/kg de MS)	Ni (mg/kg de MS)
Légumes feuilles (chou, salade, ...)	450	40	500	60	1.5
Légume, fruits	450	40	500	60	1.5
Légumes tiges	150	40	200	60	1.5
Légumes racines	150	40	200	60	1.5

VI. Les métaux lourds dans la matrice humaine

1- Toxicité des éléments métalliques chez l'homme

Des éléments trace à faible teneur sont nécessaires à l'organisme, mais deviennent toxiques à forte dose. Ils ne sont pas biodégradables et présentent la faculté de bioaccumulation dans les organismes, ce qui amplifie leur toxicité (Juste, 1995). L'exposition chronique à ces éléments, à faible concentration, a des effets nocifs sur l'homme et les animaux, car l'organisme ne dispose pas de mécanisme adéquat d'élimination de ces éléments (Islam *et al.*, 2007). Certains éléments métalliques sont cancérogènes (Chrome VI, Nickel, Arsenic), d'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine (Plomb), sur les reins (Cadmium) ou sur le système nerveux central (Mercure) (Juste, 1995). Le plomb, le cadmium et le chrome sont des poisons cumulatifs et sont considérés comme exceptionnellement toxiques (Ellen *et al.*, 1990). Les métaux lourds pénètrent l'organisme humain par inhalation des poussières, ingestion directe du sol et par consommation des plantes à vocation alimentaire cultivées sur des sols contaminés (Cambra *et al.*, 1999 ; Dudka et Miller, 1999).

2- l'accumulation de quelques métaux lourds dans le sang

Parmi les éléments traces les plus toxiques, on trouve le cadmium, le plomb et le chrome, À long terme, le cadmium est un métal présent à l'état d'impuretés dans divers minerais. Les deux principales sources d'exposition au cadmium de la population générale sont

l'alimentation et le tabagisme (Andujar P, 2010). Après la phase d'absorption, le cadmium présent dans le compartiment sanguin est principalement intraérythrocytaire lié à l'hémoglobine (Nordberg 1971) et il pourrait jouer un rôle dans la survenue d'hypertension artérielle (Jie. L et all, 1999 ; Bartolin R et all, 1985). Le cadmium plasmatique est, quant à lui, lié à des protéines de haut poids moléculaire, essentiellement l'albumine (Nordberg 1987). La demi-vie sanguine du cadmium, correspondant à la durée d'élimination de la moitié de la quantité de cadmium présent dans le sang, est d'environ 100 jours (Järup 1983). Une exposition prolongée de l'organisme développe des troubles rénaux, des maladies obstructives respiratoires et osseuses (Kabata-Pendias 2007).

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité : les expositions professionnelles au plomb restent très fréquentes ; la libération d'écailles ou de poussières par la peinture de revêtements muraux anciens et mal entretenus est la source de nombreux cas de saturnisme infantile (Garnier R 2005). Une exposition de brève durée à des concentrations élevées peut causer un goût métallique, des douleurs abdominales, des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma et même entraîner le décès (Winneke 1997). Toutefois, de telles intoxications sont rares. Les effets d'une exposition prolongée à doses faibles sont moins perceptibles, mais non moins dommageables pour la santé : anémie (Garnier R 2000), déficience de la fonction mentale et problèmes neurologiques chez les jeunes enfants (Fraser C, 2006). La plombémie varie avec le sexe, l'âge, le lieu d'habitation, et la consommation de tabac et d'alcool (Awad L, 1981).

Le chrome s'accumule dans le sang total qui comprend différents éléments, notamment les globules rouges et le plasma. La toxicité du chrome chez l'homme est habituellement causée par des ingestions accidentelles de composés hexavalents du chrome qui peuvent résulter dans des dommages du tractus digestif, du foie, des reins et du système nerveux. Le chrome (CrVI) est classé dans la catégorie 1 « cancérogènes pour l'homme » par l'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC, 199064).

3- Evaluation du risque de toxicité des métaux chez l'homme

La démarche d'une évaluation toxicologique pour la santé humaine comprend quatre grandes étapes : identification du danger, caractérisation toxicologique, estimation de l'exposition humaine et caractérisation ou estimation du risque (Seveque, 2002 ; Bharadwaj et Machibroda, 2008).

L'identification du danger consiste à identifier et présenter la situation pouvant comporter un risque pour la santé publique. L'objectif ici est d'identifier au niveau d'un site les contaminants pouvant présenter des effets potentiels sur la santé humaine. Cette étape permet la détermination des populations à risque (Bharadwaj et Machibroda, 2008).

La caractérisation toxicologique consiste à déterminer les doses de contaminants pour lesquelles des effets néfastes sur la santé humaine sont susceptibles de survenir et vise à établir une relation dose-réponse. Cette relation est spécifique d'une voie d'exposition et établit un lien entre la dose de substance mise en contact avec l'organisme et l'occurrence d'un effet toxique jugé critique. A l'issue de cette étape, l'on peut établir le ratio de la dose d'exposition sur la dose admissible (Seveque, 2002).

L'estimation de l'exposition humaine consiste à estimer des doses d'exposition potentielles chez des individus en contact avec des substances présentes dans l'environnement (Santé et services sociaux Québec, 2002). L'exposition est le contact entre un organisme vivant et une situation ou un agent dangereux et peut aussi être considérée comme la concentration d'une substance chimique dans le ou les milieux pollués mis au contact de l'homme (Seveque, 2002). La dose, quant à elle, est la quantité de substance présentée à l'une des barrières biologiques de l'individu exposé (dose externe) ou l'ayant traversé (dose interne), ramenée à une unité de poids corporel et de temps (mg/kg/jour) dans le cas de pénétration orale ou cutanée. Elle est aussi définie comme la concentration admissible dans l'air ($\mu\text{g}/\text{l}$) qu'il est aussi possible d'exprimer dans l'unité précédente en utilisant le poids humain et le volume respiré par jour (Seveque, 2002). Les doses d'exposition sont calculées en multipliant les données de consommation avec les données de contamination et le tout est divisé par le poids corporel de l'individu ou de la population (Santé et services sociaux Québec, 2002).

La caractérisation ou l'estimation du risque, qui est l'ultime étape de la démarche d'une évaluation toxicologique, implique l'intégration de toutes les informations obtenues lors des trois premières étapes (Bharadwaj et Machibroda, 2008). Elle consiste à quantifier le risque en comparant l'exposition aux doses de référence existantes.

Dans ce travail, nous avons intéressé sur trois métaux les plus troubles et les plus toxiques, tels que le chrome, le Cadmium, le Plomb. Les valeurs limites maximum du chrome, de cadmium, et du plomb dans le sang total sont de $2 \mu\text{g}/\text{L}$, $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$, et de $0.02 \text{ mg}/\text{L}$, respectivement. Le Cd peut atteindre $5 \mu\text{g}/\text{l}$ chez certains fumeurs (Jacques Poey, 2000).

VII. Traitement des eaux

1- Objectif de traitement des eaux

Dans les zones à forte pluviométrie, les eaux traitées ont traditionnellement été éliminées ou diluées dans de grands réceptacles d'eau, tels que les rivières et les lacs. Une haute priorité a été donnée au maintien de l'équilibre de l'oxygène dans le milieu récepteur pour éviter de graves pollutions des eaux. La plupart des procédés classiques utilisés pour traiter les eaux usées dans les pays industrialisés avaient été conçus principalement pour supprimer la suspension et la dissolution des fractions organiques qui se décomposent rapidement dans l'eau. La matière organique dans les eaux usées, généralement mesurée comme la demande biochimique en oxygène (DBO5), est riche en éléments nutritifs, fournis aux micro-organismes du milieu récepteur, ceux-ci se multiplient rapidement et consomment les réserves d'oxygène dissous (OD) dans les ruisseaux, les rivières et les lacs.

Si les niveaux d'oxygène baissent fortement, les conditions anaérobies peuvent se développer et entraîner de graves odeurs et une mortalité des poissons. Ces phénomènes ont souvent été observés au Maroc dans les rivières en aval des rejets de grandes agglomérations comme Marrakech et Fès.

A ce jour il n'en existe encore aucune dans les grandes villes. Parmi les anciennes stations, la grande majorité est hors service ou n'a pas été raccordée au réseau pour des raisons diverses :

- Inadaptation de la filière de traitement aux conditions locales ;
- Défaut de conception des ouvrages ;
- Manque d'entretien ;
- Problèmes de gestion (absence de budget, manque de cadres techniques compétents).

Les types de traitement les plus communément rencontrés sont le lagunage ; les boues activées, les biodisques, les lits bactériens, une station d'infiltrations percolation, des lagunages aérés et une seule station semi extensive avec un réservoir opérationnel.

Le choix d'une méthode de traitement pour un effluent déterminé dépend de la nature de celui-ci et de l'objectif fixé. Il est donc nécessaire de caractériser l'effluent à traiter, de connaître les législations en vigueur sur les rejets liquides, ainsi que les méthodes de traitement qu'on peut utiliser.

L'application de ces différents traitements, selon les cas, présente des avantages et / ou des inconvénients en relation avec : La climatologie, la pédologie, la disponibilité du terrain, le

coût d'investissement, le coût d'exploitation, la maîtrise de la technologie par les exploitants etc.

2-les méthodes de traitement des eaux

a- Les boues activées

Le procédé "boues activées" consiste à mélanger et à agiter des eaux usées brutes avec des boues activées liquides, bactériologiquement très actives. La dégradation aérobie de la pollution s'effectue par mélange intime des microorganismes épurateurs et de l'effluent à traiter. Ensuite, les phases "eaux épurées" et "boues épuratrices" sont séparées.

Le traitement des boues passe par deux étapes à savoir :

- Traitement primaire : A raison de plusieurs grammes par litre, les micro-organismes évoluent dans une solution maintenue en agitation et alimentée en oxygène par brassage ou insufflation ;
- Traitement secondaire ou clarification : Elle permet de recueillir sous forme de boues les matières polluantes agglomérées par les micro-organismes ;
- Les eaux épurées sont parfois rejetées au milieu naturel après un traitement secondaire sauf :
 - lors de l'utilisation de l'eau à des fins industrielles ou agricoles ou recharge de la nappe;
 - lorsque la protection du milieu naturel l'exige si nécessaire pour un usage spécifique ;
 - en cas d'existence de prises d'eau en aval et devant être protégées.

Différentes méthodes peuvent être alors utilisées :

la désinfection : appliquée dans le cas d'un milieu récepteur sensible (zone de baignade ou de conchyliculture,...) car une épuration classique n'élimine pas la pollution bactériologique (chlore ou ultraviolet, bassin de maturation). Il est à souligner que dans la majorité des cas où la désinfection (chloration ou UV) est appliquée, elle est précédée par une filtration tertiaire pour plus d'efficacité.

le traitement de l'azote et du phosphore : il sert à lutter contre l'eutrophisation.

La filière boues activées nécessite une extraction des boues du clarificateur vers un silo (stockage) ou vers des lits de séchage (déshydratation).

Une installation de ce type comprend les étapes suivantes figure 5 :

- ✚ les traitements préliminaire et, éventuellement, primaire ;
- ✚ le bassin d'activation (ou bassin d'aération) ;
- ✚ le décanteur secondaire avec reprise d'une partie des boues ;
- ✚ l'évacuation des eaux traitées ;
- ✚ les digesteurs des boues en excès provenant des décanteurs.

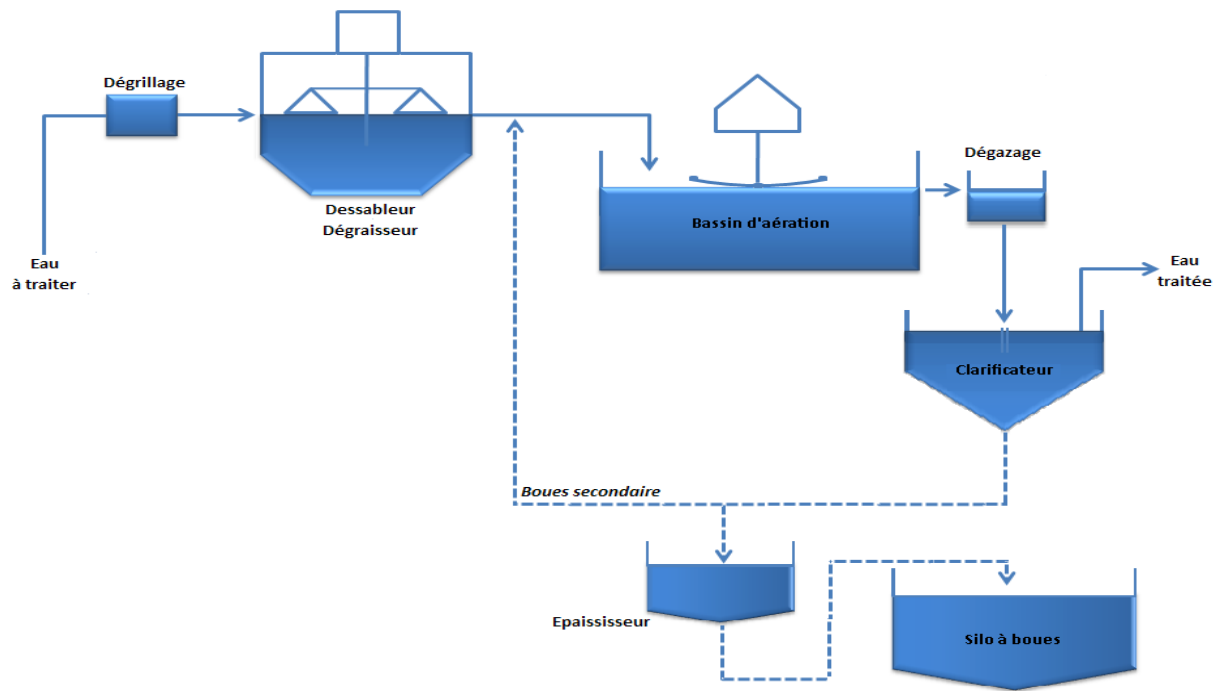


Figure 4 : Schéma synoptique d'une STEP à boues activées

b- Les lits bactériens

Le procédé lit bactérien ou filtre percolateur est un procédé d'épuration des eaux usées à lit fixe, dans lequel la biomasse n'est pas maintenue en suspension dans l'eau, mais forme un biofilm sur des surfaces de croissance. Ce biofilm transforme les composants organiques des eaux usées en milieu aérobie.

Les matériaux de remplissage sont soit pierreux, soit en plastique et leur superficie varie par m³. Dans le cas de volumes d'eaux usées importants, les surfaces de croissance en plastique sont à préférer, étant donné leur plus grande porosité, ce qui permet aux lits bactériens d'être plus petits. Les matières polluantes contenues dans l'eau et l'oxygène de l'air diffusent, à contre courant, à travers le film biologique jusqu'aux micro-organismes assimilateurs. Le film biologique comporte des bactéries aérobies à la surface et des bactéries anaérobies près du fond. Les sous-produits et le gaz carbonique produits par l'épuration s'évacuent dans les fluides liquides et gazeux. Les boues restantes dans l'effluent seront ensuite séparées de l'eau traitée dans un clarificateur. Une recirculation d'une partie de cette eau vers le décanteur digesteur est nécessaire pour maintenir des conditions d'auto-curage et de dilution des effluents bruts. On réalise également une recirculation des boues (boues secondaires) vers le digesteur, où, après décantation, elles seront extraites pour subir un traitement approprié.

La pollution éliminée dépend de la nature de l'eau à traiter, de la nature du matériau de remplissage, de la charge hydraulique et de la température (El haité 2010).

Le grand avantage que représente le procédé des lits bactériens par rapport à l'aération prolongée tient surtout à la faible consommation d'énergie, celle-ci n'étant nécessaire que pour le fonctionnement des pompes pour le remplissage des lits bactériens. Le fait d'opter pour un traitement à lits bactériens entraîne donc une consommation d'énergie relativement faible. La figure 6 présente la configuration du procédé du lit bactérien.

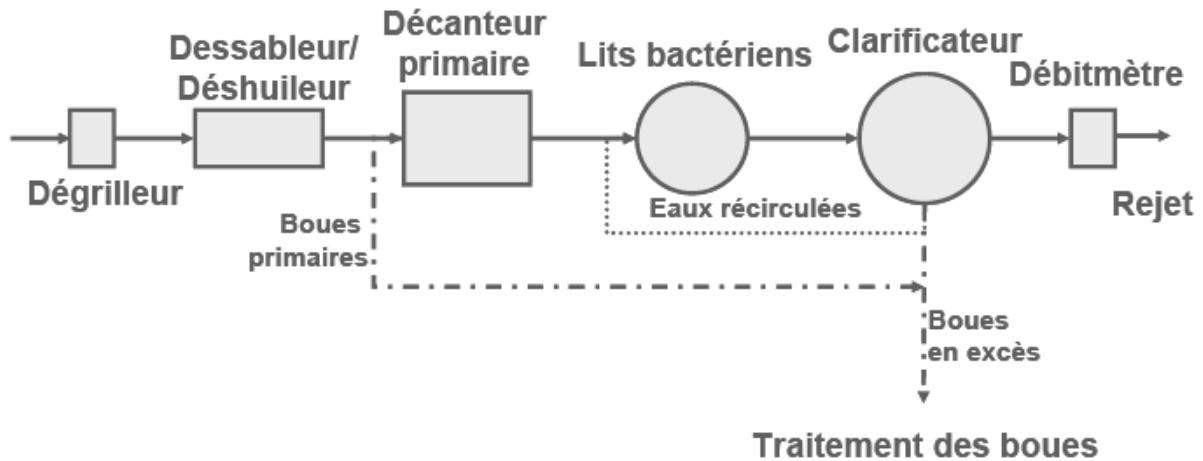


Figure 5 : la configuration du procédé du lit bactérien

Les inconvénients du procédé du lit bactérien sont :

- cout d'investissement élevé ;
- Nécessité un entretien fréquent des ouvrages (main d'œuvre importante)
- Pollution olfactive ;
- Nuisances par le développement des insectes

c- les disques biologiques

La pollution des eaux destinée à l'irrigation nécessite un procédés de traitement bien définit, dans notre cas nous avons intéressé par le traitement par disque biologique.

Le procédé de traitement par des disques biologiques, ou biodisques, est un procédé de traitement à cultures fixées. Le réacteur biologique est constitué de plusieurs disques minces en polypropylène ou en PVC montés sur un axe horizontal entrainé à faible vitesse par un moteur électrique (1 à 2 tours/min) et espacés de 2 à 3 cm. Les micro-organismes responsables de la dégradation sont fixés naturellement sur les disques et forment un biofilm d'une épaisseur pouvant atteindre 5 mm. Environ 40% (degré d'immersion 35 à 40%) de la surface des disques sont immergés. Le mouvement rotatif des disques autour de l'axe expose

alternativement la biomasse à l'atmosphère et aux eaux usées, permettant ainsi l'aération et le mélange. (H. El haite 2010).

Les forces de cisaillement créées par le mouvement de rotation limitent l'épaisseur du biofilm et entraînent un détachement de la biomasse excédentaire, qui est ensuite séparée de l'effluent au moyen d'un décanteur secondaire, analogue à celui utilisé pour les lits bactériens. 47

Les biodisques sont toujours précédés par une épuration primaire (décantation) ; il s'agit de plus d'un procédé sans recirculation de boues secondaires. L'épuration primaire est constituée par un décanteur-digester circulaire ou longitudinal assurant les fonctions de décantation, digestion, stockage des boues primaires et biologiques extraites. La commercialisation des disques biologiques a débuté en Allemagne de l'Ouest dans les années 60. Cette technologie s'est largement répandue en Europe d'abord et, par la suite, aux États-Unis dans les années 1970. On compte maintenant plusieurs milliers de ces installations dans le monde et plus d'une centaine en France. Les paramètres de dimensionnement essentiels des biodisques sont les charges surfaciques d'une dizaine de g DBO5/m²/j pour la pollution carbonée et de 5 à 6 g DBO5/m²/j pour le traitement de l'azote. (Thiery et al.1998). Par ailleurs, le procédé par biodisques est d'une très bonne fiabilité pour l'élimination de la pollution carbonée et les MES (SDNAL, 2000), silencieux et moins gourmand en énergie par rapport au système de boues activées. Il peut être alimenté par gravité.

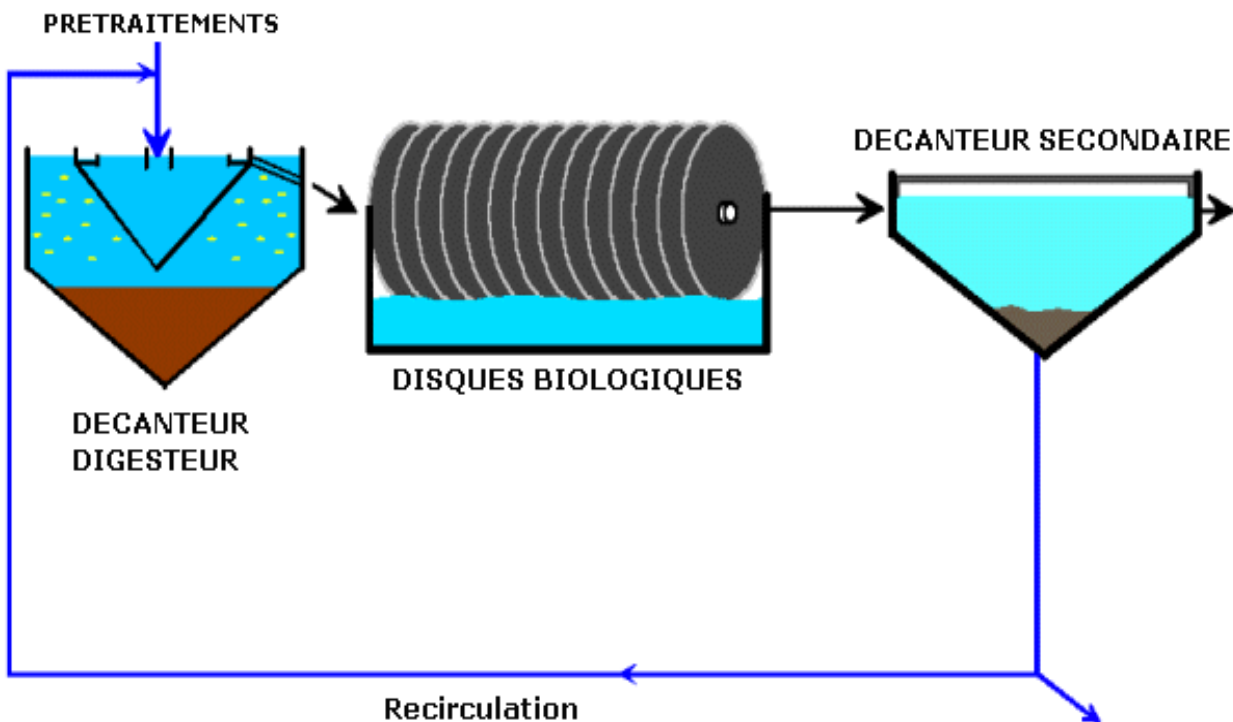


Figure 6 : Schéma de principe de la station d'épuration pilote par biodisques.

- Le prétraitement vise l'élimination d'une grande partie de la matière grasse et de la boue afin de rendre le traitement biologique plus soulagé de façon à éviter le colmatage rapide des disques biologiques.
- La décantation assure la rétention d'une partie des matières en suspension et la digestion anaérobie ce qui réduit la charge polluante à traiter.

4- autres méthodes de traitement :

Plus que les méthodes biologiques, il y a des méthodes de traitement physique et chimique,

Les méthodes physiques de traitement conduisent à une variation des paramètres physiques des polluants, sans affecter leurs propriétés chimiques. Les procédés physiques les plus utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Les méthodes physiques de traitement des eaux

Procédés	Applications
1. Séparation par gravité	Débris, huiles, matières en suspension
2. Air-flotation	Huiles et graisses émulsifiées, MES fines
3. Filtration sur fibres lipophiles	Huiles
4. Evaporation	Margines
5. Filtration	Composés organiques volatiles, séchage
6. Centrifugation	Matières en suspension
7. Adsorption	Matières fines en suspension
8. Entraînement par un gaz	Composés organiques, métaux
9. Extraction	Composés organiques volatiles
10. Distillation	Matières organiques, solvants
11. Techniques membranaires	De l'atome d'une taille de 1Å, au micro-organisme de taille > 1 µm

Les méthodes chimiques de traitement entraînent des transformations chimiques des polluants. On obtient ainsi un précipité qu'on peut séparer par simple décantation ou un gaz qui se dégage, mais qu'il est nécessaire de traiter parfois ou alors des produits

intermédiaires moins nocifs, plus faciles à traiter, etc. Dans le tableau suivant sont répertoriées les principales méthodes chimiques de traitement des eaux usées. Les procédés chimiques les plus utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Les méthodes chimiques de traitement des eaux

Procédés	Applications
1. Précipitation	Métaux
2. Coagulation floculation	Colloïdes
3. Méthodes électrochimiques	Minéraux, métaux
4. Échange d'ions	Cations , anions
5. Oxydation	Matières organiques toxiques
6. Incinération	Concentrats

5- Choix de la méthode de traitement

Le choix d'une méthode de traitement pour un effluent déterminé dépend de la nature de celui-ci et de l'objectif fixé. Il est donc nécessaire de caractériser l'effluent à traiter, de connaître les législations en vigueur sur les rejets liquides, ainsi que les méthodes de traitement qu'on peut utiliser.

a- Proposition : prévention de la pollution

Les réserves en eau deviennent jour après jour en danger à cause des rejets industriels. La pollution de ces eaux (soit les eaux destinées à l'irrigation ou bien les eaux potables) continue de poser des problèmes sérieux à l'homme et à son environnement. Malgré les diverses recherches et les thèses effectuées sur le traitement des eaux au Maroc et les solutions proposées par l'Etat, on n'est pas encore arrivés à atteindre les objectifs visés - à savoir- la lutte contre cette pollution, et ce à cause des problèmes connus dont les problèmes économiques, financiers et le manque de gestion.

Pour faire face à cette situation, il est indispensable de proposer notamment des solutions efficaces et pratiques. Dans ce travail, on propose d'imposer aux sociétés industrielles responsables des rejets (tanneries, huileries, textiles et fabrication de

cuivre) de faire un traitement préalable des eaux usées avant de les rejeter dans les fleuves.

La création de la police des eaux va contribuer à la réalisation de cette proposition à travers le contrôle et le suivi rigoureux de l'avancement du processus de traitement des eaux usées des sociétés. Pour assurer ce traitement, on recommande aux sociétés industrielles de procéder à la technique des biodisques.

b- Pourquoi la méthode de traitement par les disques biologiques ?

Par ailleurs, le procédé par biodisques est d'une très bonne fiabilité pour l'élimination de la pollution carbonée et les MES, silencieux et moins gourmand en énergie par rapport au système de boues activées. Il ya plusieurs raisons pour choisir ce procédé de traitement, on note :

- Très bonne réactivité en cas de surcharges par rapport aux boues activées;
- Moins d'équipement électromécanique : un seul moteur par file ;
- Consommation électrique faible.
- La facilité de mise en ouvre.

Capable aussi d'éliminer une quantité remarquable de quelques métaux lourds (chapitre VI).

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

I- Présentation du milieu d'étude

1- Environnement hydrique

a- Oued Sebou

Le Sebou est un fleuve marocain qui prend ses sources dans le Moyen Atlas ayant une longueur totale de 614 km depuis sa source, il a à son amont les eaux de la rifaine (Oued Leben affluent de l'Oued Inaouen, lui même affluent de Sebou et Oued Ouargha) et celles des crêtes (Oued Guigou, Oued Zlough, Oued Mikkés), et l'Oued Inaouen qui vient de la région de Taza où il borde les régions moyennes-atlasiques et pré-rifaines. Après avoir traversé les collines pré-rifaines, le Sebou débouche dans la plaine du Gharb, où il va recevoir l'Oued Beht et l'Oued R'dom au Sud. Il rejoint l'Atlantique près de Kénitra à Mehdiya. Son débit moyen s'élève à 137 m³/s. En hiver, la moyenne la plus élevée est celle du mois de février (350 m³/s), pouvant atteindre 6 000 m³/s en période de fortes crues. Le Sebou est l'une des ressources en eau les plus importantes du Maroc ; pourtant, il est parmi les fleuves les plus pollués de toute la région car il est soumis aux rejets des eaux usées domestiques et industrielles.

Le bassin de Sebou est formé principalement de deux plaines : celle du Gharb et celle de la Maamoura. Le bassin de Sebou forme une cuvette entre le Rif au nord, le Moyen Atlas et la méseta au sud, le couloir Fès-Taza à l'est et l'océan Atlantique à l'ouest. D'une superficie d'environ 40 000 km², il est l'un des bassins les plus importants du royaume et renferme actuellement une population totale de 5,9 millions d'habitants.

Il est caractérisé par un régime hydrologique très irrégulier et se jette dans l'océan Atlantique. Le fleuve Sebou, est navigable sur 17 km dans sa dernière partie, jusqu'à Kénitra.

b- Oued Fès

Jadis, l'oued Fès a joué un rôle fondamental dans le choix du site de la ville de Fès et dans l'histoire de son aménagement. La pérennité de ses eaux essentiellement issues des sources, leurs qualités et leurs potentialités ont assuré la renommée de sa population (par son hygiène) et de la ville (par son environnement). La croissance économique et l'oued Fès (alimentation en eau potable, industrielles, irrigation, production d'électricité).

Actuellement, l'oued Fès est réduit en un simple collecteur d'égout à ciel ouvert qui évacue, à travers la médina (ancienne ville) les eaux usées domestiques et industrielles et leur acheminement vers l'oued Sebou, collecteur naturel de tous les effluents urbains de la ville de

Fès. A ces eaux usées s'ajoute une grande partie des ordures ménagères de toutes natures, des débris de peaux, poils, tanin, des chutes de cuir issues des maroquineries, des objets en plastique, des cartons, etc. Cette situation critique risque d'être à l'origine de grave problèmes sanitaires (épidémie, maladies hydriques, des odeurs nauséabondes) et environnementaux.

c- Les eaux souterraines

Une nappe d'eau souterraine est une eau contenue dans les interstices ou les fissures d'une roche du sous-sol qu'on nomme aquifère. Dans des fins de contrôle de la qualité de l'eau ou de surveillance des pollutions, il peut être nécessaire de prélever l'eau des nappes. Afin que les échantillons prélevés soient représentatifs, l'eau doit provenir du cœur de l'aquifère.

Les nappes contribuent au développement économique et social du bassin en assurant l'approvisionnement en eau potable d'une grande partie des centres urbains et ruraux et la mise en valeur de grandes superficies irriguées. Sur environ 1000 Mm³ d'eau souterraine mobilisable et renouvelable, les prélèvements actuels sont estimés à 1100 Mm³ témoignant de la surexploitation que connaît cette ressource. Ce bilan global ne traduit pas le déficit que connaît certaines nappes telles que celle de la plaine de Fès-Meknès et le couloir Fès Taza (tableau 6).

Tableau 8 : Bilan des ressources en eau des nappes (ABHS)

Nappe	Superficie (Km²)	Apports (m³/an)
Fes - Meknes	2 220	241
Couloir Fès - Taza	1 200	146

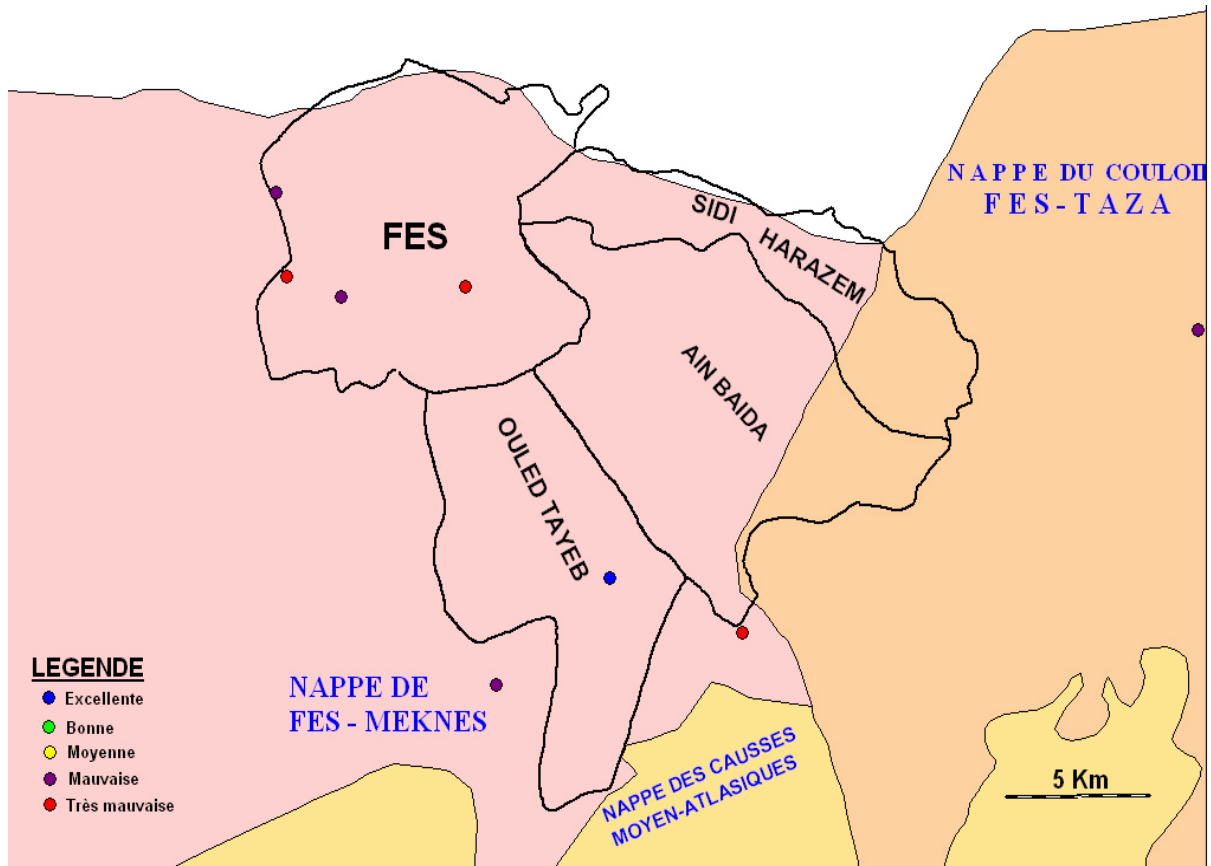


Figure 7 : carte hydraulique des nappes dans la région de Fès

2- choix et description des stations

Les sorties sur le terrain nous ont permis de caractériser des points d'échantillonnages d'eau, de connaître les différents points utilisés dans l'irrigation. Le point d'échantillonnage doit être situé à un endroit caractéristique de l'effluent où il y a suffisamment de turbulence pour assurer l'homogénéité.

Suivant la situation géographique de ces points d'eau, nous avons sélectionnés huit stations au niveau des eaux de surfaces, en tenant compte de la répartition de l'habitat environnant et des sources de pollution probables (l'activité industrielle). La carte hydraulique illustre la localisation des différents points d'échantillonnages. (figure 7).

Au niveau des eaux souterraines, nous avons sélectionné trois puits :

- Puits Zouagha.
- Puits Route Immouzar
- Puits jnan tbib

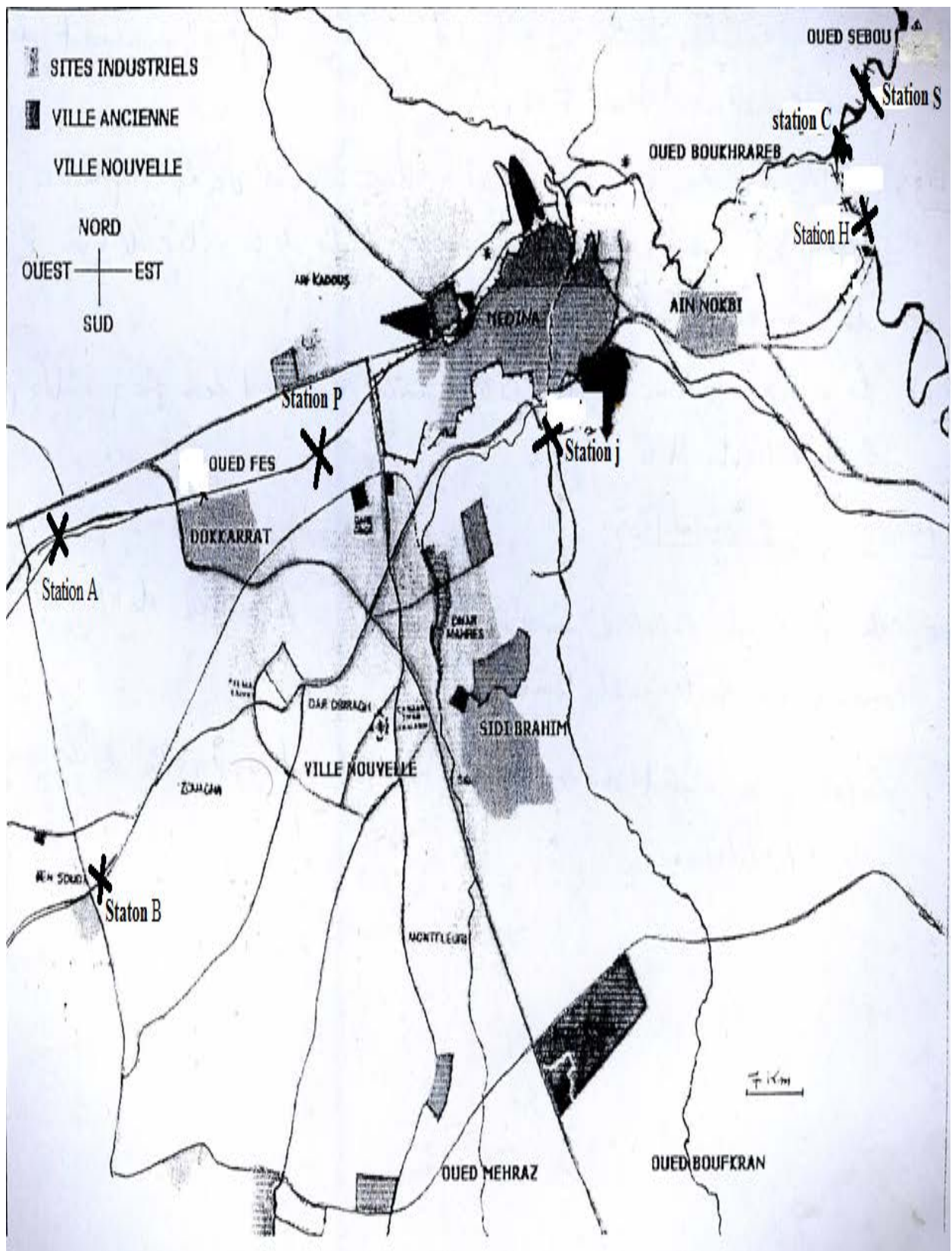


Figure 8 : situations géographique des différents sites de prélèvements.

3- Les coordonnées géophysiques des sites de prélèvements

Les coordonnées géophysiques des différents stations de prélèvements sont pris par GPS de téléphone Samsung (Tableau 9).

Tableau 9 : les coordonnées géophysiques des sites de prélèvements

code	Point de prélèvement	Coordonnées
SA1	Triq Ain chkaf	<u>Latitude</u> : 34°2'25.02" <u>Longitude</u> : 5°3'40.21"
SB1	Ben Souda	<u>Latitude</u> : 34°3'19.14" <u>Longitude</u> : 5°0'14.62"
SH1	Souk el had	<u>Latitude</u> : 34°2'31.35" <u>Longitude</u> : 4°59'38.63"
SP1	Palais royal	<u>Latitude</u> : 34°3'19.66" <u>Longitude</u> : 4°58'29.85"
SJ1	Jnan tbib	<u>Latitude</u> : 34°3'13.49" <u>Longitude</u> : 4°58'59.95"
SR1	Oued sidi Hrazem	<u>Latitude</u> : 34°4'28.71" <u>Longitude</u> : 4°57'36.14"
SC1	Oued sebou	<u>Latitude</u> : 34°4'29.77" <u>Longitude</u> : 4°56'20.36"
SS1	Oued sebou	<u>Latitude</u> : 34°4'48.61" <u>Longitude</u> : 4°54'58.31"

II- Echantillonnages

1-Approches d'échantillonnage

L'échantillonnage ciblé consiste à prélever des échantillons à des endroits où il y a présence de contaminant pour avoir un échantillon représentatif.

- Echantillon aléatoire simple consiste à prélever au hasard sur un terrain, s'il s'agit d'un milieu statique (sol, résidus solide, etc....) ou à des périodes du temps, lorsqu'il s'agit d'un milieu dynamique (rejets liquides, cours d'eau, etc...)

- Echantillon systématique consiste à choisir le premier point au hasard et y ajouter une unité de longueur ou de temps choisie à l'avance. Cette unité doit être inchangée par la suite pour garder le caractère aléatoire de l'échantillon.
- Echantillon instantané (Milieu dynamique) est composé d'une seule et courte prise permettant la connaissance de la qualité du milieu dans lequel le prélèvement avait lieu à un instant donné. Dans certains cas l'échantillon instantané est incontournable ou les échantillonneurs automatiques sont très utilisés à ce stade.
- Echantillon ponctuel (milieu statique) s'agit de prélever un échantillon représentatif d'un emplacement particulier, ce type d'échantillon est utilisé surtout pour l'analyse des sols.
- Echantillon composé (milieu dynamique et statique) consiste à prélever dans le même contenant, plusieurs échantillons à des intervalles de temps ou à des distances variables en respectant l'égalité des proportions.

Toutefois, on évite ce genre d'échantillons lorsqu'on suspecte des écarts importants entre les compositions des sous-échantillons.

2-Points d'échantillonnage

Le point d'échantillonnage doit être situé à un endroit caractéristique de l'effluent où il y a suffisamment de turbulence pour assurer l'homogénéité du rejet.

Lorsqu'il s'agit des cours d'eau naturels ou dans les canaux, il convient de se placer loin de toute cause naturelle ou humaine de perturbation apportée aux conditions de l'écoulement.

La bonne planification de la campagne d'échantillonnage est nécessaire pour éviter les pertes et les erreurs. Plusieurs éléments doivent être pris en compte lors de la planification d'une campagne d'échantillonnage, on cite les plus pertinents :

- Etablissement d'une liste des paramètres qui devront être analysés,
- Localisation du site du prélèvement,
- Détermination des cycles et des heures du fonctionnement du procédé à analyser afin de faire l'échantillonnage pendant ce temps,
- Détermination du type du réseau des rejets (combiné ou séparatif),
- Une visite préliminaire au site pour déterminer les moyens et les conditions de transport des échantillons, l'accessibilité aux rejets, la disponibilité et l'équipement de sécurité requis.

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques

physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension, etc.). Étant donné que dans la plupart des cas le responsable du prélèvement n'est pas l'analyste, il convient que le préleveur ait une connaissance précise des conditions du prélèvement et de son importance pour la qualité des résultats analytiques.

Globalement, il est donc nécessaire de mettre en place une organisation structurée, de disposer d'un personnel qualifié, de développer une méthodologie adaptée à chaque cas, de procéder à un choix judicieux des points de prélèvement et d'utiliser le matériel convenable. De toute façon, les résultats de l'analyse ne seront exploitables que si le prélèvement a un caractère représentatif.

En outre, s'il est bien évident qu'un prélèvement correct est indispensable à l'obtention de résultats analytiques significatifs, il est tout aussi important de connaître le devenir de l'échantillon entre le prélèvement et l'arrivée au laboratoire.

3- Le matériel de prélèvement

Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. L'usage de flacons ou des bouteilles en verre ou en matière plastique s'est largement répandu, en raison des facilités qu'ils présentent pour le transport et de la possibilité de leur usage unique étant donné leur prix compétitif. Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en PVC d'une capacité de un litre classe A. Avant le prélèvement, les flacons ont été soigneusement nettoyés et rincés avec de l'eau distillée.

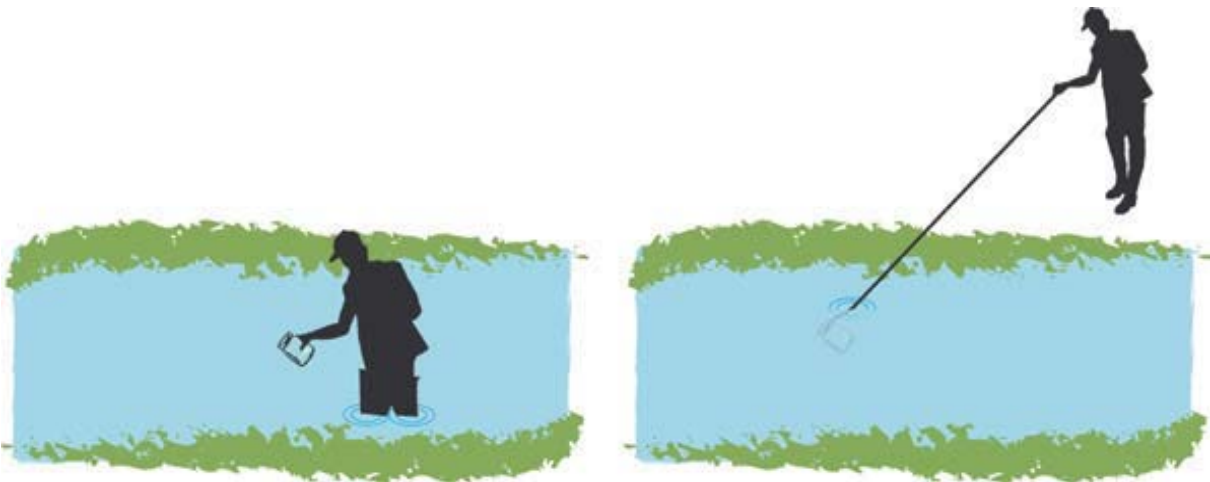
4- Le mode de prélèvement

Le mode de prélèvement variera suivant l'origine de l'eau. Dans le cas d'une rivière, d'une nappe ouverte, d'un réservoir, d'une citerne, la bouteille sera plongée à une certaine distance du fond (50 cm) et de la surface, assez loin des rives ou des bords ainsi que des obstacles naturels ou artificiels, en dehors des zones mortes ou des remous, et en évitant la remise en suspension des dépôts.

- soit en plongeant directement la main et le récipient de prélèvement dans l'eau (méthode à préférer).



- Soit en utilisant un support permettant d'échantillonner à distance. On peut employer une perche.



III-Prélèvement et analyse des eaux :

1- Prélèvement des eaux

Les prélèvements ont été effectués pendant la période de crues correspondant au mois de Novembre 2013, puis au cours de la période d'étiage correspondant à la saison sèche de Juillet 2014. Donc pour chaque point d'échantillonnage nous avons effectués deux prélèvements.

Le prélèvement de nos échantillons a été effectué manuellement. Le flacon rempli d'eau est retiré du plan d'eau et fermé hermétiquement. Les échantillons soigneusement étiquetés sont placés dans une glacière contenant de la glace et transportés ensuite au laboratoire.

2- Mesure des différents paramètres physico-chimiques:

Les paramètres étudiés ont été déterminés selon les méthodes standards cités par Rodier (1994 et 9eme édition 2009). Nous avons confirmé la validation des méthodes d'analyse selon les conditions de notre laboratoire dans lequel nous avons effectuées les analyses. (Laboratoire régional de diagnostic Epidémiologique et d'Hygiène du milieu- Fès).

Les paramètres mesurés sont : la température, le pH, la conductivité, l'oxygène dissous, la matière en suspension, les nitrates, les nitrites, les orthophosphates, les sulfates, les chlorures, et les polyphénols.

a-La température

Les mesures ont été effectuées sur place au moyen d'un thermomètre à mercure gradué.

b- Le pH

Il est mesuré sur place à l'aide d'un papier pH, répété au laboratoire par un pH-mètre de marque ADWA, model AD1000.

Le principe de base de cette mesure est la détermination de l'activité des ions hydrogène par mesure potentiométrique en utilisant une électrode d'hydrogène et une électrode de référence. Dans la pratique, on utilise plus généralement une électrode de verre associée à une électrode de référence au calomel ou encore une électrode combinée. La différence de potentiel existant entre l'électrode de verre et l'électrode de référence plongeant dans la même eau et une fonction linéaire du pH de celle-ci (Rodier). L'étalonnage de l'appareil sera fait à l'aide des solutions tampon de référence de pH connus.

c- La conductivité

La conductivité a été mesurée par un conductimètre, elle est exprimée en $\mu\text{s}/\text{cm}$.

La mesure de la conductivité électrique est basée sur le principe de pont de Wheatstone qui mesure la résistance $R(\Omega)$ d'une colonne d'eau de section $S(\text{cm}^2)$ et de longueur L (cm) entre deux électrodes en platine disposées parallèlement. Elle dépend de la concentration totale en ions, de leur mobilité, de leur valence, de leur concentration relative et de la température. La température de référence est de 20°C .

d- L'oxygène dissous

L'oxygène dissous a été mesuré à l'aide d'un oxy-mètre.

Méthode de dosage : par la méthode de WINKLER. L'hydroxyde de manganèse absorbe complètement l'oxygène présent dans l'eau et précipite sous forme d'hydroxyde de

manganique. Celui si sous l'action de l'acide sulfurique donne du sulfate manganique en libérant l'iode. L'iodure de potassium est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

Mode opératoire : Remplir un flacon à bouchon rodé de 250 ml tout entier afin d'éliminer l'air atmosphérique. Ajouter 1 ml d'une solution de KI et de NaOH (15g de KI, 40 g de NaOH dans 1 litre d'eau distillée). Introduire ensuite 1 ml d'une solution de sulfate de manganèse, boucher le flacon sans faire entrer les bulles d'air. Agiter vivement le flacon, le précipité formé est dissous par 2.5 ml de l'acide sulfurique concentré, après on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon (à 1%), titrer avec une solution de thiosulfate de sodium (N /100). La teneur en oxygène dissous exprimée en mg /l, est donnée par la formule suivante :

$$O_2 \text{ mg/l} = n \times 0.08 \times 1000 / V$$

V : la prise d'essai.

e- La matière en suspension :

L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

Mode opératoire : Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105 °C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1 mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration ou de pression. Verser l'échantillon sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10 mL d'eau permutée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage. Laisser essorer le filtre, sécher à 105 °C. Laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1 mg près, jusqu'à masse constante.

Le Résultat est donné par :

$$\Delta M = M_1 - M_0$$

M_0 = masse du disque filtrant avant utilisation (mg).

M_1 = masse du disque filtrant après utilisation (mg).

f- les nitrates

Ils proviennent généralement de la décomposition de la matière organique par oxydation bactérienne des nitrites. La réaction des nitrates avec l'acide sulfosalicylique formé par addition à l'échantillon de salicylate de sodium et d'acide sulfurique donne une coloration jaune stable. La mesure spectrophotométrique est effectuée à une longueur d'onde de 415 nm.

g- les nitrites

La procédure consiste à déterminer la concentration des nitrites dans l'eau par la méthode spectrophotométrique à une longueur d'onde de 540 nm.

h- orthophosphate

Les orthophosphates sont déterminés par la méthode colorimétrique reposant sur la formation, en milieu acide, d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et de tartrate double d'antimoine et de potassium. La réaction est réalisée par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente des valeurs maximales d'absorption vers 880 nm par un dosage colorimétrique par spectrophotométrie.

i- les Sulfates

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20.

A 39 ml d'eau à analyser, ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique (1/10), puis ajouter 5ml d'une solution de chlorure de baryum, 20 ml d'une solution de Tween 20 (10 g de chlorure de baryum, 20 ml d'une solution de Tween 20 à 25% dans 100ml d'eau distillée). Dans les mêmes conditions on prépare un témoin avec l'eau distillée. Laisser reposer 15 min. les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 650 nm.

j- les chlorures

Méthode de Mohr :

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

On introduit 100 ml d'eau à analyser, préalablement filtrée, dans une fiole conique de 250 ml, puis on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur, une pincée de carbonate de chaux, et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10%.

V est le volume de nitrate d'argent versée. Les résultats sont exprimés par la relation d'équilibre de dosage.

k- les polyphénols

Les polyphénols réduisent l'acide phosphomolybdique en donnant une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique.

Mode opératoire :

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Une solution standardisée de l'acide gallique est préparée comme suit : on dissout 0,4 g d'acide gallique dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution est diluée de manière à obtenir les concentrations suivantes : 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 mg dans un ml de solution.

On dilue 0,5 de chacune de ces solutions standardisées dans 10 ml d'eau distillée, on ajoute 0,5 ml de réactif de Folin ciocalteau, on laisse reposer 3 mn, puis on ajoute 1 ml de la solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 (dissoudre le carbonate de sodium dans 500 ml d'eau chaude, compléter à 1 litre), la couleur bleue apparaît.

On mesure la densité optique des solutions standardisées avec un spectrophotomètre UV-visible à 750 nm.

Puis on représente la courbe d'étalonnage, l'Absorbance en fonction de la concentration d'acide gallique mg/ml.

Détermination de la teneur en composée polyphénolique :

On prend 10 ml d'échantillon, On rajoute 0,5 ml du réactif de Folin ciocalteau, après 3 mn, on rajoute 1 ml de solution saturée de Na_2CO_3 , on agite et on laisse à l'obscurité pendant 1 h jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. On mesure la densité optique par un spectrophotomètre UV- visible à 750 nm.

Expression des résultats :

La courbe d'étalonnage donne directement la teneur en polyphénol exprimée en mg d'acide gallique par litre.

3- Analyse des métaux lourds

La spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma appelée ICP (*Inductively Coupled Plasma*) est une technique, relativement récente qui offre des possibilités intéressantes : une sensibilité en général supérieure à la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux. Elle peut être associée à la spectrométrie de masse (ICP/MS) qui a l'avantage d'offrir une grande sensibilité pour le dosage des traces et de permettre l'analyse de presque tous les éléments du béryllium à l'uranium.

Principe : L'analyse par spectrométrie d'émission atomique repose sur l'étude des radiations émises par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé. Pour dissocier les échantillons en leurs éléments constitutifs, on utilise ici un plasma.

Un plasma est un mélange gazeux à haute température de particules neutres (atomes, molécules) et de particules chargées (électrons, ions), ces dernières apportant au plasma ses propriétés. Le gaz utilisé en ICP est l'argon.

Le plasma est engendré par transfert d'énergie électromagnétique du générateur d'ondes à haute fréquence aux gaz plasmagènes qu'il ionise en partie ; le plasma ainsi créé cède à son tour de l'énergie aux éléments introduits. (Rodier 9eme édition).

Mode opératoire : Transférer 50 ml de l'échantillon filtré dans un bécher de 100 ml. Ajuster le pH à 3,5 \pm 0,3 par ajout d'acide acétique à 10 %. Si l'échantillon est déjà à un pH inférieur à 3, ajuster au pH désiré avec la solution d'hydroxyde d'ammonium à 10 %. Dans les deux cas, noter le volume de réactif nécessaire à l'ajustement du pH.

Prélever 10 ml de l'échantillon à pH 3,5 et le verser dans un tube à centrifuger de 10 ml ; ajouter 0,1 ml de solution de nitrate de plomb. Boucher, mélanger et laisser reposer 3 min.

Pour maintenir en solution le chrome trivalent, ajouter 0,5 ml d'acide acétique puis agiter et ajouter 0,1 ml de solution de sulfate d'ammonium pour favoriser la coprécipitation. Mettre les tubes dans la centrifugeuse, monter la vitesse à 2 000 tr/min par petits paliers de façon à atteindre cette vitesse en 5 min, la maintenir 10 min. Éliminer le surnageant. Ajouter au précipité 0,5 ml d'acide nitrique concentré, 0,1 ml d'eau oxygénée et 0,1 ml de solution de nitrate de calcium. Agiter jusqu'à solubilisation et compléter à 10 ml par de l'eau déionisée. Effectuer les lectures à la longueur d'onde de 205,55 nm en ICP.

VI - Prélèvement et Analyse des végétaux irrigués

1-Prélèvements des végétaux

Les végétaux ont été prélevés aux mêmes stations les plus polluées en métaux lourds, tel que les stations SS et SC situés à Oued Sebou que les eaux d'irrigation. Les plantes prélevées sont mis dans des boîtes. On prélève trois types des plantes, la laitue, les tomates et le persil.



Figure 9: échantillons des plantes prélevées pour l'analyse

2-Analyse des métaux lourds

Les métaux lourds dans les végétaux sont déterminés par l'ICP. Les végétaux sont rincés préalablement avec de l'eau de robinet, puis abondamment avec l'eau distillée. Les différentes parties (racine, tige et feuilles) de chaque plante sont séparées, coupées en morceau puis séchées à 105°C. Les différentes parties séchées sont broyées par un broyeur de type WARING. 1 à 2 g de poudre sont enveloppés dans du feuille de Téflon pour l'analyse. On prend 0,1 de chaque échantillon pour l'analyser dans les mêmes conditions que précédemment.

V- Prélèvement et analyse du sang

1- Zone et population d'étude

Le prélèvement du sang a été fait sur une population qui consomme directement les aliments d'origine végétale irrigués par les eaux des zones SC et SS qui présentent des sources de contamination. Les individus de la population de contrôle sont classés en trois catégories, femmes, hommes non-fumeurs et hommes fumeurs.

3- minéralisation des échantillons

- préparation d'acide nitrique (5%) :

On prend 5 ml d'acide nitrique et on ajoute l'eau distillé jusqu'à 100 ml.

➤ traitement des échantillons :

1 - on prend 1 ml du sang et on ajoute 9 ml de l'acide nitrique préparé

2 - agitation mécanique pendant 10 min, et on le laisse en repos pendant 24 h sous la haute

3- on fait la centrifugation des échantillons et on prend 5 ml de surnageant

4- on fait la dilution 3 fois des échantillons

5- Entreposage à 4 °C, ou -20 °C pour analyse

Remarque : L'analyse de métaux traces doit effectuer en l'espace d'une période très courte (moins d'un mois) de la collecte de sang. (Dr Paul Van Buynder, ChemRisk Canada 2010).

3- analyse des métaux lourds par l'ICP

L'analyse est effectuée à l'aide de l'ICP. On prend 20 ml de chaque échantillon pour l'analyser dans les mêmes conditions que les précédemment.

Chapitre III :
confirmation de
validation de
quelques méthodes
d'analyses utilisées.

Chapitre III : confirmation de validation de quelques méthodes d'analyses utilisées.

Introduction

La validation des méthodes est l'une des composantes essentielles dans les procédures d'analyse et de mesures. Selon la norme ISO 17025 (ISO 17025 chapitres 4 et 5), la validation est une exigence technique qui permet l'évaluation des compétences des laboratoires d'étalonnage, d'essais et d'analyse. Les principaux éléments indispensables et exigés pour la validation d'une méthode d'analyse sont :

- L'étude de la fonction d'étalonnage ;
- La limite de quantification et de détection ;
- La justesse, la fidélité (répétabilité, fidélité intermédiaire, reproductibilité), et l'incertitude de mesure (NF T 90-210,2009).

Ces critères de validation et leurs méthodologies ont été largement définis dans la littérature scientifique (Bouklouze et al, 2006, 2009. Jhilal F et al 2013). La validation est actuellement devenue obligatoire dans la majorité des laboratoires afin d'avoir des résultats crédibles et de qualité, répondant aux exigences des normes (Amine. A et al, 2012). Cependant, ces critères de validation et leurs méthodologies ont été largement définis dans la littérature scientifique. Et des publications scientifiques, avaient pour objectif de donner une démarche statistique de la validation d'une méthode analytique, la validation des procédures analytique selon la nouvelle approche basée sur l'erreur totale, et des études qui ont l'ambition de dévoiler une nouvelle stratégie pour évaluer la performance des procédures analytique.

Ce chapitre a été élaboré dans le but de confirmer la validation du protocole expérimental de la méthode de détermination du pH (méthode potentiométrique) et celle de la conductivité électrique (méthode conductimétrique), et protocole expérimental de la méthode de dosage de nitrite, nitrate et orthophosphate dans l'eau par colorimètre.

I- Critères étudiés et outils statistiques

1- Critères étudiés

Les critères étudiés sont : La linéarité, la Répétabilité, la reproductibilité interne, la limite de quantification et de détection, la justesse, la précision et le taux de récupération.(Digua et al 2006). (Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse).

➤ **LIMITE DE QUANTIFICATION D'UNE MÉTHODE (LQM)**

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM

$$LQM = 10 \times s$$

Où LQM : limite de quantification d'une méthode;

S : écart type.

➤ **La linéarité**

La linéarité est la capacité, à l'intérieur de l'intervalle de dosage, à fournir des résultats directement proportionnels à la concentration en substance présente dans l'échantillon.

La limite de linéarité (LL) est le plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utiliser en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode.

L'étendue de concentration des étalons qui se situe entre la LQM et la LL est la zone quantifiable utilisée dans une méthode d'analyse. Le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995 pour respecter le critère de la limite de linéarité.

➤ **La répétabilité (r)**

La répétabilité c'est la fidélité dans des conditions de répétabilité (même opérateur, même laboratoire, même méthode, même matériel...). La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants est différent : l'analyste, l'appareil, le jour. La valeur sera

déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975; n-1)} \times S_2}{\sqrt{n}}$$

Où S₂ : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité.

Elle est calculée aussi par la formule :

➤ **La reproductibilité (R)**

La reproductibilité (R) est la fidélité dans des conditions de reproductibilité, au moins le changement d'une des conditions. La reproductibilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{t_{(0,975;n-1)} \times S_3}{\sqrt{n}}$$

Où S_3 : écart type d'une série de mesures se référant à la reproductibilité.

Calculée aussi par la formule : $R = 2,8 SR$

➤ **La justesse**

La justesse est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue et une valeur de référence certifiée. On peut la définir aussi à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental ($n = 10$ replica). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode.

Méthode de calcul de la justesse : Dans la zone quantifiable de la méthode, appliquer 10 fois le procédé expérimental ($n = 10$ replica) sur un échantillon dont la valeur suggérée est fournie par un organisme reconnu (matériau de référence).

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - | \text{Erreur relative (\%)} |$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{V_o - V_s}{V_s} \times 100$$

Où V_o : moyenne des valeurs observées;

V_s : valeur suggérée

➤ **L'incertitude de mesure**

L'incertitude de mesure est un paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurant. Calculée par la formule : $IM = \frac{ts.Et}{\sqrt{n}}$. (CEEQ 2009).

➤ **Pourcentage de récupération**

Le pourcentage de récupération permet d'identifier, pour un échantillon donné ou un type de matrice donné et à un niveau de concentration donné, la présence d'interférence potentielle lors du processus d'analyse.

Le taux de récupération correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu. Un minimum de cinq essais est demandé pour l'évaluation d'une méthode d'analyse.

Méthode de calcul de la récupération : Dans la zone quantifiable de la méthode, analyser cinq échantillons réels. Ajouter une concentration d'au moins 50 % et d'au plus 100 % de la concentration réelle de la substance à doser.

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

Où C_f : concentration mesurée d'un échantillon fortifié.

C : concentration mesurée d'un échantillon non fortifié.

C_a : concentration de la substance ajoutée.

Tableau 10 : Légende des abréviations utilisées

Abréviations	Significations	Abréviations	Significations
LL	Limite de linéarité	LQ	Limite de quantification
IC	L'intervalle de confiance	ER%	Erreur relative
r	Répétabilité	TR%	Taux de récupération
CV%	Coefficient de variation	IM	Incertitude de mesure
V0	Moyenne des valeurs observées	Sr, R	Ecart type
Vs	Valeur suggérée	R	Reproductibilité

tst	Test student	Et	Ecart type
-----	--------------	----	------------

2- Outils statistiques

Nous avons utilisé le logiciel Microsoft office Excel 2007 pour le traitement des données et pour le calcul statistique.

II- Traitement statistique des données obtenues

1- contrôle du pH

Les critères de validation de la méthode de contrôle de pH que nous avons étudié sont comme suit :

1-1 La linéarité

Les différentes mesures des points de gammes donnent une droite linéaire **figure 10 (a et b)**.

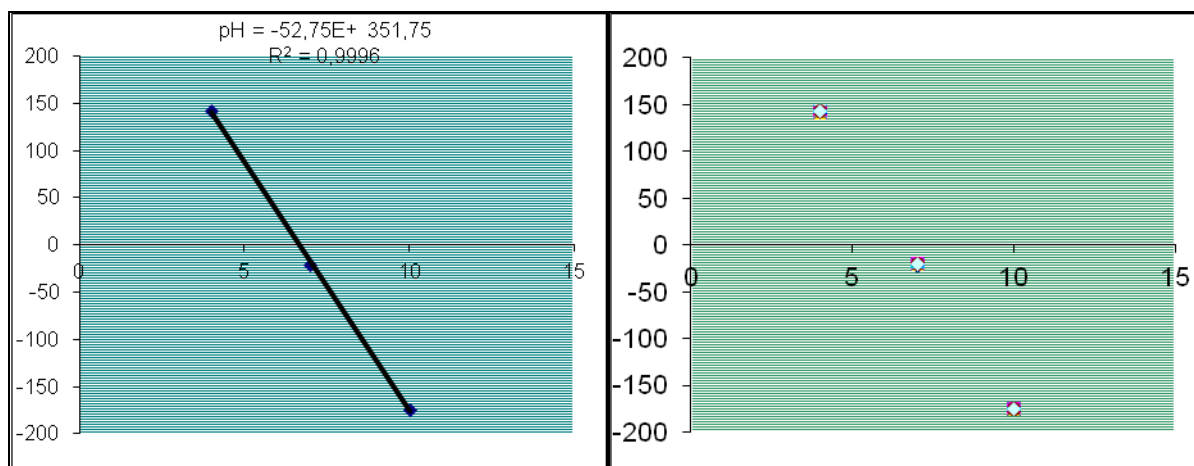


Figure 10 : Courbes de la linéarité

Le coefficient de corrélation (0,9996) obtenu est supérieur à celui attendu ($\geq 0,995$). La densité optique mesurée est bien corrélée à la concentration.

La sensibilité est la pente de la droite de régression est de 0,9996 Abs/mg/l (**tableau 11**).

Tableau 11 : Les fonctions de la linéarité

Linéarité	
Equation de la droite	pH= -52,75E+351,75
R ²	0,9996
Pente	-52,75

1-2. La Répétabilité

La limite de Répétabilité est donnée dans le tableau 12. Les coefficients de variation qui correspondent aux solutions tampons de pH 6,885 ; 9,180 et 4,005 sont supérieurs à 5%

Tableau 12 : Mesure de la Répétabilité

Répétabilité			
pH	7	4	10
Moyenne	7,0061	4,0013	9,9356
Ecart type Sr	0,0229	0,0179	0,0369
CV%	0,3263	0,4463	0,3612
Racine (n)	3,1623	3,1623	3,1623
t(student)	2,001	2,001	2,001
I.C	[6,997 ; 7,021]	[3,990 ; 4,013]	[9,913 ; 9,9958]
r	0,145	0,0113	0,0227

1-3 La Reproductibilité interne

Les coefficients de variation qui correspondent aux échantillons de 4 ; 7 et 10 sont inférieurs à 5%. La fidélité intermédiaire (reproductibilité interne) pour les trois mesures, respectivement (0,0098; 0,0093 et 0,0151) sont supérieurs à ceux de la répétabilité (0,145; 0,0113 et 0,0227) (tableau 13).

Tableau 13 : Mesure de la reproductibilité interne

Reproductibilité			
pH	7	4	10
Moyenne	7,0019	4,0035	9,9561
Ecart type Sr	0,0218	0,0207	0,0336
CV%	0,3116	0,517	0,3379
n	20	20	20
Racine(n)	4,47	4,47	4,47
t(student)	2,001	2,001	2,001
IC	[6,984 ; 7,011]	[3,996 ; 4,021]	[9,9410 ; 9,9712]
r	0,0098	0,0093	0,0151

1-4 La justesse

La justesse a été étudiée pour trois concentrations en nitrites en l'absence des MR et MRC. Les étalons utilisés pour cette étude sont 7, 4 et 10.

Les justesses obtenues sont de l'ordre de 99,91% ; 99,92% et 99,93. Elles sont supérieures à celles attendues ($90\% \leq$)(tableau 14).

Tableau 14 : La justesse des mesures

Justesse			
pH	7	4	10
Moyenne	7,0061	4,0032	9,9356
Ecart type	0,0229	0,0178	0,0359
V0	7,0061	4,0032	9,9356
Vs	7	4	10
ER%	0,0871	0,0806	-0,644
Justesse %	99,91	99,92	99,36

1-5 La précision

La précision obtenue est de l'ordre de 0,055 (tableau 15)

Tableau 15 : Paramètres de précision

Précision	
Moyenne	7,055
pH théorique	7
Précision (Ecart)	0,055

1-6 Estimation de l'incertitude de mesure

L'incertitude de mesure estimée est égale à 0,028 (tableau 16).

Tableau 16 : Estimation de l'incertitude de mesure

Moyenne	7
Ecart type Sr	7,027
CV%	0,059
N	20
Racine(n)	4,472
t(student)	2,090
r	0,028

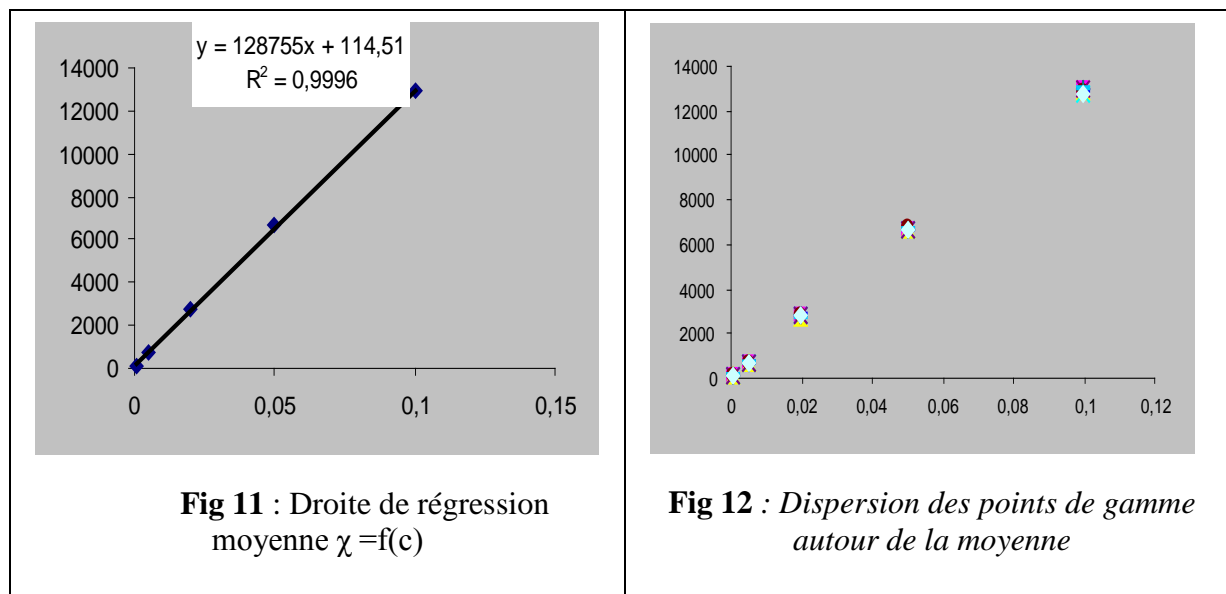
2- la conductivité électrique

2-1- la linéarité

Le coefficient de corrélation obtenu (0,9996) est supérieur à celui attendu ($\leq 0,995$). La conductivité mesurée est corrélée à la concentration entre 0,0005 et 0,1 mg de KCl/l à 25°C. La sensibilité est la pente de la droite de régression moyenne égale 128755 $\mu\text{s}/\text{cm}/\text{mol}/\text{l}$. La dispersion des points autour de la moyenne est presque ponctuelle sauf pour la concentration 0.1 mol/l (12900 $\mu\text{s}/\text{cm}$). (Tableau 17) (Figures 11 et 12).

Tableau 17 : Les fonctions de la linéarité

<i>Linéarité</i>	
Equation de la droite	$\chi = 128755C + 114,51$
R ²	0,9996
Pente	128755



2-2- La répétabilité

La limite de Répétabilité est de : 1,4628 (pour une conductivité électrique de 137 $\mu\text{s}/\text{cm}$), 2,3144 (pour une conductivité électrique de 1277 $\mu\text{s}/\text{cm}$) et 11,9503 (pour une conductivité électrique de 11680 $\mu\text{s}/\text{cm}$), donc la méthode est répétable (tableau 18).

Tableau 18 : La répétabilité

Répétabilité (r)			
Moyenne	136,700	1278,60	11683,00
Ecart type Sr	2,3118	3,6576	18,8856
CV%	1,69	0,29	0,16
n	10	10	10
Racine(n)	3,16	3,16	3,16
t(student)	2,001	2,001	2,001
IC	[135,24 ; 138,16]	[1276,28 ; 1280,91]	[11671,05 ; 11694,95]
r	1,4628	2,3144	11,9503

2-3- La reproductibilité interne

Les coefficients de variation qui correspondent aux échantillons de conductivité électrique (137 $\mu\text{s/cm}$ et 1277 $\mu\text{s/cm}$ et 11680 $\mu\text{s/cm}$) ont été trouvés de l'ordre de 2,19% ; 0,36% et 017%. Ils sont inférieurs à 5%. Les limites de reproductibilité interne sont respectivement : 1,338 ; 2,0602 et 8,85. Nous pouvons conclure que la méthode est reproductible (tableau 19).

Tableau 21 : La reproductibilité interne.

Reproductibilité interne			
Moyenne	136,415	1278,60	11675,5
Ecart type Sr	2,9904	4,6043	19,3241
CV%	2,19	0,36	0,17
n	20	20	20
Racine(n)	4,47	4,47	4,47
t(student)	2,001	2,001	2,001
IC	[135,07 ; 137,75]	[1276,54 ; 1280,66]	[11666,85 ; 11684,15]
r	1,3380	2,0602	8.65

2-4- La justesse

La justesse a été étudiée pour les conductivités électriques suivantes : 137 $\mu\text{s/cm}$; 1277 $\mu\text{s/cm}$ et 11683 $\mu\text{s/cm}$ (tableau 20).

Les justesses obtenues sont de l'ordre de 99,78% ; 99,89% et 99,97%. Elles sont supérieures à celles attendues ($90\% \leq$).

Tableau 20 : Critères de la justesse

Justesse			
Moyenne	136,7000	1278,4444	11683,0000
Ecart type	2,3118	3,8442	18,8856
V0	136,7000	1278,4444	11683,0000
Vs	137	1277	11680
ER%	-0,2190	0,1131	0,0257
Justesse %	99,78	99,89	99,97

2-5- La limite de détection et de quantification

La limite de détection est déterminée par la mesure de la conductivité électrique de blanc analytique (l'eau distillée) (tableau 19).

Tableau 19 : La limite de quantification

Limite de détection et de quantification	
Moyenne	7,64
Ecart type	0,62
LD	1,86
LQ	6,19
Ratio de conformité	4,12

La limite de quantification estimée, est égale à 6,19 et la limite de détection est de 1,8.

2-6 Estimation de l'incertitude de mesure.

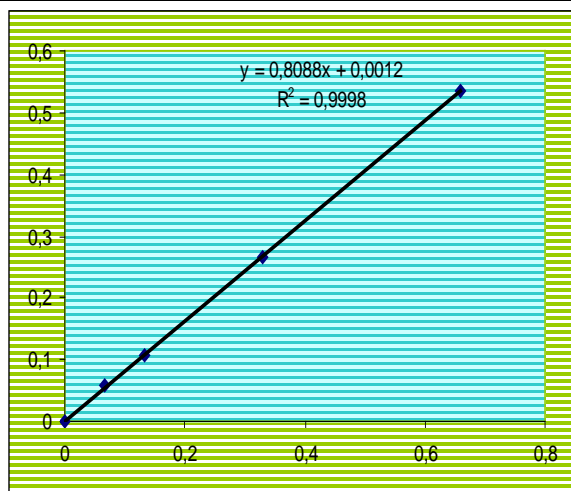
L'incertitude de mesure estimée, est égale à 1,653 (tableau 22).

Tableau 22 : Estimation de l'incertitude de mesure.

Incertainde de mesure	
Moyenne	1277,900
Ecart type	3,5378
n	20
Racine(20)	4,4721
t(student)	2,090
IM	1,653

3- nitrite

3-1- La linéarité



Figure

13 : Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions

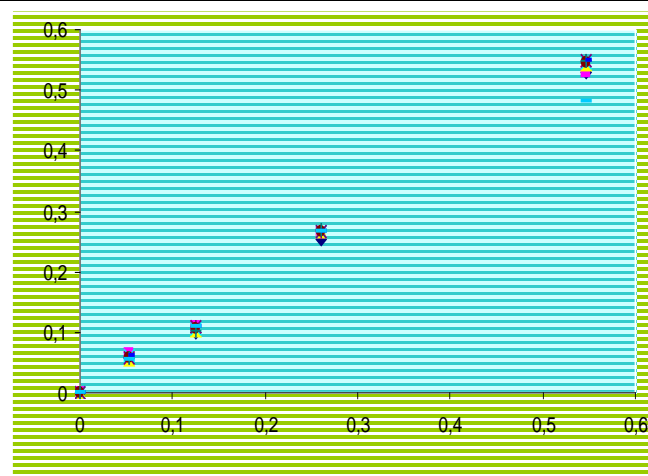


Figure 14 : Dispersion des points de gamme par rapport à la moyenne

Tableau 23 : les fonctions de la linéarité

<i>Linéarité</i>	
Equation de la droite	$Y=0,8088X+0,0012$
R^2	0,9998
Sensibilité	0,8088
Zone quantifiable	0,00607
Zone semi-quantifiable	[0,00182-0,00607]
Zone inquantifiable	<0,00182
LL	0,66 mg/l

Le coefficient de corrélation obtenu (0,9998) est supérieur à celui attendu ($\leq 0,995$). La densité optique mesurée est bien corrélée à la concentration entre 0,00607 et 0,66 mg de NO_2/l .

La sensibilité est la pente de la droite de régression égale 0,8088 uAbs/mg/l.

La limite de linéarité est $LL = 0,66$ mg de NO_2/l . (Tableau 23) (Figures 13 et 14).

3-2- La Répétabilité

Tableau 24 : Mesure de la Répétabilité

<i>Répétabilité</i>			
Concentration (Unité)	0,033	0,16	0,5
Moyenne	0,0335	0,1634	0,5050
Ecart type Sr	0,0033	0,0056	0,0213
CV%	9,8270	3,4247	4,2162
n	10	9	10
Racine(n)	3,1623	3,0000	3,1623
t(student)	2,2280	2,2280	2,2280
I.C	[0,0312;0,0358]	[0,1593;0,1676]	[0,49;0,52]
r	0,0023	0,0042	0,0150

La limite de Répétabilité est de : 0,0023 (0,033 mg de NO₂/l), 0,0042 (0,16 mg de NO₂/l) et 0,0150 (0,5 mg de NO₂/l) (Tableau 24).

3-3- La Reproductibilité interne

Tableau 25 : La Reproductibilité interne

<i>Reproductibilité</i>			
Concentration (Unité)	0,033	0,16	0,5
Moyenne	0,0326	0,1605	0,4922
Ecart type	0,0036	0,0084	0,0271
CV%	4,7442	3,8974	3,4014
n	10,0000	10,0000	10,0000
Racine(n)	3,1623	3,1623	3,1623
t(student)	2,2280	2,2280	2,2280
I.C	[0,095;0,109]	[0,1561;0,1649]	[0,4804;0,5040]
R	0,0103	0,0238	0,0766

Les coefficients de variation qui correspondent aux échantillons de concentrations 0,033 ; 0,16 et 0,5 mg de NO₂/l (4,74% ; 3,89% et 3,40%) sont inférieurs à 5%. La fidélité intermédiaire (reproductibilité interne) pour les trois concentrations (0,03 ; 0,16 et 0,5 mg de

NO₂ mg/l), respectivement (0,0103; 0,0238 et 0,0766) sont supérieurs à ceux de la répétabilité (0,0023; 0,0042 et 0,0150). (Tableau25)

3-4- La justesse

La justesse a été étudiée par trois concentrations en nitrites en vue d'absence des MR et MRC. Les concentrations utilisées pour cette étude sont 0,033 ; 0,16 et 0,5 mg de NO₂/l.

Tableau 26 : la justesse des mesures

<i>Justesse</i>			
Concentration (Unité)	0,033	0,16	0,5
Moyenne	0,0335	0,1634	0,5050
Ecart type	0,0033	0,0056	0,0213
V0	0,0335	0,1634	0,5050
Vs	0,0330	0,1600	0,5000
ER%	1,4731	2,1557	0,9920
Justesse%	98,5269	97,8443	99,0080

Les justesses obtenues sont 98,53% ; 97,84% et 99,01% sont supérieurs à celles attendues (90%≤) (Tableau 26).

3-5- Limite de détection et de quantification

La limite de détection est déterminée par la méthode des concentrations décroissantes jusqu'à disparition du signal à la longueur d'onde 540 nm. La limite de détection estimée est de 0,008 mg de NO₂/l. La limite de quantification estimée est égale à 0,0061 mg de NO₂ mg/l.

Tableau 27 : Limite de quantification

Limite de détection et de quantification	
Concentration Min	0,008 mg de NO ₂ /l
Moyenne	0,0076 mg de NO ₂ /l
Ecart type	0,00061
LQ	0,0061 mg de NO ₂ /l

3-6-Taux de récupération

Tableau 28 : Taux de récupération

Taux de récupération	
C	0,5050
Cf	0,6468
Ca	0,1636
TR%	86,69

Le taux de récupération calculé est de 86,69%, ce dernier est supérieur à 75%.(tableau 28)

3-7- Estimation de l'incertitude de mesure

L'incertitude de mesure estimée est égale à 0,00297 mg de NO₂/l

Tableau 29 : Estimation de l'incertitude de mesure

Incrtitude de mesure	
Concentration (<i>Unité</i>)	0,16
Moyenne	0,162
Ecart type	0,0060
n	20
Racine(n)	4,47
t(student)	2,226
I.M	0,00297

4- Nitrate (NO₃):

4-1- La linéarité

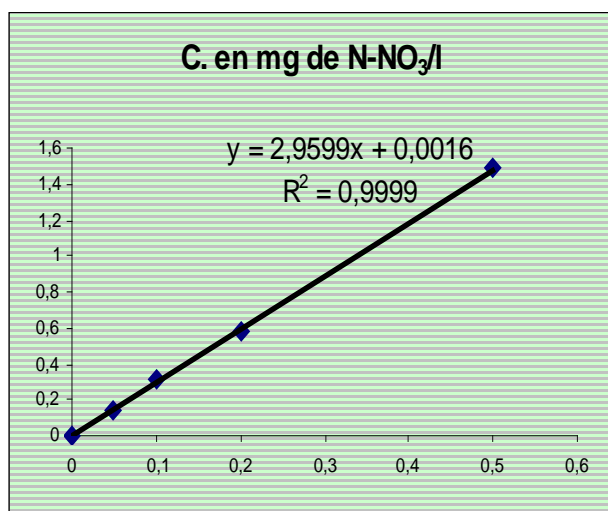


Figure 15 : Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions.

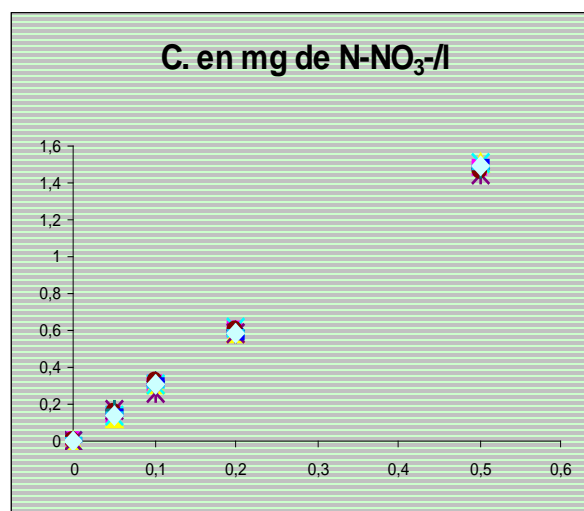


Figure 16 : Dispersion des points de gamme

Tableau 30 : la linéarité

Linéarité	
Equation de la droite	$Y=2,9599x + 0,0016$
R ²	0,9999
Sensibilité	2,9599
Zone quantifiable	[0,032-0,5]
Zone semi-quantifiable	[0,0096-0,032]
Zone inquantifiable	[0-0,0096]
LL	0,5 mg de N-NO ₃ /l

Le coefficient de corrélation obtenu (0,9999) est supérieur à celui attendu ($\leq 0,995$).

La limite de linéarité est LL= 0,5 mg de N-NO₃/l.

4-2- La répétabilité :

Tableau 31: La répétabilité

Répétabilité(r)			
Concentration (mg NO₃/l)	0,443	0,886	2,215
Moyenne	0,4731	0,9274	2,2101
Ecart type	0,0301	0,0338	0,1202
CV%	6,3673	3,6401	5,4381
N (nbre de répétition)	10	10	10
Racine (n)	3,1623	3,1623	3,1623
T (Student)	2,228	2,228	2,228
I.C	[0,4519 - 0,4944]	[0,9036 - 0,9512]	[2,1341 - 2,2862]
r	0,0212	0,0238	0,0847

La limite de Répétabilité est de : 0,0212 (0,443 mg de NO₃/l), 0,0238 (0,886 mg de NO₃/l) et 0,0847 (2,215 mg de NO₃/l), donc la méthode est répétable.

4-3- La reproductibilité interne

Tableau 32 : La reproductibilité interne

reproductibilité interne			
Concentration (mg NO₃/l)	0,443	0,886	2,215
Moyenne	0,469	0,908	2,163
Ecart type	0,0348	0,0500	0,1346
CV%	3,70	4,06	2,80
n	10	10	10
Racine(n)	3,16	3,16	3,16
t(student)	2,228	2,228	2,228
IC	[2,1341;2,2862]	[0,8821;0,9341]	[2,1206;2,2017]
R. interne	0,0983	0,1114	0,2999

Les coefficients de variation qui correspondent aux échantillons de concentrations 0,443 et 0,886 et 2,215 mg de NO₃/l (3,70% ; 4,06% et 2,80%) sont inférieurs à 5%. Les limites de

reproductibilité interne sont respectivement : 0,0983 ; 0,1114 et 0,2999 donc la méthode est reproductible.

4-4- La justesse

La justesse a été étudiée après dilution d'un échantillon MR de concentration en nitrate 10,2 mg de NO₃/l. Les concentrations utilisées pour cette étude sont 0,098 ; 0,16 et 0,41 mg de NO₃/l. (tableau 33)

Tableau 33 : La justesse

Justesse			
Concentration (mg NO ₃ /l)	0,098	0,16	0,41
Moyenne	0,0882	0,1741	0,4306
Ecart type	0,0032	0,0039	0,0207
Valeur théorique	0,0882	0,1741	0,4306
Valeur mesurée	0,098	0,16	0,41
ER%	-9,9826	8,8020	5,0272
Justesse%	90,02	91,20	94,97

Les justesses obtenues sont 90,02 ; 91,20 et 94,97 sont supérieurs à celles attendues (90%≤)

4-5- La limite de détection et de quantification

La limite de détection est déterminée par la méthode des concentrations décroissantes jusqu'à disparition du signal à la longueur d'onde 540 nm. La limite de détection estimée est comprise entre 0,008 et 0,01 mg de N-NO₃/l soient 0,035 et 0,0443 mg de NO₃/l. (tableau 34)

Tableau 34 : La limite de quantification

Limite de détection et de quantification	
Concentration Min	0,009 mg de N-NO ₃ /l
Moyenne	0,0096 mg de N-NO ₃ /l
Ecart type	0,004
CV%	4,54
LQ	0,04 mg de N-NO ₃ /l

La limite de quantification estimée est égale à 0,04 mg de N-NO₃ mg/l (soit 0,177 mg de NO₃/l).

4-6- Taux de récupération

Tableau 35 : Taux de récupération

Taux de récupération	
C	0,2110
Cf	0,3141
Ca	0,1068
TR%	96,50

Le taux de récupération calculé est de 96,5%, ce dernier est supérieur à 75%. (tableau35)

4-7- Estimation de l'incertitude de mesure

Tableau 36 : Estimation de l'incertitude de mesure

Incertitude de mesure	
Concentration (mg de NO ₃ /l)	0,886
Moyenne	0,918
Ecart type	0,0358
n	20
Racine(n)	4,472
t(student)	2,06
I.M	0,016

L'incertitude de mesure estimée est égale à 0,0165 mg de NO₃/l. (tableau 36)

5- Orthophosphate (PO₄)

5-1- La linéarité

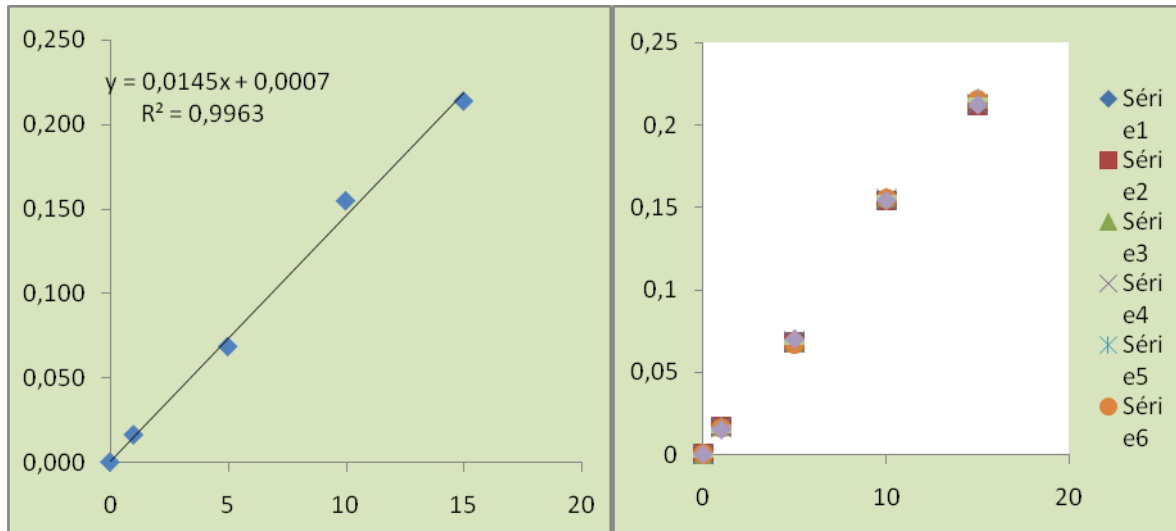


Figure17: Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions. **Figure18 :** Dispersion des points de gamme répétitions.

Tableau 37 : la linéarité

Linéarité	
Equation de la droite	$Y=0,0145x + 0,0007$
R ²	0,9963
Sensibilité	0,0145
Zone quantifiable	[1,24-15]
LL	15 mg de N-NO ₃ /l

Le coefficient de corrélation obtenu (0,9963) est supérieur à celui attendu ($\leq 0,995$).

La limite de linéarité est LL= 15 mg. (tableau 37)

5-2- La répétabilité

Tableau 38 : la répétabilité

Répétabilité(r)			
Concentration (Unité)	2,5	7,5	12,5
Moyenne	2,5241	7,559	12,634
Ecart type	0,0922	0,0978	0,0604
CV%	3,65	1,29	0,48
N (nbre de répétition)	10	10	10
Racine (n)	3,1623	3,1623	3,1623
T (Student)	2,228	2,228	2,228
I.C	[0,215;0,238]	[0,1595;0,1674]	[0,49;0,52]
r	0,2610	0,2768	0,1709

La limite de répétabilité est de : 0,2610 (2.5 mg), 0,2768 (7,5 mg) et 0,1709(12,5 mg), donc la méthode est répétable. (tableau 38)

5-3-La reproductibilité interne

Tableau 39 : La reproductibilité interne

reproductibilité interne			
Concentration (mg PO₄/l)	2,5	7,5	12,5
Moyenne	2,469	7,566	12,607
Ecart type	0,0875	0,0741	0,0745
CV%	3,55	0,98	0,59
n	10	10	10
Racine(n)	3,16	3,16	3,16
t(student)	2,228	2,228	2,228
IC	[0,095;0,109]	[0,1561;0,1649]	[0,4804;0,5040]
R. interne	0,2477	0,2098	0,2108

Les coefficients de variation qui correspondent aux échantillons de concentrations 2,5 et 7,5 et 12,5 mg/l sont inférieurs à 5%. Les limites de reproductibilité interne sont respectivement : 0,2477 ; 0,2098 et 0,2108. Donc la méthode est reproductible. (tableau 39).

5-4- La justesse

Tableau 40 : La justesse

Justesse			
Concentration	2,5	7,5	12,5
Moyenne	2,5241	7,5586	12,6345
Ecart type	0,0922	0,0978	0,0604
Valeur théorique	2,5	7,5	12,5
Valeur mesurée	2,5241	7,5586	12,6345
ER%	0,9655	0,7816	1,0759
Justesse%	99,03	99,22	98,92

Les justesses obtenues sont 99,03% ; 99,22% et 98,92% sont supérieurs à celles attendues (90%≤). (tableau 40)

5-5 La limite de détection et de quantification

La limite de détection est déterminée par la méthode des concentrations décroissantes jusqu'à disparition du signal à la longueur d'onde 540 nm.

Tableau 41 : La limite de quantification

Limite de détection et de quantification	
Concentration Min	0,003 mg
Moyenne	0,0035 mg
Ecart type	0,006
CV%	3,54
LQ	0,06 mg

La limite de quantification estimée est égale à 0,06 mg.

5-6- Estimation de l'incertitude de mesure

Tableau 42 : Estimation de l'incertitude de mesure

Incertitude de mesure	
Concentration (mg de PO₄/l)	7,5
Moyenne	7,562
Ecart type	0,0845
n	20
Racine(n)	4,472
t(student)	2,06
I.M	0,03894

L'incertitude de mesure estimée est égale à 0,0165 mg d'orthophosphate (tableau 42).

III- discussion

La confirmation de la validation des méthodes de dosage des différents paramètres (nitrite, nitrate, et orthophosphate) étudiés par spectrophotomètre UV, et les méthodes de contrôle du pH et de la conductivité électrique par potentiométrie et conductimétrie, s'appuie sur une étude intra laboratoire à travers des caractéristiques quantifiées et vérifiées. Ces caractéristiques ont démontré la performance de la méthode et constituent ainsi la structure d'un dossier de validation de la méthode dans le cadre d'une démarche qualité (NF ISO 5725-p 1, NF ISO 5725 p-2, NF ISO 5725-p 3).

Les méthodes analytiques colorimétriques du dosage de ces paramètres et les méthodes de contrôle du pH et de la conductivité électrique dans l'eau sont performantes, valides et aptes à l'emploi prévu.

Les résultats obtenus indiquent que ces méthodes de dosage du nitrite, nitrate et orthophosphate sont juste, précise et fidèle avec une incertitude de mesure de l'ordre de 0,00297 pour le nitrite, de 0,016 pour le nitrate et de 0,03894 pour l'orthophosphate. Ces résultats de transfert de la validation des méthodes nous permettent de participer aux essais inter laboratoire, relatifs aux paramètres (pH, conductivité électrique, dosage de nitrate, nitrite, et orthophosphate), dirigés par le laboratoire central de l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) de Rabat en 2012 et en 2013. Notre laboratoire a enregistré un pointage très satisfaisant pour paramètres : 95% pour le paramètre du pH, 100% pour celui de la conductivité électrique, 90% pour le dosage des nitrites et des nitrates, et 85% de dosage

orthophosphate (Rapport des résultats des essais inter laboratoire édité et publié par l'ONEP, années 2012 et 2013).

IV - conclusion

Dans ce chapitre nous avons visé la confirmation de la validation des protocoles expérimentaux des méthodes de mesure du pH et de la conductivité électrique, et le dosage des nitrites, nitrates et orthophosphates dans l'eau par colorimétrie. L'acceptation de cette validation est vérifiée sur la base des calculs statistiques à savoir :

- L'étude de la fonction d'étalonnage, la linéarité de courbe d'étalonnage des trois paramètres.
- La limite de quantification et de détection.
- La justesse, la fidélité (répétabilité, fidélité intermédiaire, reproductibilité), et l'incertitude de mesure qui assure la fiabilité des résultats.

Les résultats obtenus indiquent que les méthodes de mesure du pH, de la conductivité électrique, de dosage des nitrites, nitrates et orthophosphate sont justes, précises et fidèles avec une incertitude de mesure bien déterminée.

Ce travail pourrait être complété par la confirmation de validation des critères d'autres paramètres tels que le sulfate, le chlorure, la matière en suspension et l'oxygène dissous.

Chapitre IV :

Evaluation de la qualité des

eaux de surface et

souterraines destinées à

l'irrigation dans la région de

Fès

Chapitre IV : Evaluation de la qualité des eaux de surface et souterraines destinées à l'irrigation dans la région de Fès

I- Introduction

Les eaux souterraines et de surface sont essentiellement les milieux et les ressources les plus menacées par la pollution (O.M.S,1989). D'autre part, cette pollution d'eau engendre de diverses maladies telles que : choléra, typhoïde, hépatites, bilharziose et intoxications chimiques. Les écoulements superficiels sont tributaires des précipitations et présentent une grande variabilité spatiale (Bouaicha R, et al 2010). Les termes métaux lourds et toxication exercent une fascination dépassant de loin la toxicologie médicale. Les centres antipoison (CAP) ont toujours été sollicités sur divers traitements ou diagnostics alternatifs vu leur impact sur l'environnement et sur la santé (M. Glaizal 2015) . En général, les ressources hydriques dont dispose le Maroc sont limitées et soumises à des variations cycliques extrêmes (Alibou J. 2002). De même, la situation qualitative des eaux est loin d'être satisfaisante (Chahlaoui A. 1997). La ville de Fès est parmi les villes du Maroc en pleine expansion urbaine avec la production d'importants volumes d'eaux usées, constituant une menace pour l'environnement (Derwich 2008) . Les rejets domestiques de la ville de Fès dans l'oued Sebou à travers l'oued Fès sont de 20.000 m³/jour, les rejets industriels 2.750.000 équivalent habitants et les rejets agricoles sont de 6294 T/an d'azote et 1499 T/an de phosphates (A.B.H.S 2003).

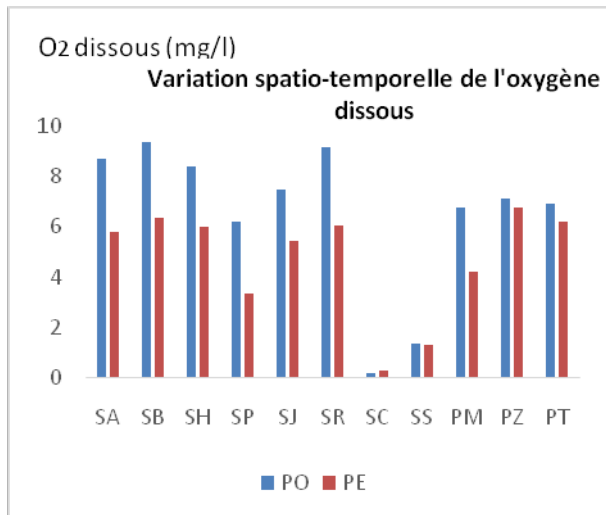
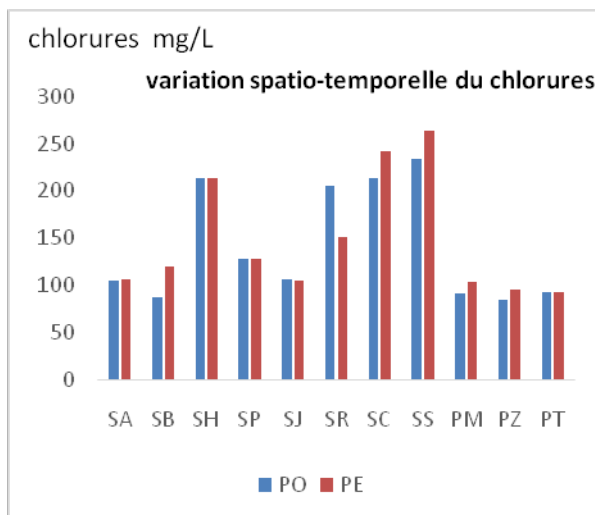
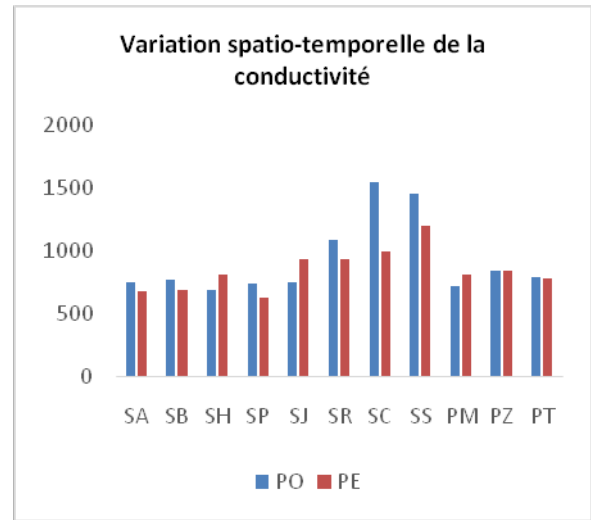
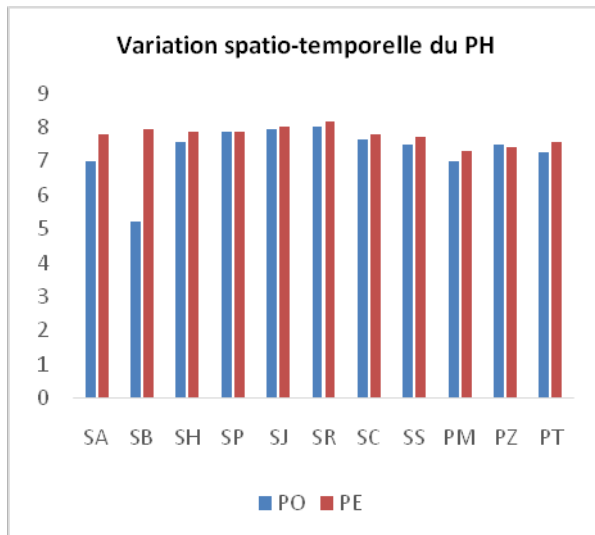
Les caractéristiques des eaux d'Oued Fès et Oued Sebou ont fait l'objet de plusieurs études (BENAABIDATE 2000, AZZAOUI 2002). Mais les études d'impact des eaux destinées à l'irrigation sont rares.

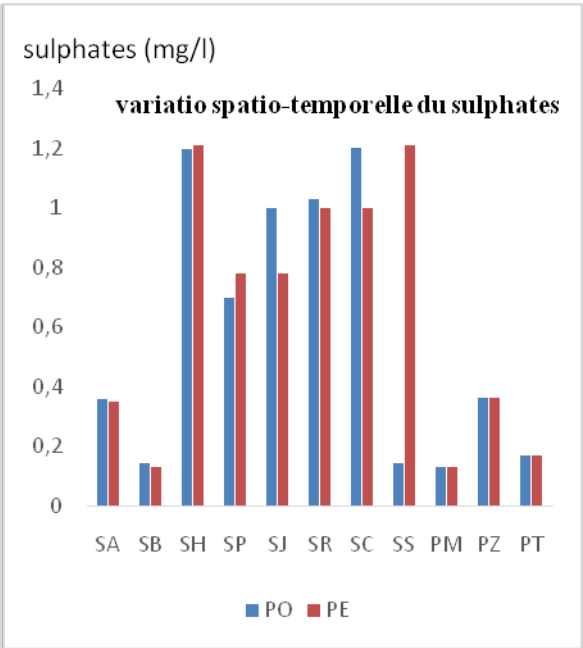
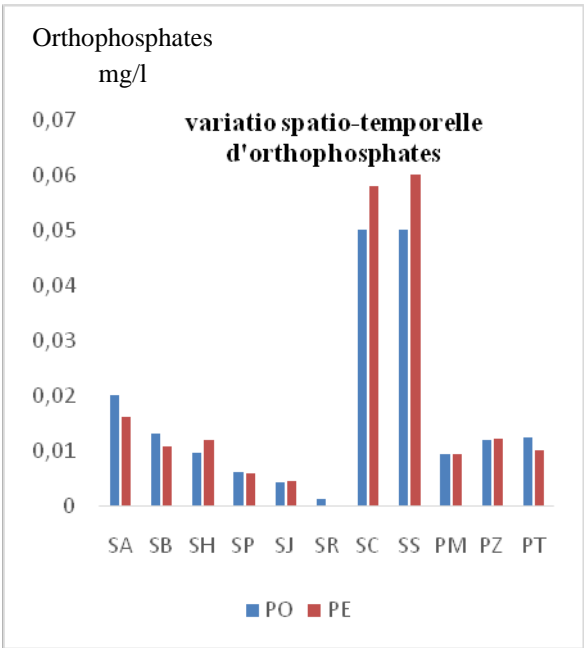
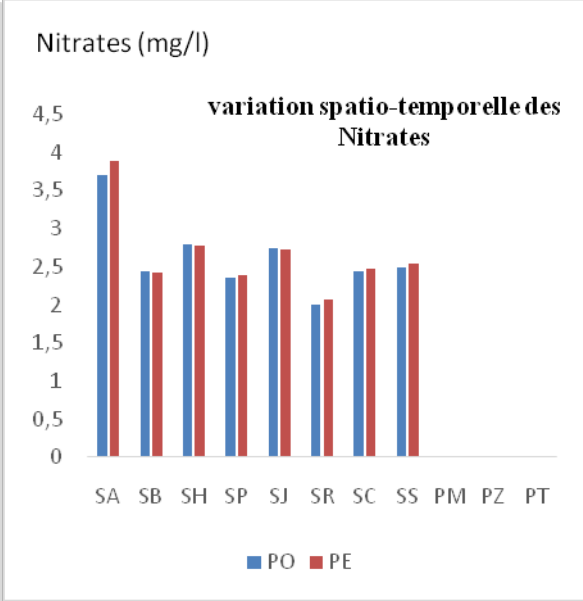
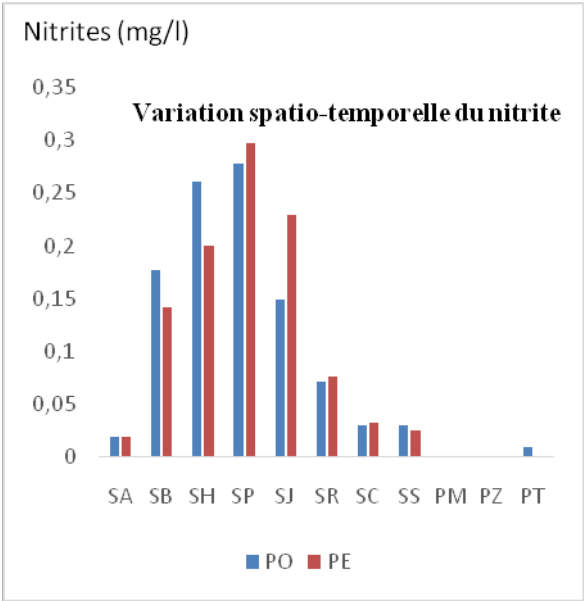
Aussi, l'objectif de notre étude est d'évaluer la qualité et de suivre les indicateurs de pollution des eaux d'irrigation par la détermination des caractéristiques physico-chimiques et les métaux lourds.

Les analyses physico-chimiques sont effectuées au sein de Laboratoire Régional de Diagnostic Epidémiologique et d'Hygiène du Milieu. La détermination des métaux lourds Cr, Cd, Co, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni a été effectuée à l'aide de la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP-AES, Model JOVAN YVAN) au sein de cite d'innovation.

II- Les caractéristiques physico-chimiques des eaux d'irrigations

Les résultats détaillés des caractérisations physico-chimiques des eaux d'irrigation des différents points d'échantillonnages pendant la période de crues et la période d'étiage sont illustrés dans les figures suivantes :





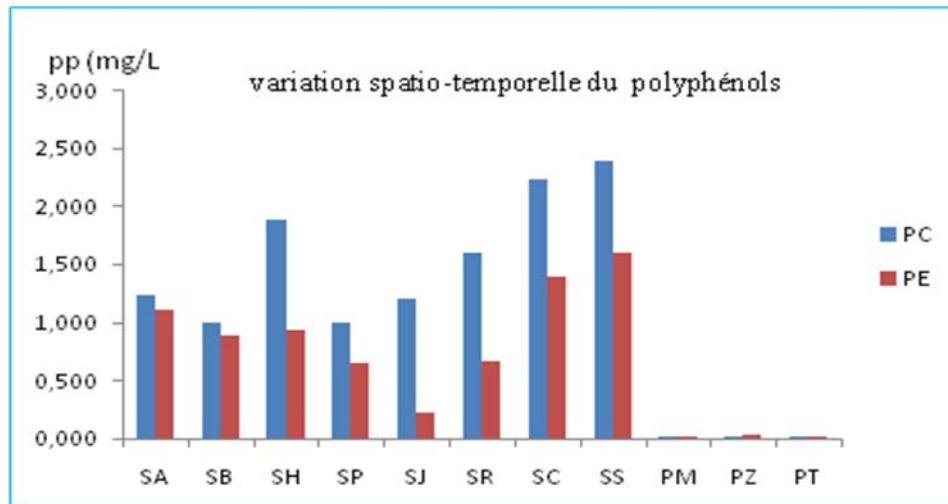
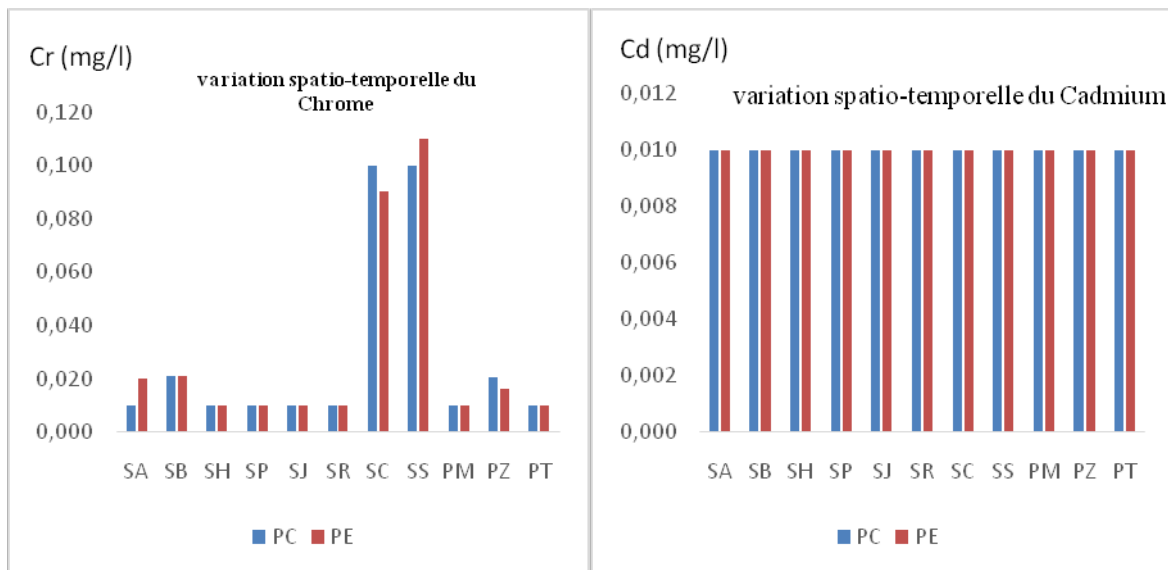


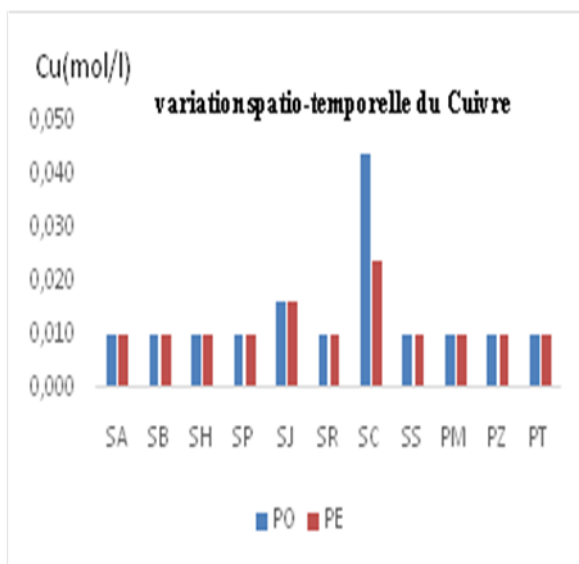
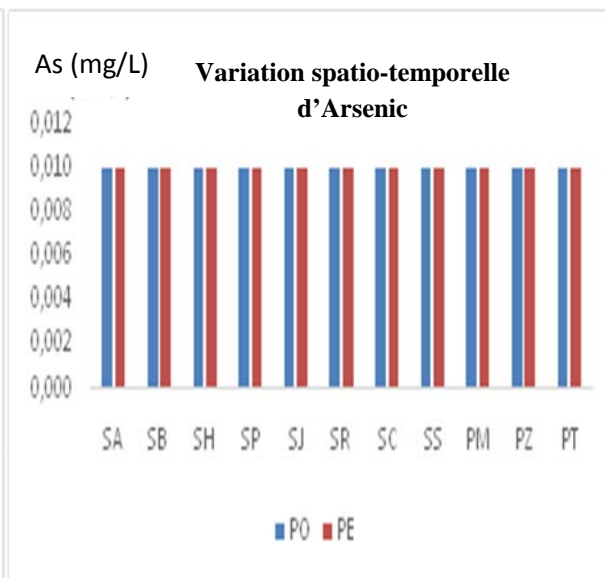
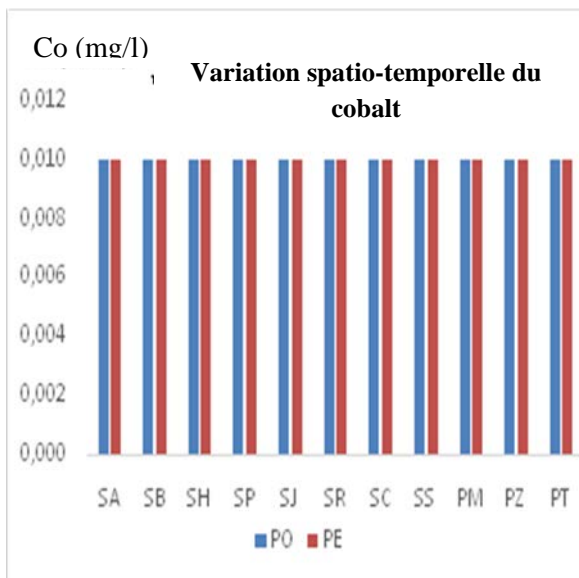
Figure 19 : variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'irrigation en période de crues (PC) et période d'étéage (PE)

pp(mg/L) remplacé par pp(mg/l)

III- Analyses des métaux lourds

Les résultats d'analyses des métaux lourds des eaux d'irrigation des différents points d'échantillonnages pendant la période de crues et la période d'étéage sont illustrés dans les figures suivantes :





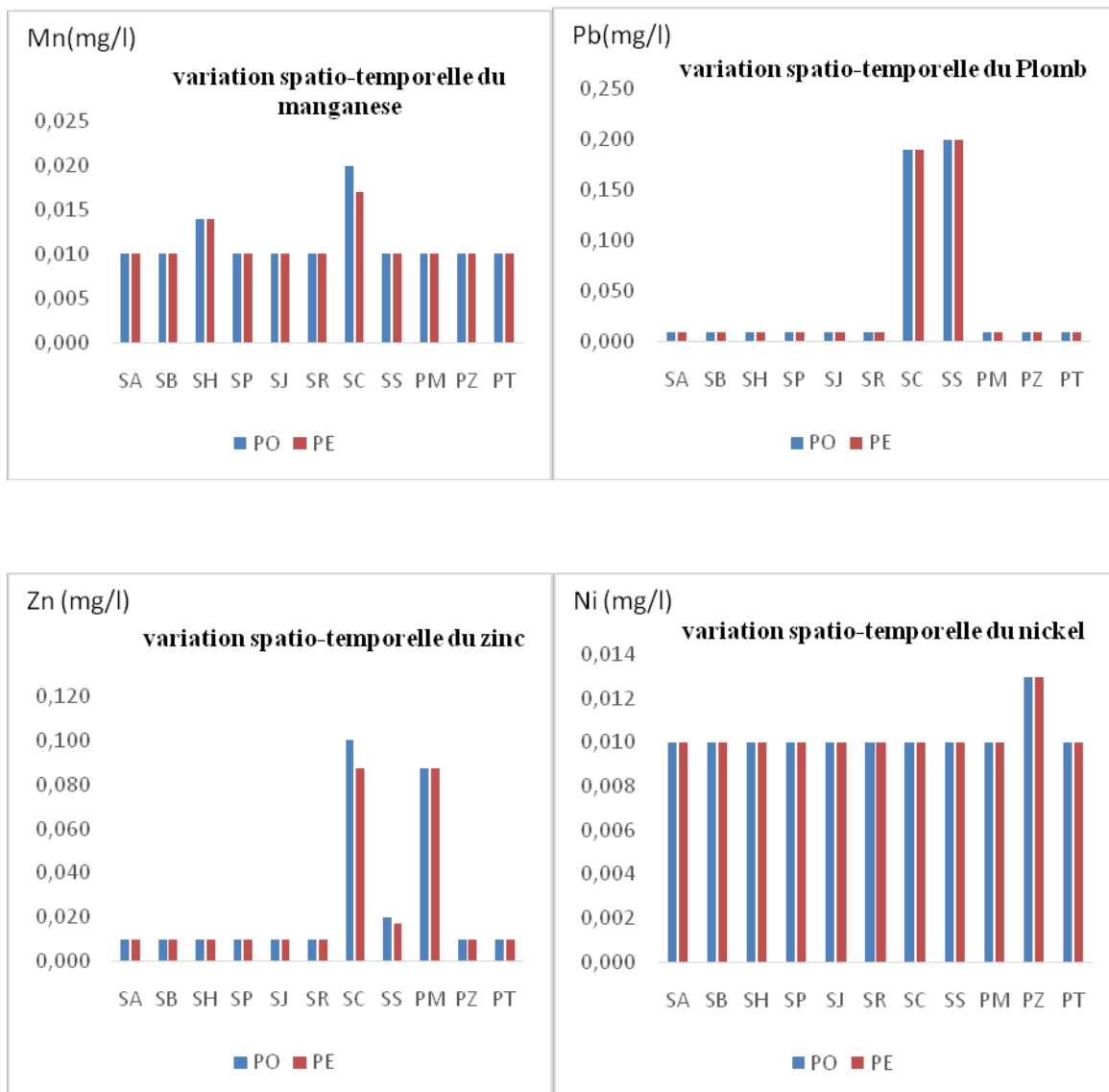


Figure 20 : variation des teneurs en métaux lourds des eaux d'irrigation de PC et PE

IV- discussion

La température, Le pH, et la conductivité électrique : Les variations de la température suivent celles des variations climatiques, chaud en période de crues et plus ou moins froid en période d'été. De même, les valeurs enregistrées de la températures sont légèrement inférieures à 35°C, considérée comme valeur limite indicative pour les eaux d'irrigation dans le bulletin officiel. Les valeurs de pH des eaux d'irrigation en période de crues varient entre 7,3 et 8,16 , et en période d'été varient entre 7,01 et 7,96 (figure 19). Donc le profil du pH montre que les eaux sont neutres, il répond aux normes du bulletin officiel (6,5 -8,4).ces résultats sont comparables a celle de Lalami (2011). La plupart des échantillons des eaux

étudiées appartiennent à la classe de qualité moyenne. Le pH joue un rôle important dans toutes les réactions biologiques et physico-chimiques.

Les données enregistrées de la conductivité électrique augmentent aux stations de Oued Sebou en SS et SC vers 1579 $\mu\text{s/cm}$. Mais les valeurs de la conductivité des eaux des nappes restent inférieures à celles trouvées par Derwich. Ces faibles valeurs de la conductivité indiquent que ces eaux sont très faiblement minéralisées. Et selon la classification Marocaine des eaux de surfaces, les valeurs trouvées de la conductivité électrique ($<2700 \mu\text{s/cm}$) classent ces eaux de bonne à moyenne qualité.

Oxygène dissous : La teneur en oxygène déterminée pour les deux saisons considérées se situe entre 0,2 mg/l et 9,2 mg/l pour tous les échantillons des eaux analysées au cours de cette étude. Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées lors de période de crues. L'augmentation de ces teneurs pourrait être attribuée à un ensemble de facteurs; entre autres la diminution de la température de l'eau (Makhoukh 2011). Les valeurs obtenues en station SS et SC sont les plus faibles, elles sont très pauvres en oxygène dissous. Ce dernier est nécessaire pour le métabolisme des organes aérobies et le maintien de la vie aquatique, en particulier aux organismes assurant l'autoépuration des rivières.

Paramètres de contamination inorganique : Les résultats obtenus indiquent, pour les deux saisons considérées, de faibles quantités en chlore ($<350 \text{ mg/l}$). Ces teneurs restent supérieures à celle trouvée par Derwich. La présence des chlorures pourrait être à l'origine des fluctuations de la nature géologique régionale.

Les teneurs en nitrites enregistrées sont très faibles ne dépassent pas 0,3 mg/l et surtout en station pauvres en oxygène SS et SC. Ces résultats sont comparables à celle de Derwich. Inversement les concentrations des nitrates sont plus élevées que celles des nitrites (comprises entre 0 mg/l dans les eaux de souterrains et 3,89 mg/l dans les eaux de surfaces, qui sont dues principalement à l'application des engrais chimiques et collectivités urbaines et industrielles (Wickham H. 2000, BEN MOUSSA 2013).

Les eaux analysées sont moins chargées en sulfates et présentent des teneurs inférieures à 250 mg/l. Généralement, on admet qu'une teneur inférieure à 250 mg/l de sulfates n'est pas caractéristique d'une pollution selon les normes Marocain. La présence des sulfates dans les eaux est liée au terrain traversé, et la décomposition des composés soufrés sous l'influence des bactéries en milieu anaérobies, produit de l'hydrogène sulfaté qui cause d'importantes nuisances (odeurs, toxicité). (Gouaidia 2008, Khamar 2002)

Les teneurs en orthophosphates varient entre 0.01 mg/l et 0.06 mg/l, répondent aux directives Marocaines concernant la classification des eaux de surfaces (<0,2mg/l)., elles restent inférieures à celles enregistrées par Lalami . Les valeurs les plus élevées sont observées dans les stations SC et SS de oued Sebou, ce qui montre la contribution de l'ancienne médina dans la charge des eaux d'irrigation en orthophosphates.

Les polyphénols : Les polyphénols constituent une composante très importante des margines. Leurs teneurs sont de l'ordre de 2.4 mg/L dans les stations SS et SC, ces teneurs sont plus élevées dans la période de crue qui est connue par les rejets liquides des margines, ces valeurs sont faibles dans la période sèche. Mais en générale les teneurs en polyphénols restent inférieure aux normes national (3mg/L). Cette diminution est due aux grands volumes des courants d'eau qui a un influence sur la dilution des polyphénols dans les différentes stations, ce qui explique l'écart de concentrations.

Les teneurs des polyphénols dans les eaux des puits sont faibles à celles des concentrations enregistrées des eaux de surface parce que ces puits ont situés loin de toute source de pollution.

Métaux lourds :Des nombreux métaux lourds peuvent êtres détecté au niveau des eaux d'irrigation, mais dans cette études, on se limite à la détermination de dix éléments à savoir : Cr, Co, Cd, As, Cu, Fe, Mn, pb, Zn, Ni (figure 20).

D'après les résultats trouvés, on observe que les teneurs en Chrome dans ces échantillons d'eau prélevés au niveau des stations SS et SC dépassent 0.1(Unité); la valeur fixée par le bulletin officiel (B.O), ils sont comparables avec Foudeil. « Les valeurs élevées du Cr enregistrées dans SS et SC situées après l'ancienne médina sont dues aux rejets des eaux usées de la ville et des effluents industriels, surtout des rejets des tanneries déversés directement dans l'Oued Sebou ».

Mais ces résultats restent inférieurs à ceux trouver par Drewch, cette diminution des teneures en Chrome peut être liée au développement des technique de récupération dans les tanneries et la fermeture de quelque usines.

Les teneurs en Pb obtenues pour l'ensemble des stations d'eau sont inférieures à 5 mg/l, valeur maximale autorisée pour une utilisation à long terme des eaux d'irrigation (B.O). Mais il ya une augmentation des concentrations en Pb dans les stations SS et SC qui demande d'agir à moyenne terme. Les concentrations en Zn sont d'une manière générale inférieure à 2 mg/l pour la majorité des échantillons étudiés au cours de ce travail et sont donc conformes aux normes exigées pour une utilisation en agriculture. Celles de l'arsenic As, manganèse Mn, cobalt Co, et Nickel Ni répondent dans la plupart des cas aux valeurs autorisées par les

normes Marocain. La même chose pour le Cd qui ne dépasse pas la valeur maximale 0,01 mg/l de norme Marocain. Les teneurs en fer et en cuivre connaissent une variation spéciale et temporelle bien déterminée. Mais ces teneurs sont très faibles et inférieures aux normes Marocain (B.O). la valeur limite en Cu est de 0,2 mg/l, et de 5 mg/l en Fe.

Les différents résultats obtenus pour les métaux lourds permettent de remarquer que les teneurs en ces éléments métalliques sont importantes sur quelques sites de prélèvement et surtout le Chrome dans oued Sebou qui rend ces eaux inadmissibles de destiner à l'irrigation. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par d'autres études ultérieures sur Sebou, permet de mettre en évidence l'évolution au court du temps de la contamination en métaux lourds. D'autre part, la comparaison des teneurs en métaux étudiés du Sebou avec d'autres oueds marocains permet de donner une idée sur l'état de pollution en éléments traces du Sebou par rapport à d'autres oueds. Par ailleurs, ces résultats confirment, les résultats des études antérieures témoignant d'une pollution métallique (Azzaoui *et al.* 2002, Khamar 2002, Koukal 2004, Amri *et al.* 2007, Derwich *et al.* 2008 et Bouchouata *et al.* 2011).

L'analyse des résultats suggère qu'une partie importante de ces métaux lourds peut provenir des intrants utilisés (engrais chimiques, insecticides ou fongicides). Une certaine partie de ces métaux peut provenir de rejets et de la décharge de la ville de Fès.

Ces métaux lourds détectés peuvent être accumulés dans les aliments agricoles (Weiping Chen, 2013, AMRI, 2007). Ces aliments sont consommés par l'homme et les bétails, l'absorption excessive de ces métaux peut avoir des conséquences sur la santé, on note des maladies transmissibles par l'eau : typhoïdes, hépatite virale, le cancer, anémie, problèmes respiratoires (Fatima Zohra Bouthir, (2006), Koumolou,Patrick, (2013)) .

V- Analyse statistique des données obtenus par L'ACP :

L'analyse statistique des résultats obtenus des eaux d'irrigation, a été effectuée par analyse en composantes principales (ACP) selon la procédure publiée par plusieurs auteurs (El Blidi *et al.* 2006, El Morhit *et al.* 2008). L'interprétation de l'analyse se fera selon l'ordre des informations données par le logiciel XLSTAT 2015 (Foucart 1982).

Dans l'objectif de mettre en évidence les corrélations existantes entre les différentes variables à travers leurs structurations et leurs orientations en déterminant celles qui sont fortement corrélées entre elles et celles qui s'apposent de dégager les principaux facteurs responsables de la qualité des eaux de la zone étudiée, un traitement statistique ACP (analyse en composantes principales) a été appliqué (Benzecri, 1980 ; Foucart, 1982 ; Farnham et al,

2002 ; Jolliffe, 2002 ; Kirs, 1991) à l'ensemble des traceurs physico-chimiques et métalliques durant deux périodes différentes de l'année (période de crue et période d'étiage) cette méthode est largement utilisée pour interpréter les domaines hydrochimiques (Benasser 1997, El Morhit et al 2008, Bodoukha et al 2012), par la réalisation de la matrice des données (Tableau 43).

1- Résultats

L'analyse effectuée est une ACP centrée réduite, qui a été réalisée sur une matrice des données formée par les vingt deux prélèvements dans onze stations à l'occasion des deux périodes (crue et étiage), au cours duquel dix huit variables physico-chimiques et métalliques (Cr, Cd, Ca, As, Cu, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni, pH, conductivité électrique, oxygène dissous, nitrite, nitrate, Chlorure, Sulfate, orthophosphate) ont été mesurées, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 43, ainsi que la corrélation entre les différents paramètres est rassemblée dans la matrice de corrélation (tableau 44) :

Tableau 43 : La matrice des données d'analyse des eaux d'irrigation

	Cr	Cd	Co	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	pH	CE	O2	NO2	NO3	Cl	SO4	PO4
1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	7,8	764	8,64	0,019	3,89	106,5	0,348	0,016
2	0,021	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	7,94	689	9,4	0,182	2,43	88,75	0,13	0,012
																		8
3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,283	0,014	0,010	0,010	0,010	7,88	744	8,38	0,261	2,78	213	1,21	0,009
																		4
4	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,119	0,010	0,010	0,010	0,010	7,88	752	6,4	0,273	2,4	128,6	0,78	0,005
																		9
5	0,010	0,010	0,010	0,010	0,016	0,084	0,010	0,010	0,010	0,010	8	756	7,44	0,14	2,73	106,5	0,78	0,004
																		4
6	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	8,16	1078	9,16	0,077	2,08	205,9	1	0
7	0,090	0,100	0,010	0,010	0,024	0,155	0,017	0,19	0,087	0,010	7,78	1579	0,33	0,033	2,48	213	1	0,502
8	0,110	0,100	0,010	0,010	0,010	0,034	0,010	0,200	0,017	0,010	7,7	1458	1,33	0,025	2,55	234,3	1,21	0,492
9	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,087	0,010	7,3	730	6,8	0	0	92,3	0,13	0,009
																		4
10	0,016	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,013	7,42	842	7,12	0	0	84,6	0,36	0,012
																		2
11	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	7,56	790	6,92	0	0	93,4	0,17	0,01
12	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	7,01	760	8,7	0,019	3,7	105,0	0,356	0,02
														6		1		
13	0,021	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	5,2	771	9,4	0,178	2,45	88,2	0,14	0,013
14	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,26	0,014	0,010	0,010	0,010	7,58	690	8,4	0,261	2,8	213,2	1,198	0,009

																			5
15	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,2	0,010	0,010	0,010	0,010	7,88	740	6,2	0,278	2,36	129	0,7	0,006	
																			1
16	0,010	0,010	0,010	0,010	0,016	0,084	0,010	0,010	0,010	0,010	7,96	752	7,5	0,15	2,75	106,4	1	0,004	
																			2
17	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	8	1088	9,2	0,072	2,01	206,0	1,03	0,001	
																1			2
18	0,100	0,120	0,010	0,010	0,044	0,1	0,02	0,19	0,1	0,010	7,63	1550	0,2	0,03	2,44	212,8	1,2	0,502	
																9			
19	0,100	0,100	0,010	0,010	0,010	0,084	0,010	0,200	0,02	0,010	7,5	1458	1,4	0,03	2,5	234,1	0,14	0,501	
20	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,087	0,010	7,01	728	6,78	0	0	92,5	0,13	0,009	
																			4
21	0,021	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,013	7,5	842	7,15	0,001	0,001	84,5	0,36	0,011	
																			23
																			99
22	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	7,25	792	6,92	0,01	0,012	93	0,168	0,012	
																			3

Tableau 44 : la matrice de corrélation entre les différents paramètres

Variables	Cr	Cd	Co	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	pH	CE	O2	NO2	NO3	Cl	SO4	PO4
Cr	1																	
Cd	0,985	1																
Co																		
As																		
Cu	0,543	0,646			1													
Fe	0,081	0,137			0,174	1												
Mn	0,508	0,608			0,843	0,521	1											
Pb	0,991	0,993			0,557	0,130	0,537	1										
Zn	0,420	0,502			0,627	0,003	0,592	0,453	1									
Ni	-	-			-	-	-	-	-	1								
	0,090	0,148			0,114	0,224	0,136	0,149	0,158									
pH	0,036	0,085			0,116	0,282	0,117	0,085	-	-	1							
									0,081	0,044								
CE	0,921	0,937			0,578	0,029	0,537	0,936	0,429	-	0,159	1						
										0,089								
O2	-	-			-	-	-	-	-	0,066	-	-	1					
	0,914	0,939			0,608	0,179	0,552	0,936	0,564		0,133	0,850						
NO2	-	-			-	0,704	0,052	-	-	-	0,114	-	0,307	1				
	0,297	0,296			0,140			0,297	0,377	0,290		0,373						
NO3	0,195	0,212			0,168	0,388	0,220	0,214	-	-	0,158	0,166	-	0,457	1			

								0,234	0,488			0,020				
Cl	0,630	0,657	0,309	0,503	0,530	0,667	0,145	-	0,352	0,728	-	0,131	0,420	1		
								0,318				0,521				
SO4	0,269	0,322	0,408	0,607	0,544	0,298	0,024	-	0,499	0,385	-	0,387	0,465	0,720	1	
								0,192				0,254				
PO4	0,990	0,995	0,580	0,132	0,562	0,999	0,472	-	0,075	0,935	-	-	0,215	0,655	0,291	1
								0,144				0,938	0,304			

Les caractéristiques statistiques des données d'analyses des différents paramètres étudiées (la moyenne, l'écart type, le maximum et le minimum) sont illustrées dans le tableau 45 :

Tableau 45 : Caractéristiques statistiques des données analysées

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Cr	0,010	0,110	0,028	0,035
Cd	0,010	0,120	0,027	0,038
Co	0,010	0,010	0,010	0,000
As	0,010	0,010	0,010	0,000
Cu	0,010	0,044	0,013	0,008
Fe	0,010	0,283	0,069	0,086
Mn	0,010	0,020	0,011	0,003
Pb	0,010	0,200	0,044	0,073
Zn	0,010	0,100	0,025	0,032
Ni	0,010	0,013	0,010	0,001
pH	5,200	8,160	7,543	0,611
CE	689,000	1579,000	925,136	301,284
O2	0,200	9,400	6,535	2,940
NO2	0,000	0,278	0,093	0,103
NO3	0,000	3,890	1,926	1,278
Cl	84,500	234,300	142,348	58,909
SO4	0,130	1,210	0,615	0,430
PO4	0,000	0,502	0,098	0,193

Les numéros des prélèvements effectués dans les onze stations durant les deux saisons de l'année (crue et étiage), ainsi que les codes utilisés pour les différents paramètres de l'analyse en composantes principales sont enregistrés dans les tableaux 46 et 47 :

Tableau 46: Numéros de prélèvements réalisés dans les 11 stations pendant les 2 saisons de l'année (crue et étiage).

Numéros de prélèvements		
Stations	Crue	Etiage
Trik Ain chkaf	1	12
Ben Souda	2	13
Souk el had	3	14
palais Royal	4	15
JnanTbib	5	16
Oued Sidi Hrasem	6	17
Oued Sbou 1	7	18
Oued Sbou 2	8	19
Puits Route Imouzzer	9	20
Puits Zouagha	10	21
Puits JnanTbib	11	22

Tableau 47 : Codes utilisés pour les paramètres physico-chimiques et métallique

Code	Variables
Cr	Chrome
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
As	Arsenic
Cu	Cuivre
Fe	Fer
Mn	Manganèse
Pb	Plomb
Zn	Zinc
Ni	Nickel
pH	Potentiel d'Hydrogène
CE	Conductivité électrique
O2	Oxygène dissous
NO2	Nitrites
NO3	Nitrates
Cl	Chlorures
SO4	Sulfates
PO4	Orthophosphates

Le traitement statistique a été poussé jusqu'à trois facteurs. A ce stade de 76,9% de la variance ont été exprimé, ainsi que Valeurs propres de l'analyse en composantes principales Les résultats sont consignés dans le tableau 48 et la figure 21 :

Tableau 48 : pourcentage de variance exprimée

	F1	F2	F3
Valeur propre	7,764	3,154	1,397
Variabilité (%)	48,527	19,714	8,729
% cumulé	48,527	68,240	76,969

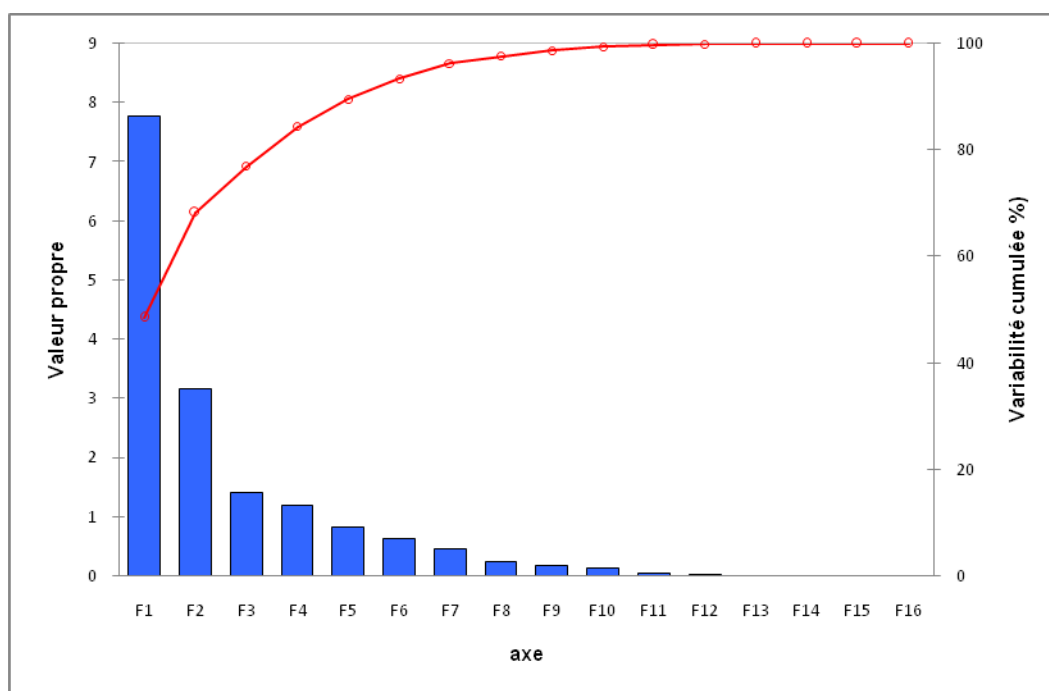


Figure 21 : Valeurs propres de l'analyse en composantes principales

Le degré de contribution de 18 variables physico-chimiques et métalliques dans l'inertie des axes factoriels F_1 , F_2 et F_3 est regroupés dans le tableau 49 :

Tableau 49 : pourcentage de contribution des 18 variables dans la constitution des axes

	F1	F2	F3
Cr	11,168	1,277	3,875
Cd	12,200	0,794	1,058
Co	0,000	0,000	0,000
As	0,000	0,000	0,000
Cu	6,688	0,003	20,490
Fe	1,010	19,548	4,067
Mn	6,918	1,693	23,004
Pb	11,742	0,848	3,234
Zn	3,884	3,828	26,238
Ni	0,548	5,375	0,360
pH	0,459	5,393	0,636
CE	11,129	0,920	3,081
O2	10,714	1,615	0,020
NO2	0,511	22,857	0,283
NO3	0,927	13,705	6,451
Cl	7,166	5,956	4,490
SO4	3,087	15,268	0,328
PO4	11,848	0,919	2,387

Le cercle de corrélation sur le plan factoriel $F_1 \times F_2$ (figure 22) fournit 68,24% des renseignements. L'axe factoriel F_1 horizontal (48,53%) permet de constater que certaines variables ne participent pas remarquablement dans la construction de cet axe, pour le plan factoriel $F_2 \times F_3$ (figure 23) fournit 57,26% des renseignements seulement, ces résultats sont enregistrés comme suit :

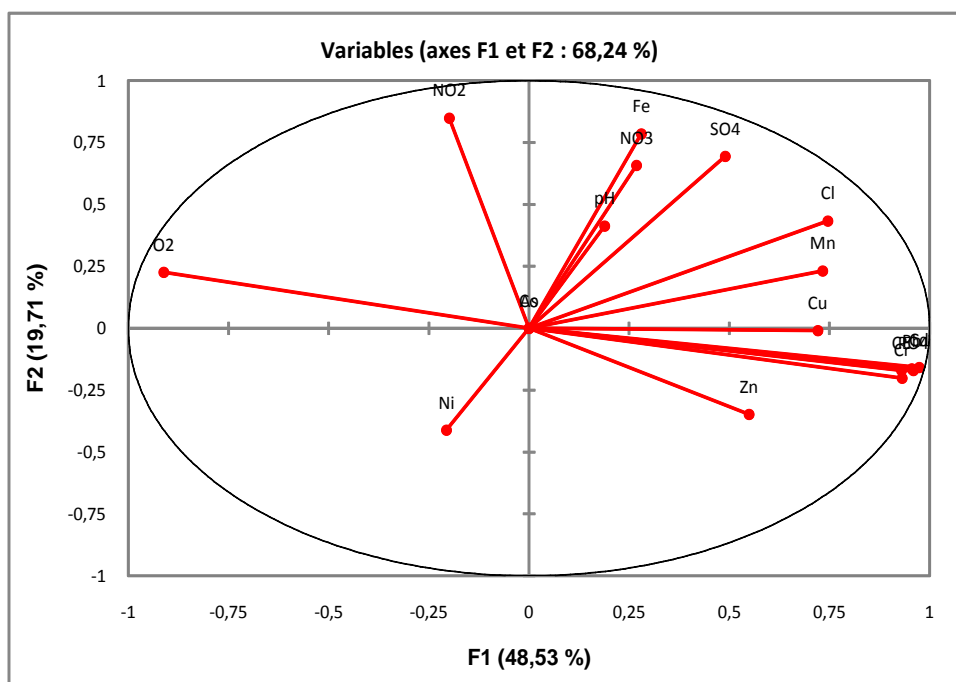


Figure 22 : Cercle de corrélation des paramètres physicochimiques sur le plan factoriel $F_1 \times F_2$

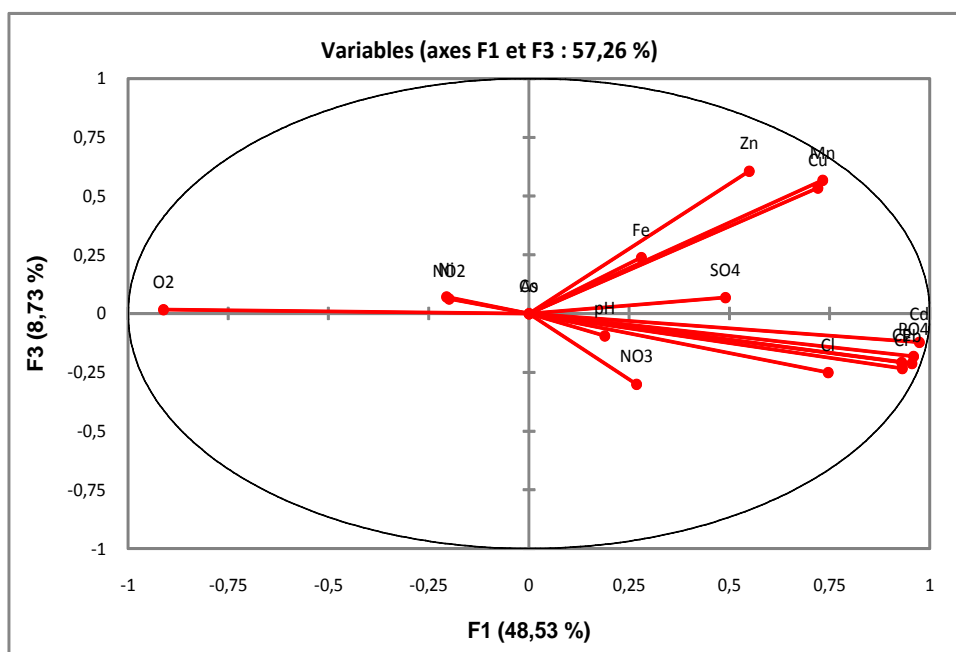


Figure 23 : Cercle de corrélation des paramètres physicochimiques sur le plan factoriel $F_1 \times F_3$

Analyse des cartes factorielles $F_1 \times F_2$ et $F_1 \times F_3$, montrent que les représentations graphiques de la distribution des nuages des relevés dans le plan factoriel $F_1 \times F_2$ (**figure 24**) soulignent l'individualisation de trois relevés. En outre, l'analyse de la carte font $F_1 \times F_3$ (**figure25**), montre la présence d'un seul relevé :

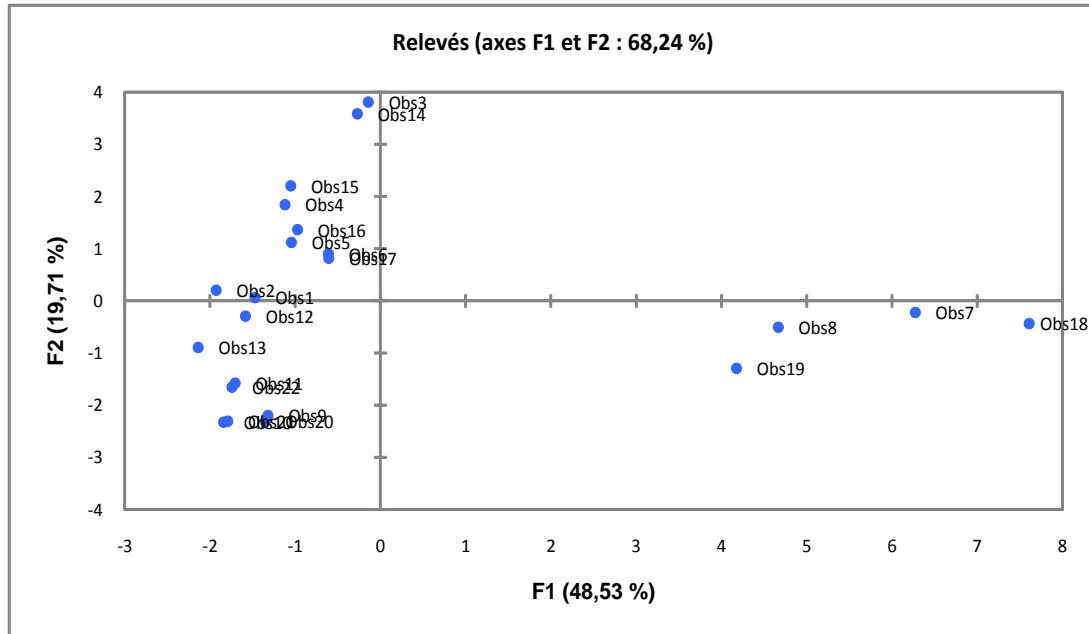


Figure 24: Carte factorielle des distributions des relevés sur le plan sur le plan factoriel $F_1 \times F_2$.

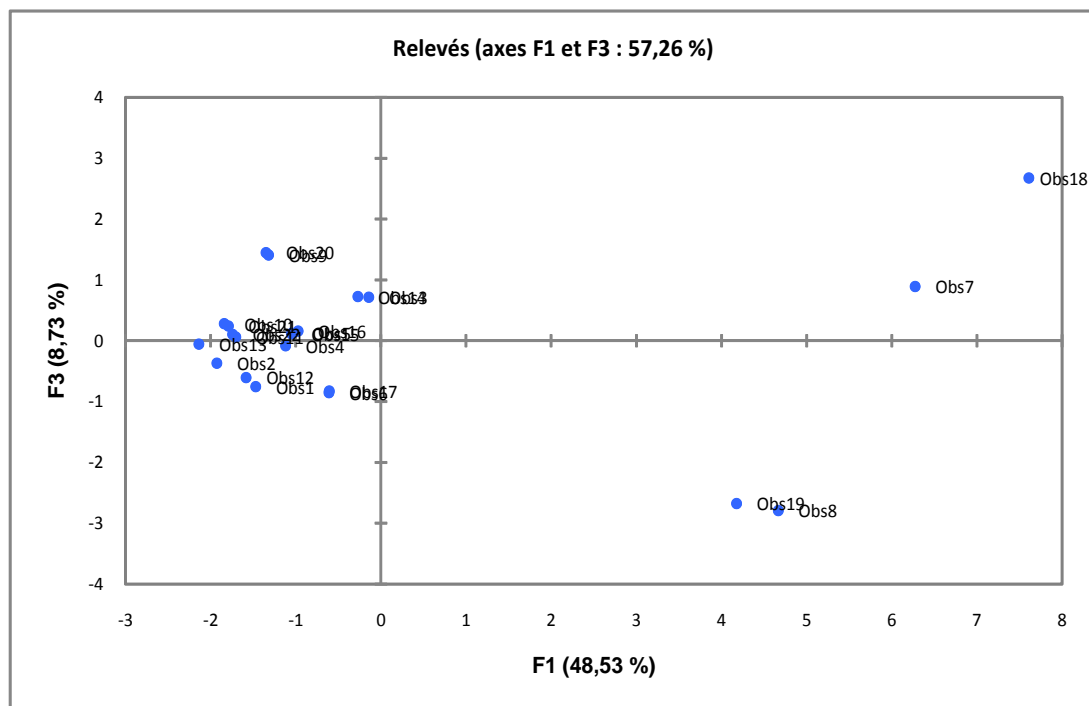


Figure 25 : Carte factorielle des distributions des relevés sur le plan factoriel $F_1 \times F_3$.

2- Discussion

L'étude des variables et des individus, Le traitement statistique a été poussé jusqu'à trois facteurs. A ce stade des valeurs de 76,9% de la variance ont été exprimés. Les résultats sont consignés dans le tableau 46 et la figure 17. Ainsi la signification physico-chimique et métallique des axes factoriels sont nécessaires.

Signification des axes factoriels de l'ACP, Le degré de contribution de 18 variables physico-chimiques et métalliques dans l'inertie des axes factoriels F_1 , F_2 et F_3 sont regroupés dans le tableau 49. Composantes F_1 , F_2 et F_3 .

Le plan factoriel $F_1 \times F_2$ (figure 18) fournit 68,24% des renseignements. L'axe factoriel F_1 horizontal (48,53%) permet de constater que certaines variables ne participent pas remarquablement dans la construction de cet axe, et par conséquent ne doivent pas prendre beaucoup de place dans l'interprétation de cette composante. On note les nitrates, nitrites, fer, sulfates, pH, nickel. D'autres au contraire, sont très proches du cercle de corrélation et participent d'une manière importante dans la construction de l'axe factoriel F_1 . Ainsi, sur le pôle positif de cet axe, on distingue deux indicateurs de pollution ; le premier indicateur regroupe les éléments traces métalliques suivants : Cadmium, Chrome, Cuivre, Manganèse et le Plomb. Ces traceurs caractérisent un gradient de pollution métallique. Le deuxième indicateur, regroupe les paramètres physico-chimiques suivants : conductivité électrique, chlore et orthophosphates. Ces éléments identifient un gradient de minéralisation des eaux du biotope étudié, le pôle négatif de l'axe F_1 est surtout dominé par l'oxygène dissous.

L'axe factoriel F_2 vertical, qui représente 19,75% de l'inertie totale est surtout dominé par les éléments nutritifs tels les composés azotés (nitrates, et nitrites), et les éléments sulfatés (sulfates). Ces éléments nutritifs sont fortement et positivement corrélés à la composante F_2 , cette dernière définit un gradient de pollution organique.

Par ailleurs, selon le tableau 49 et la figure 19, trois éléments traces métalliques participent activement dans la construction de la composante F_3 à savoir : Zn, Mn, Cu. Cette composante correspond donc à un gradient de pollution métallique.

Analyse des cartes factorielles $F_1 \times F_2$ et $F_1 \times F_3$: Les représentations graphiques de la distribution des nuages des relevés dans le plan factoriel $F_1 \times F_2$ (figure 20) soulignent l'individualisation de trois relevés.

- Le premier groupement à droite (7 ; 8 ; 18 ; 19) lié au pôle positif de l'axe factoriel F_1 , ce groupement caractérise les prélèvements qui ont été effectués au niveau des deux stations : station Oued Sebou 1 (SC) et stations Oued Sebou 2 (SS), pendant deux

périodes différentes de l'année (crue et étiage). En se référant au cercle de corrélation des paramètres physico-chimiques et métalliques sur le plan F1x F2 (figure 22), on conclut que les stations citées précédemment sont caractérisées par une charge métallique suivie d'une minéralisation des eaux. Ceux-ci pourraient être expliqués par les activités anthropiques : le déversement direct des eaux usées domestiques et industrielles dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable.

- Le 2^{ème} groupement à gauche (1 ; 2 ; 12) lié à l'axe F1, de son côté négatif, ce groupe est caractérisé les prélèvements qui ont été réalisés au niveau des sites Trik Ain chkaf (SA) et Bensouda (SB). En se basant sur le cercle de corrélation (figure 23), on déduit que ces stations sont caractérisées par des teneurs élevées en oxygène dissous (O₂).
- Le 3^{ème} groupement (3 ; 14) en relation avec le pôle positif de l'axe factoriel F2, ce groupe identifie les prélèvements qui ont été réalisés au niveau de la station Souk El Had, durant la saison de crue et la saison sèche de l'année. Une superposition de la carte factorielle F1 x F2 (figure 22) sur le cercle de corrélation F1 x F2 (figure 23) permet de déduire que le site Souk El Had est fortement chargé en éléments nutritifs, à savoir les composés azotés (nitrates et nitrites) et en éléments sulfatés qui sont dû essentiellement aux activités anthropiques (rejets des eaux usées, usage des engrais...).

En outre, l'analyse de la carte factorielle F1 x F3 (figure 24), montre la présence d'un seul relevé (relevé n° 18) lié à l'axe F3 de son pôle positif. Il est à signaler que ce relevé a été effectué au niveau du site oued Sebou durant la période d'étiage. Ce site est caractérisé donc par des teneurs importantes en Cu, Zn, Mn et qui pourraient être impliquées soit par le lissage des terrains traversés, soit suite aux activités anthropiques (rejets des eaux usées, activités agricoles et industrielles).

IV. Conclusion

Cette étude a porté sur l'évaluation de la qualité des eaux de surfaces et souterraines destinées à l'irrigation par la détermination des paramètres physico-chimiques et la contamination métallique dans le but d'évaluer les impacts sur l'environnement et les risques sanitaires.

Les résultats obtenus indiquent que la qualité de ces eaux d'irrigation est classées de moyenne à mauvaise qualité. En effet, ces eaux et surtout les stations Sc et Ss se caractérisent par une contamination en métaux lourds en particulier le Chrome qui dépasse la valeur maximale autorisée par les Normes Marocaines. La comparaison du niveau de contamination dans le temps entre notre étude et des données des autres auteurs menées sur ces eaux montre

une diminution des teneurs de certains éléments. La source de ces éléments traces pourrait provenir de la décharge de la ville de Fès.

La protection de ces eaux contre les contaminations diverses est nécessaire et impérative pour que ces eaux servent encore en agriculture sans risque de contamination.

Une étude d'accumulation des ces métaux dans la matrice humaine et les aliments est nécessaire pour déterminer le niveau de risque sanitaire.

L'Analyse en composantes principales nous montre l'existence de trois groupements de relevés :

- ✚ Le groupe de la minéralisation et de la charge métallique exprimée dans l'eau des stations Oued Sebou1 (SS) et Oued Sebou 2 (SC).
- ✚ Le groupe des eaux riches en oxygène, soit les stations Trik Ain-Chkaf et Bensouda.
- ✚ Le groupe à dominance des éléments nutritifs (nitrites, nitrates, sulfates) correspondant à la station Souk El-Had.

Les cercles de corrélations sur les plans factoriels $F_1 \times F_2$ et $F_1 \times F_3$, montrent que parmi les dix huit variables étudiées, seules quatorze participent dans la constitution des axes factoriels. Les quatre variables qui restent à savoir pH; Ni ; Co et As, n'ont pas une contribution importante dans la détermination de la typologie du biotope étudié.

L'analyse multivariée par le biais de l'analyse en composant principales, nous permet de dégager l'influence primordiale des activités anthropiques et saisonnières.

Chapitre V :

Etude de l'accumulation

de quelques métaux lourds

dans la matrice végétale et la

matrice humaine (le sang)

Chapitre V : Etude de l'accumulation de quelques métaux lourds dans la matrice végétale et la matrice humaine (le sang)

L'absorption des métaux lourds et les éléments toxiques par les plantes et leur accumulation dans le sang humain est un phénomène naturel. Elles peuvent les absorber à des quantités plus élevées, ces concentrations élevées peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé.

L'exposition des végétaux aux éléments traces a une double origine, par voie aérienne, les éléments traces sont présent ou déposés à la surface des organes (feuilles, tiges), ces éléments peuvent aussi être absorbés par les racines dans le sol, ou dissoudre les eaux d'irrigation (Mench 2004). Les végétaux choisis pour cette étude sont représentatifs selon les caractéristiques des zones les plus contaminées par les métaux lourds (les zones irriguées par oued sebou SC, et SS qui représentent les milieux les plus contaminées d'après une évaluation de la qualité des eaux d'irrigations chapitre II). Alors les végétaux choisis pour cette étude sont la tomate, la laitue et le persil.

Ces éléments traces présents dans la matrice végétale peuvent se transférer directement à la matrice humaine par consommation. L'exposition à ces éléments à des doses même faibles peut avoir des séquences dangereuses sur la santé.

En plus des aliments, il y a d'autres sources de pénétration de ces éléments dans le corps humain, comme la tabac (anjudar 2010).

Dans cette étude on est intéressé par l'analyse des trois éléments les plus disponibles et les plus toxiques le Chrome, Cadmium, et le Plomb dans le sang total de la population d'étude.

I- Résultats

L'analyse par l'ICP des différents végétaux récoltés dans les différentes zones choisies a montré que les éléments étudiés se trouvent à des concentrations différentes selon la disponibilité du métal et la nature des végétaux.

Leur transfert à la matrice humaine montre que le chrome et le cadmium sont très accumulateurs dans l'organe humain. Mais le plomb un peu moins.

1- Au niveau des végétaux

Les résultats des analyses des échantillons récoltés des deux zones choisies sont rassemblés dans les tableaux 48 et 49 :

Pour la zone SC :

Tableau 50 : les concentrations des métaux analysés dans la zone SC

La zone SC (mg /kg)					
	Chrome	Plomb	Cadmium	Cobalt	Arsenic
Tomate	0.02	0.1	0.02	1.08	0.1
Laitue	0.06	0.55	0.2	0.44	0.1
Racine de persil	0.3	0.12	0.1	0.39	0.1
Tige de persil	0.2	0.1	0.1	0.56	0.1
Feuille de persil	0.03	0.41	0.2	0.2	0.00
Fer	Cuivre	Manganèse	Zinc	Nickel	
1.2	1.4	0.1	0.3	0.9	
1.8	2	0.2	0.1	0.7	
3.9	2.3	0.5	0.1	0.8	
5.3	2.3	0.6	0.3	0.9	
0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	

Pour la zone SS :

Tableau 51 : les concentrations des métaux analysés dans la zone SS

La zone SS (mg/kg)					
	Chrome	Plomb	Cadmium	cobalt	Arsenic
Tomate	0.02	0.1	0.02	0.2	0.2
Laitue	0.02	0.2	0.2	0.1	0.00
Racine de persil	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Tige de persil	0.2	0.1	0.3	0.1	0.00
Feuille de persil	0.02	0.1	0.1	0.1	0.00

Fer	Cuivre	Manganèse	Zinc	Nickel
0.2	0.00	0.1	0.3	0.00
0.2	0.00	0.2	0.3	0.00
0.1	0.00	0.1	0.4	0.00
0.2	0.00	0.2	0.3	0.00
0.1	0.00	0.1	0.5	0.00

a- Le chrome

Les résultats d'analyse du chrome dans les différentes phrases (racine, feuille, tige) et dans quelques aliments, montre que le persil est le plus accumulateur du chrome. Les concentrations les plus élevées sont observées au niveau des racines et tiges chez le persil, les concentrations enregistrées diffèrent selon les zones SC et SS, les teneurs en chrome dans la zone SC est plus élevées que les teneurs dans la zone SS. Les teneurs oscillent entre 0.3 mg/kg, 0.2 mg/kg, et 0.03 mg/kg respectivement dans les racines, les tiges, et les feuilles dans la zone SC. Dans la zone SS, les teneurs mesurées sont de 0.2 mg/kg, 0.2 mg/kg et de 0.02mg/kg dans les racines, les tiges et les feuilles respectivement.

Pour la laitue la concentration enregistrée est de 0,06 mg /kg dans la zone SC et de 0,02 mg/kg dans la zone SS. Chez la tomate, la valeur de teneur en chrome est la même dans les deux zones ne dépasse pas 0,02 mg/kg, cette dernière apparaît comme la moins contaminée par ce métal.

b- Cadmium

L'analyse du cadmium dans les différentes plantes et aliments montre que la teneur en Cd ne dépasse pas la valeur limite recommandée, sauf chez les racines de persil dans la zone SS, où la concentration est plus élevée. Chez les tomates, dans la zone SC et la zone SS la teneur en Cd enregistrée est de 0.02 mg/kg pour les deux zones.

Pour la laitue, on a trouvé la même valeur dans les deux zones SC et SS, la teneur en Cd est de 0.2 mg/kg. Les concentrations de Cd dans les différents phases de persil (racines, tiges, feuilles) oscillent autour de la valeur limite. Dans la zone SC, les teneurs varient entre 0.1 mg/kg, 0.3 mg/kg, 0.2 mg/kg dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement. Dans la zone SS les concentrations enregistrées sont de 0.1 mg/kg, 0.3 mg/kg, et 0.2 mg/kg, dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement.

c- Le plomb

Les résultats obtenus montrent que le plomb s'accumule plus dans les racines et les légumes feuilles (laitue et les feuilles de persil). Chez la laitue, la teneur en Pb trouvée dans la zone SC est de 0.55 mg/kg qui dépasse la norme recommandée, et de 0.2 mg/kg dans la zone SS.

Chez les tomates, la teneur en Pb enregistrée est de 0.1 mg/kg dans les deux zones SC et SS, cette représente la valeur limite recommandé.

Chez le persil, les feuilles et les racines sont les plus accumulatrices du plomb, les valeurs enregistrées dans la zone SC varient entre 0.12 mg/kg, 0.1 mg/kg, et 0.41 mg/kg, dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement, pour la zone SS la valeur obtenue dans les différentes phases est de 0.1 mg/kg.

d- Arsenic

Les teneurs en arsenic chez les différentes plantes restent inférieures à la valeur limite recommandée. Chez les tomates, l'arsenic est absent dans les deux zones SC et SS, chez le persil, les teneurs oscillent de 0.1 mg/kg dans les différentes phases, les racines, les tiges, et les feuilles dans la zone SC, mais dans la zone SS l'arsenic apparaît plus accumulé dans les racines, la valeur enregistrée est de 0.2 mg/kg. Chez la laitue, les concentrations trouvées sont très faible de 0.1 mg/kg dans la zone SC, il est absent dans la zone SS.

e- cobalt

Les résultats d'analyse du cobalt montrent que ce métal est plus accumulé dans les tiges, et les feuilles, les concentrations du cobalt sont élevées dans la zone SC ; chez le persil, les teneurs sont de 1.08 mg/kg, 0.44 mg/kg, et 0.39 mg/kg, dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement. Pour la zone SS, les teneurs enregistrées sont faibles de 0.1 mg/kg. Chez la laitue, la valeur mesurée est de 0.56 mg/kg dans la zone SC, et de 0.1 mg/kg dans la zone SS. Chez la tomate, la concentration enregistrée est de 0.2 mg/kg dans la zone SC, et de 0.1 mg/kg dans la zone SS. On constate qu'il y a des teneurs du cobalt qui dépassent la valeur limite recommandée qui est de 0.1 mg/kg.(who 2007).

f- fer

L'analyse de fer montre que les valeurs obtenues sont très faible, et très loin du teneur nécessaire pour qu'un aliment le contient. Chez le persil, les teneurs oscillent entre 0.2 mg/kg, 1.8 mg/kg, et de 3.9 mg/kg, dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement dans la zone SC. Pour la zone SS, les concentrations enregistrées ne dépassent 0.2 mg/kg. Chez la tomate, les concentrations observées sont de 5.3 mg/kg dans la zone SC et de 0.2

mg/kg dans la zone SS. Chez la tomate, l'accumulation de fer est plus faibles dans les deux zones SC et SS.

g- Cuivre

Comme pour le fer, l'accumulation de cuivre est très faible dans les différentes plantes étudiées. Dans la zone SC, et chez le persil, les teneurs de cuivre sont de 1.4 mg/kg, 2mg/kg , et de 2.3 mg/kg dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement. Chez la laitue, la valeur mesurée est la même que la valeur enregistrée dans les feuilles de persil qui est de 2.3 mg/kg .

Ce métal est absent dans les différentes plantes étudiées dans la zone SS.

h- zinc

Comme le fer et le cuivre, les teneurs en zinc sont très faibles ne dépassant pas 0.5 mg/kg dans les deux zones d'étude SC et SS. Ces valeurs sont très petites que la valeur limite recommandée qui est de 60 mg/kg dans les différentes phases des plantes.

i- Manganèse

Les résultats obtenus montrent que les différentes plantes étudiées sont pauvres en manganèse, les teneurs enregistrées sont inférieures à 0.6 mg /kg ce qui représente une valeur très faible qui répond au besoin des plantes en ce métal.

j- nickel

L'analyse de nickel montre que le persil et la laitue sont les plus accumulatrice de ce métal. Dans la zone SC, chez le persil, les concentrations mesurées sont de 0.9 mg/kg, 0.7 mg/kg, et 0.8 mg/kg dans les racines, les tiges, et les feuilles respectivement. Pour la laitue la valeur enregistrée est de 0.9 mg/kg. Chez les tomates, la valeur mesurée est de 0.1 mg/kg. Ces valeurs trouvées sont inférieures à la valeur limite recommandée qui est de 1.5 mg / kg.

Dans la zone SS, le nickel est absent dans les différentes plantes étudiées.

2- Au niveau de l'organe humain

Les résultats d'analyses obtenues pour la population d'étudiée se présentent comme suit :

➤ Pour les femmes

Les concentrations trouvées pour cinq femmes de la zone d'étude sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 52 : les concentrations de quelques métaux lourds dans le sang de femmes

Code	Chrome µg/L	Cadmium µg/L	Plomb mg/L
F1	4,28	15,30	< 0.01
F2	4,27	15,31	< 0.01
F3	4,24	15,28	< 0.01
F4	4,14	15,28	< 0.01
F5	4,29	15,30	< 0.01

➤ Pour les hommes non fumeurs

Les concentrations trouvées pour cinq hommes non fumeurs de la population de la zone d'étude sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 53 : les concentrations de quelques métaux lourds dans le sang des 5 hommes non fumeurs

Code	Chrome µg/L	Cadmium µg/L	Plomb mg/L
H1	4,27	15,32	< 0.01
H2	4,11	15,30	< 0.01
H3	4,29	15,30	< 0.01
H4	4,31	15,29	< 0.01
H5	4,44	15,28	< 0.01

➤ Pour les hommes fumeurs

Les concentrations trouvées pour cinq hommes fumeurs de la population de la zone d'étude sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 54 : les concentrations de quelques métaux lourds dans le sang collecté des hommes fumeurs

Code	Chrome µg/L	Cadmium µg/L	Plomb mg/L
C1	4,28	15,71	< 0.01
C2	4,26	15,71	< 0.01
C3	4,29	15,72	< 0.01
C4	4,29	15,73	< 0.01
C5	4,20	15,71	< 0.01

a- chrome

L'analyse du chrome dans le sang total des populations d'étude (les femmes, les hommes non fumeurs, et les hommes fumeurs) montre que ce métal est très accumulé dans l'organe humain, les concentrations trouvées sont très élevées dépassant la valeur maximum fixée par l'organisation mondiale de la santé qui est de 2 µg/l.

Chez les femmes, les teneurs du chrome oscillent entre 0.0428 mg/L, 4.27 µg/L, 4.24 µg/L, 4.14 µg/L, et 4.29 µg/L pour les cinq femmes. Chez les hommes non fumeurs, les concentrations mesurées sont proches des valeurs enregistrées pour les femmes de la même zone d'étude, ils varient entre 4.27 µg/L, 4.11 µg/L, 4.29 µg/L, 4.31 µg/L, et 4.44 µg/L pour les cinq hommes non fumeurs. Chez les hommes fumeurs, les valeurs enregistrées sont plus ou moins les mêmes valeurs trouvées chez les hommes non fumeurs, elles varient entre 4.20 µg/L et de 4.29 µg/L.

b- Cadmium

Les résultats d'analyse de cadmium dans le sang total des populations étudiées montre que les hommes fumeurs sont les plus accumulateurs de ce métal. Les valeurs enregistrées sont très élevées pour toute la population de la zone d'études. Chez les femmes, les valeurs mesurées varient entre 15.30 µg/L, 15.31 µg/L, 15.28 µg/L, 15.28 µg/L, et 15.30 µg/L pour cinq les femmes de la population. Chez les hommes non fumeurs, les concentrations mesurées sont varient entre 15.28 µg/L et de 15.32 µg/L, pour les cinq hommes d'étude. Chez les hommes fumeurs, les teneurs de cadmium sont plus élevées que les valeurs trouvées pour les hommes non fumeurs, elles oscillent entre 15.71 µg/L, et de 15.73 µg/L pour les cinq hommes de la population.

Ces concentrations trouvées de cadmium dans le sang total de la population de la zone étudiée restent plus élevées que la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé qui est de 0.5 µg/L, et qui peut atteindre 5 µg/l chez certains fumeurs.

c- Plomb

L'analyse du plomb montre que les concentrations mesurées sont inférieures à 0.01 mg/L chez les femmes, les hommes non fumeurs et les hommes fumeurs de la population de la zone d'étude. La valeur 0.01 mg/L représente la valeur maximum recommandée par l'organisation mondiale de la santé.

II- discussion

L'accumulation des métaux lourds et les éléments toxiques par les plantes et les aliments d'origine végétale varie d'une espèce à une autre. Cette accumulation diffère aussi d'un organe ou d'une phase à l'autre au sein d'une même plante. Les formes chimiques des métaux lourds et leur présence dans les eaux d'irrigation conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux ainsi que leur mobilité, l'exposition des végétaux à l'accumulation des métaux lourds a une autre origine : par voie aérienne, les métaux lourds sont présents ou déposés à la surface des organes (feuilles, tiges) et ils pénètrent dans l'estomac.

Les résultats d'analyse des métaux lourds dans les aliments d'origine végétale tels que les tomates, la laitue et les différentes phases du persil (racines, tiges et les feuilles) ont dépassé les valeurs maximales fixées par l'organisation mondiale de la santé (Le chrome, le cadmium, le cobalt et le plomb sont les éléments les plus accumulés dans les échantillons d'étude).

L'analyse du chrome dans les tomates, la laitue et les différents organes du persil montre que le teneur de ce métal dépasse la limite admissible recommandée, les racines du persil apparaissent les plus contaminées par le chrome. Par contre, les tomates sont les moins contaminées. Ces résultats restent inférieurs à ceux trouvés par Khamar (2002) qui a montré que la laitue et les racines sont les plus accumulatrices de ce métal, mais avec des teneurs plus grandes que nos résultats dépassant 1mg/kg. Les travaux de Kassaoui et all (2009) ont montré que la concentration élevée en chrome bio-accumulé chez les tomates peut être expliquée par l'existence d'une forte teneur en chrome dans les boues et le sol, c'est la même observation par Bouchouata et all 2012. L'accumulation du chrome par les plantes en quantités élevées à été signalée par plusieurs auteurs au niveau international (Braman 1999, Shivas 1980).

Comme pour le chrome, les teneurs de cadmium dépassent la valeur limite admissible chez la laitue et les différentes phases du persil ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Bouchouata (2012) et Hassouni (2009) qui ont observé un transport du Cadmium vers les parties aériennes chez la laitue, sa biodisponibilité et sa mobilité sont liées à sa solubilité et sa forme géochimique. Chaoui et Ferjani (2005) ont montré qu'il a l'action du cadmium sur les parois cellulaires.

Le plomb est plus accumulateur dans les racines et les légumes feuilletés (la laitue et les feuilles de persil). Khamar (2002) a observé que les teneurs du plomb sont inférieures à la limite admissible à l'exception des racines et la laitue. La présence du plomb dans les plantes réduit la photosynthèse, l'absorption de l'eau, la concentration des phosphates et la croissance des plantes (Chaoui et Ferjani 2005).

Le cobalt est trouvé plus accumulateur dans les tiges et les feuilles, la même observation faite par Khamar (2002) qui a montré que la laitue et la menthe sont les plus accumulatrices de ce métal avec des teneurs plus élevées qui sont d'environ 0.58 et 0.26 mg/kg. L'accumulation du cobalt diminue avec l'augmentation du pH du milieu.

Les différentes plantes étudiées ont des concentrations faibles en arsenic, mais les valeurs trouvées sont proches de la valeur admissible, il est nécessaire d'effectuer un contrôle journalier de ce métal, par contre Khamar (2002) a observé que l'arsenic est absent dans la laitue, mais les racines sont les plus accumulatrices.

Les résultats d'analyse de fer, de cuivre, le zinc et manganèse montrent que les plantes étudiées ont un grand manque de ces métaux, les teneurs mesurées sont très faibles. Les auteurs (Bouchouata et al 2012, Khamar 2002, Kassaoui et al 2009, Mench 2004) ont trouvé des valeurs plus élevées de ces métaux. La présence des éléments peut influencer l'accumulation d'autres éléments, la concentration peut augmenter avec l'accroissement d'autres éléments dans le milieu.

La présence de nickel est faible dans les différentes plantes étudiées, parfois il est absent. Les travaux de Bouchouata et al (2012) ont montré que le nickel a enregistré des concentrations parfois importantes sans toutefois dépasser la valeur admissible. La présence de ce métal à des teneurs élevées inhibe à la fois la photosynthèse et la transpiration chez les plantes (Clijsters et Van 1985).

L'utilisation ou la consommation des plantes en grandes quantités selon les habitudes de la population, même si les teneurs sont au-dessous de la limite maximale admissible, peut poser un problème toxicologique sur le long terme, car l'organisme ne dispose pas de mécanisme adéquat d'élimination de ces métaux (Islam et al 2007). Pour cette raison, nous avons essayé de suivre la présence de quelques métaux (Cr, Cd et Pb) dans le sang total de la population étudiée qui consomme directement les plantes des zones SS et SC.

En effet, les résultats obtenus ont montré que le sang de la population étudiée est plus accumulateur du chrome et du cadmium avec des valeurs enregistrées importantes. Mais pour le plomb, les concentrations mesurées sont inférieures à la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé. Le chrome apparaît plus accumulateur dans le sang, les valeurs trouvées sont presque les mêmes pour les femmes, les hommes non-fumeurs et les hommes fumeurs. Le niveau moyen du chrome sanguin de la population étudiée est plus grand que les données de la littérature (Dr.Paul Van 2010). La toxicité du chrome chez l'homme est habituellement causée par des ingestions accidentelles de composés hexavalents

du chrome qui peuvent causer des dommages du tractus digestif, du foie, des reins et du système nerveux.

Comme le chrome la présence de cadmium dans le sang de la population d'étude est importante. Les valeurs trouvées sont plus élevées que la valeur limite, surtout pour les hommes fumeurs. Les travaux de El Mamouni Hassna (Centre Anti Poison et de Pharmacovigilance du Maroc, 2014) ont montré que les concentrations du cadmium chez les hommes sont plus élevées que celles des femmes. Le cadmium présent dans le compartiment sanguin est principalement intra érythrocytaire lié à l'hémoglobine (Nordberg 1971) et il pourrait jouer un rôle dans la survenue d'hypertension artérielle (Jie. L et all, 1999 ; Bartolin R. et all, 1985). Une exposition prolongée de l'organisme développe des troubles rénaux, des maladies obstructives respiratoires et osseuses (Kabata-Pendias 2007).

Le plomb est le moins accumulateur dans le sang total de la population étudiée qui est inférieur à la valeur limite admissible chez les femmes, les hommes non fumeurs et les hommes fumeurs. La même observation a été faite par El Mamouni (2014). Une exposition de brève durée à des concentrations élevées peut causer un goût métallique, des douleurs abdominales, des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma et même entraîner le décès (Winneke 1997). Les effets d'une exposition prolongée à doses faibles sont moins perceptibles, mais plus dommageables pour la santé : anémie (Garnier R 2000), déficience de la fonction mentale et problèmes neurologiques chez les jeunes enfants (Fraser C, 2006). La plombémie varie avec le sexe, l'âge, le lieu d'habitation, et la consommation de tabac et d'alcool (Awad L, 1981).

III. Conclusion

A la lumière des résultats d'analyse des différentes plantes étudiées, on confirme que l'accumulation d'un métal dépend de la nature du végétal, de l'organe considéré et aussi de la qualité des eaux d'irrigation des zones d'étude qui constitue l'une des sources d'entrée de ces métaux. Les plantes étudiées accumulent certains métaux lourds à des concentrations supérieures à la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé tels que le chrome, le cadmium, le cobalt et le plomb ; mais ces plantes sont pauvres en d'autres métaux tels que le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse le nickel et l'arsenic. Ces éléments traces présents dans la matrice végétale peuvent être transférés directement à la matrice humaine par consommation. Le chrome, le cadmium et le plomb sont des poisons cumulatifs et sont considérés comme exceptionnellement toxiques. L'analyse de ces métaux dans le sang total

de la population d'étude montre que le chrome et le cadmium sont présents d'une façon importante. Pour le plomb, la concentration est inférieure à la valeur limite admissible.

Le suivi minutieux de l'évolution de ces métaux et la recherche de solutions de préservation à la source s'avère d'une grande nécessité pour protéger cet écosystème et s'inscrire dans l'esprit de la charte de l'environnement et du développement durable du Maroc qui offre des opportunités d'appui à un développement durable et responsable.

Chapitre VI :
Etude du rendement
d'élimination des
métaux lourds par
disques biologiques

Chapitre VI : Etude du rendement d'élimination des métaux lourds par disques biologiques

Les procédés d'épuration des eaux par disques biologiques sont basés sur l'élimination de la macropollution : les matières en suspension et la pollution organique carbonée, azotée et phosphorée. Vue l'accumulation des métaux lourds dans la phase résiduelle, la matière organique et la matière en suspension, alors cette partie de thèse s'inscrit dans la nécessité d'accroître nos connaissances sur l'étude de rendement d'élimination des métaux lourds par disque biologique.

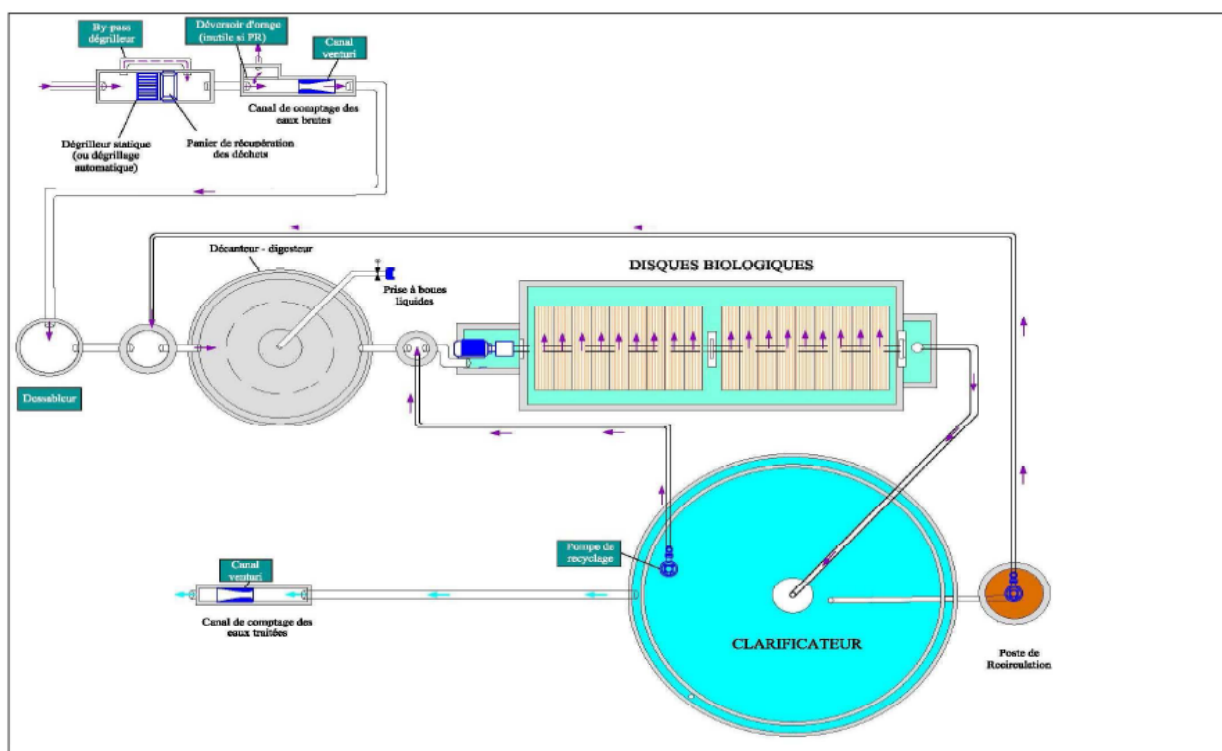
I- étude d'efficacité d'élimination de la macropollution

1- description du mode du fonctionnement du biodisque

Les disques biologiques sont une technique utilisée surtout pour l'épuration des eaux de surface et des eaux usées saisonnières qui sont caractérisées par de faibles charges de pollution, ils sont fixés sur des axes de rotation horizontaux et tournent lentement (quelques tours par minute) pour que la biomasse bactérienne fixée sur la surface soit alternativement mouillée par les eaux usées et aérée par l'air ambiant.

➤ Schéma synoptique

a- vue de dessus



t

Schéma 1 : schéma synoptique de biodisque vue de dessus

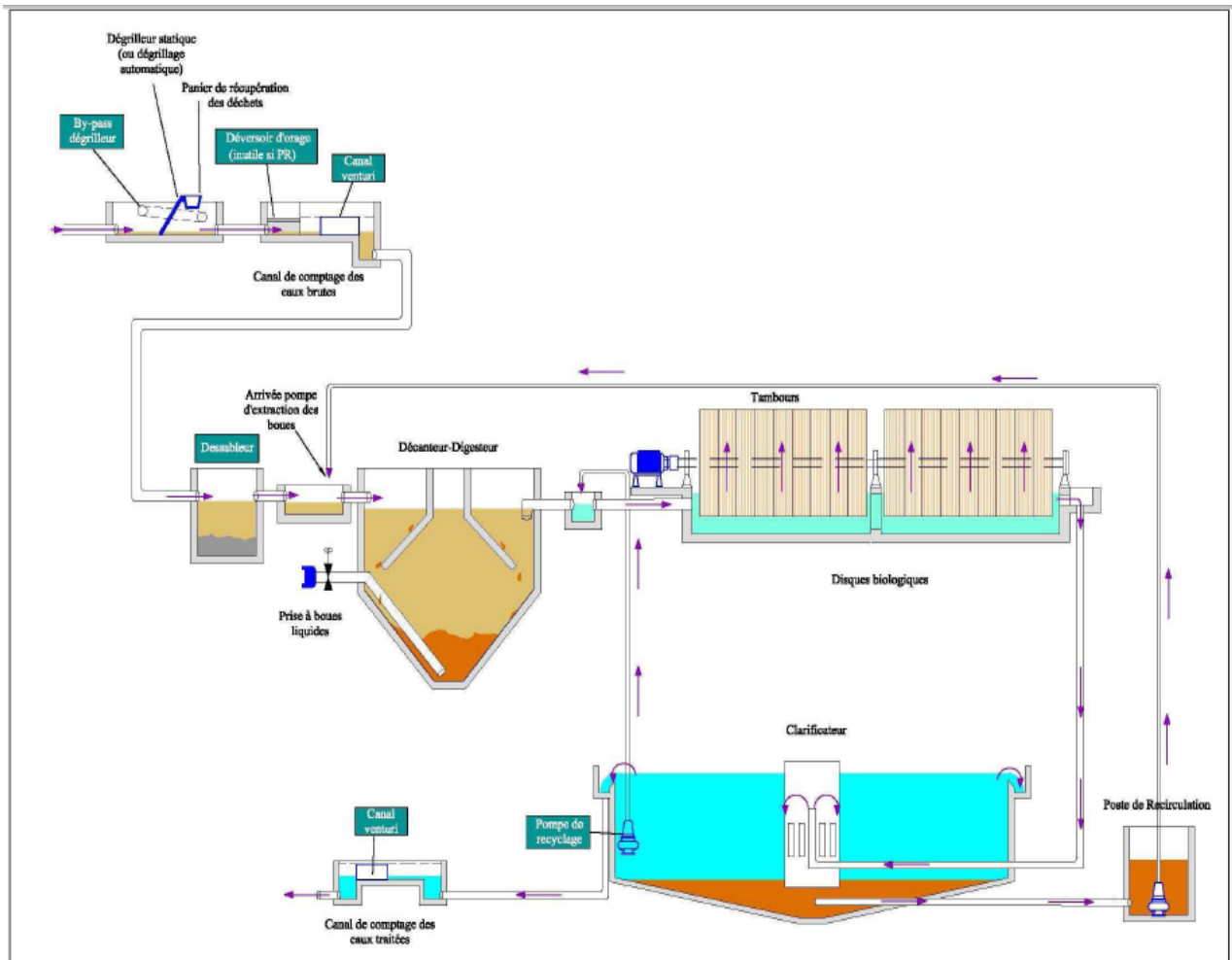


Schéma 2 : schéma synoptique de biodisque vue en coupe

➤ Conception

Les disques biologiques sont une filière de traitement biologique aérobie à biomasse fixée. Ils contiennent plusieurs phases (schéma 1 et 2), on note :

a- Prétraitement

1- Dégrillage : Habituellement, il est constitué d'une grille statique associée à un canal de by-pass. Le dégrillage peut être aménagé avec un système mécanique auquel on adjoint un compacteur ; cela limite les contraintes d'exploitation, réduit les nuisances et préserve la propreté.

2- Dessablage – Canal de mesures – Déversoir d'orage

3- Décanteur – Digesteur : Piège une fraction des matières en suspension pour éviter un éventuel colmatage des ouvrages à l'aval mais aussi pour réduire la charge polluante à traiter, Il limite ainsi l'accumulation de dépôts dans les ouvrages et assure la stabilisation des boues primaires piégées et celle des boues biologiques en excès.

b- Disques biologiques

Il est nécessaire d'évaluer correctement le dimensionnement de la surface des disques pour assurer la pérennité du traitement.

c- Clarificateur

Il récupère les boues décrochées du support par auto-curage.

d- Recyclage – Recirculation

Le recyclage a plusieurs objectifs :

Les boues piégées au niveau du clarificateur sont recirculées en tête du décanteur ou de la lagune primaire.

Diluer les eaux brutes dont la concentration est trop élevée pour assurer un traitement secondaire efficace.

Augmenter le rendement par des passages successifs dans le massif filtrant.

2- dimensionnement de disque biologique étudiée

Le dimensionnement de disque biologique va avoir un effet important sur le rendement d'épuration des eaux.

Tableau 55 : dimensionnement de biodisque

Paramètres	Unité	Valeur standard
Epaisseur disque	cm	2 à 3
Diamètre disque	m	2 à 3
Vitesse de rotation	Tr / min	1 à 2

3- dysfonctionnement de disque biologique

Les dysfonctionnements observés au cours de traitements avec des solutions proposées sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 56 : principaux dysfonctionnement observée

Dysfonctionnement	Cause	Solution
Insuffisance d'épuration	- Recirculation ou recyclage Insuffisant - Charge organique trop élevée	- Augmenter la recirculation ou le recyclage - Réduire la pollution à traiter ; extension à envisager
- Détérioration de la qualité de traitement	- Température ambiante inférieure à 10 °C	Prévoir une isolation des disques
- Développement d'une pellicule blanche en surface des disques	- Présence d'hydrogène sulfuré dans les effluents	- Pré-aération des effluents dans une chambre de brassage ou de tranquillisation
- Rotation irrégulière (arrêts intempestifs plus ou moins prolongés)	- Déséquilibre des batteries de disques	- Rééquilibrer au "pas à pas" (arrêts imposés)

4- Efficacité d'élimination de la macropollution

Les valeurs trouvées ont été observé sur les bilans des Procédés d'épuration effectués par plusieurs chercheurs (Procédés d'épuration des petites collectivités du bassin Rhin-Meuse 2007, El Haité 2010, Machkor 2013). L'efficacité d'élimination de chaque paramètre est illustrée dans le tableau suivant :

Tableau 57 : L'efficacité d'élimination de pollution de la macropollution

Efficacité de l'élimination de la pollution carbonée	Acceptable DBO5 : 80 % DCO : 70 %
Efficacité de l'élimination de la pollution en matières en suspension	Satisfaisante 80 %
Efficacité de l'élimination de la pollution azotée en NK	Médiocre 30 %
Efficacité de l'élimination de la pollution phosphorée	Médiocre 25 %

Les valeurs montrent que les efficacités de l'élimination de la pollution organique et d'élimination de la matière en suspension sont très élevées, et le rendement épuratoire arrive à 80%, mais les efficacités d'élimination de la pollution azotée et la pollution phosphorée est médiocre. La présence des traces métalliques dans l'eau qui s'accumulent dans la matière en suspension et la matière organique nous mènent à étudier l'efficacité d'élimination de la pollution en métaux lourds.

II- Etude de rendement d'élimination des métaux lourds par disque biologique

1- Prélèvement et analyse d'eaux à étudier

Les prélèvements ont été effectués à oued Sebou (prés de pont « kansara ») au mois de mai 2015. Les analyses sont effectuées au sein du (CNRST).

2- Résultats d'analyses des métaux lourds

Les résultats d'analyses des métaux lourds avant et après le procédé de traitement sont regroupés dans le tableau 58 et les figure 23 :

Tableau 58: concentrations des métaux lourds avant et après traitement

Paramètres	Unités	avant traitement	après traitement	rendement épuratoire %
Cu	(ug/l)	25,3	15,4	39,13
Cr	(ug/l)	39,8	27,5	30,91
Cd	(ug/l)	0,45	0,34	24,44
Fe	(ug/l)	205	112	45,36
Mn	(ug/l)	88	37	57,95
Mg	(ug/l)	24	11,5	52,08
Pb	(ug/l)	7,6	5,2	31,57
Zn	(ug/l)	286	145	49,30

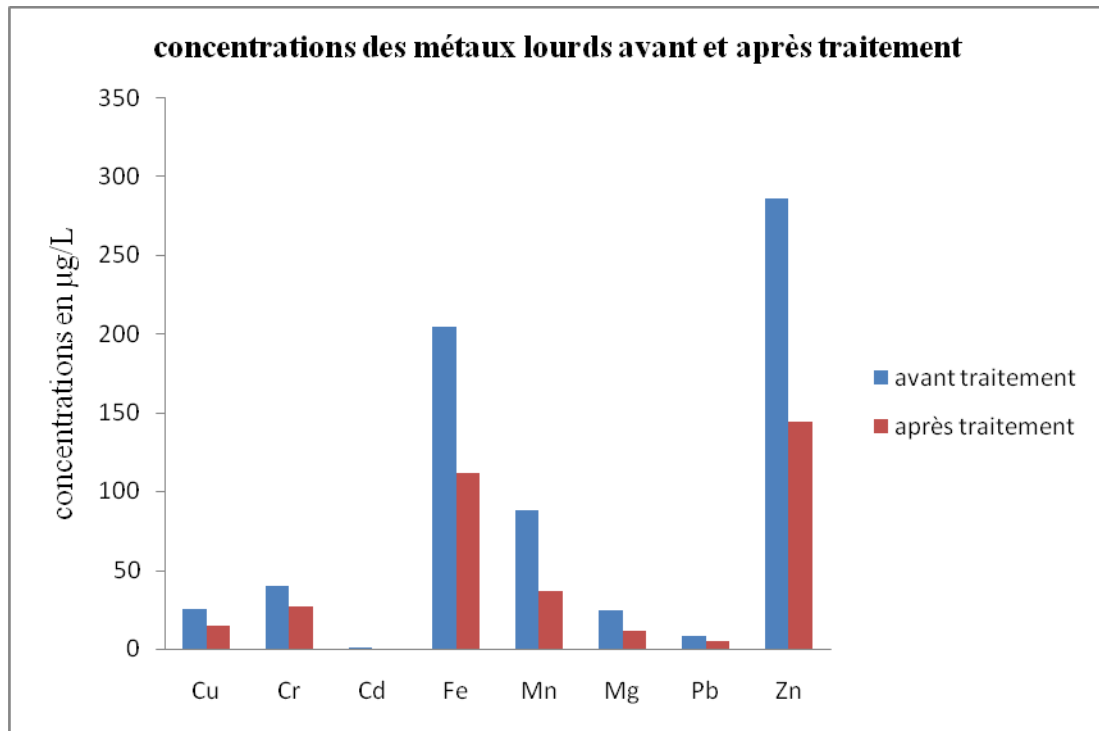


Figure 26: concentrations des métaux lourds obtenus avant et après traitement

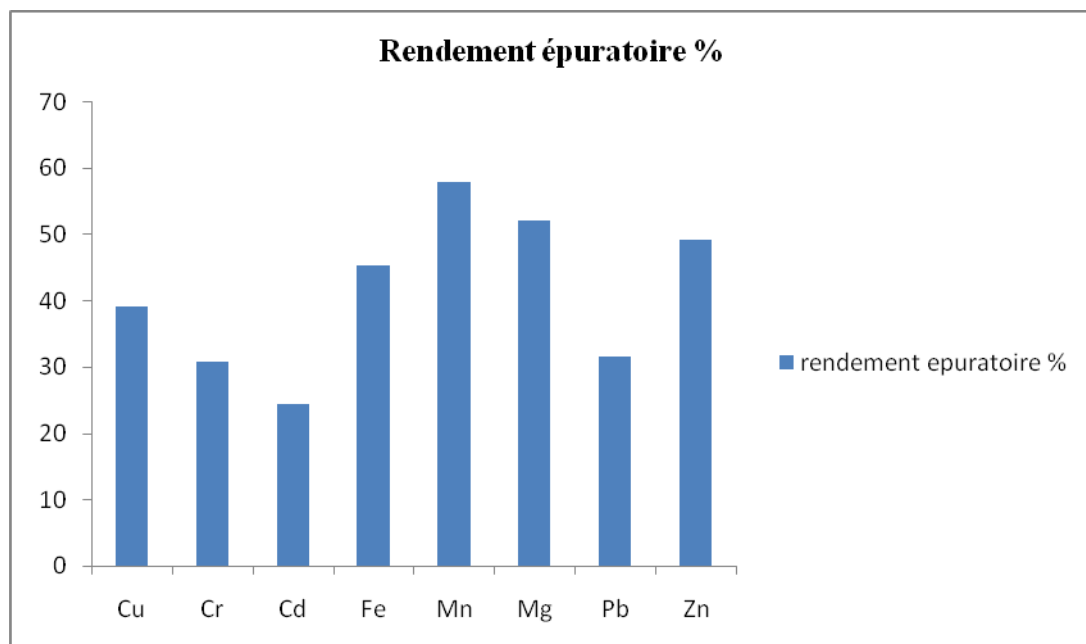


Figure 27: Rendement épuratoire d'élimination des métaux lourds par disque biologique

3- Discussion

L'analyse réalisée des métaux lourds avant et après traitement par disque biologique permet de déterminer le rendement d'élimination de ces métaux. Les résultats obtenus montrent que la plupart des éléments dépassent 30% comme rendement d'épuration. Le chrome lié à la matière organique et à la matière en suspension donne un rendement qui peut atteindre 31%. La même observation a été faite par Quevanviller en 1994. Pour le plomb, le rendement épuratoire suit le même ordre que celui du chrome 31,5%, Pardo et Al 1990 observent que le plomb est lié aux hydroxydes de Fer plus que la matière organique. Tandis que le cadmium est le métal le plus faiblement lié à la matière organique, c'est la même observation d'Arancholam et al 1996.

Le zinc, le magnésium, le manganèse et le fer sont fortement liés à la matière organique, la matière en suspension a des pourcentages du rendement épuratoire dépassant 45% pour le fer 49,30% pour le zinc 52.08% pour le manganèse et 57,5% pour le magnésium. De même, le rendement d'élimination de cuivre est proche de 40%, une valeur assez importante.

Les résultats obtenus montrent l'efficacité du traitement des eaux par les disques biologiques peut éliminer des pourcentages plus ou moins importants des métaux lourds qui sont liés à la matière organique et qui sont accumulés dans la matière en suspension.

Vu les avantages des disques biologiques, on a proposé à des sociétés industrielles responsables des rejets (tanneries, huileries, textiles et fabrication de cuivre) de faire un traitement préalable par la technique des biodisques des eaux usées avant de les rejeter dans les fleuves.

Conclusion

L'étude effectuée sur l'élimination des métaux lourds par traitement par disques biologiques montre que ce procédé de traitement est capable d'éliminer une partie importante de ces métaux qui dépasse 50% pour quelques métaux et atteint 30% pour le chrome et le plomb. Cependant, ce traitement reste insuffisant pour l'élimination des métaux lourds, il est donc recommandé d'enchaîner par un autre traitement d'oxydation ou de complexation des métaux lourds dans le but d'améliorer le rendement épuratoire.

Conclusion générale et perspectives

Le suivi d'indicateurs de pollution des eaux d'irrigation que nous avons effectué pendant la période de crues et la période d'étiage, nous a permis d'avoir une idée aussi complète que possible sur :

- Le transfert de validation des méthodes d'analyses de différents paramètres physico-chimiques.
- La qualité physico-chimique des eaux de surface et souterraines dans la région de Fès destinées à l'irrigation, et leur charge en métaux lourds et éléments toxiques.
- La contamination de la matrice végétale irriguée par ces eaux par quelques métaux lourds.
- L'accumulation et l'exposition de ces éléments traces dans l'organe humain.
- le rendement d'élimination des métaux lourds par voie biologique (traitement par disques biologiques).

Avant de passer à la procédure d'analyse et de mesure des caractéristiques physico-chimiques, on a essayé de confirmer la validation du protocole expérimental qui est l'une des composantes essentielles dans les procédures d'analyse et de mesures. La validation est une exigence technique qui permet l'évaluation des compétences des laboratoires d'étalonnage, d'essais et d'analyse. L'acceptation de cette validation est vérifiée sur la base des calculs statistiques, Les résultats obtenus indiquent que les méthodes de mesure du pH, de la conductivité électrique, de dosage des nitrites, nitrates et orthophosphates sont justes, précises et fidèles avec une incertitude de mesure bien déterminée.

Pour les eaux d'irrigation de cette étude, nous avons sélectionné huit stations au niveau des eaux de surfaces et trois au niveau des eaux de puits, en tenant compte de la répartition de l'habitat environnant et des sources de pollution probables (l'activité industrielle). Les prélèvements ont été effectués pendant la période de crues correspondant au mois de novembre 2013, puis au cours de la période d'étiage correspondant à la saison sèche de Juillet 2014. Donc pour chaque point d'échantillonnage, nous avons effectué deux prélèvements. Les résultats obtenus indiquent que la qualité de ces eaux d'irrigation, les classent de moyenne à mauvaise qualité. En effet, ces eaux et surtout les stations Sc et Ss se caractérisent par une contamination en métaux lourds, en particulier le chrome qui dépasse la valeur maximale autorisée par les Normes Marocaines. La comparaison du niveau de contamination dans le

temps entre notre étude et des données des autres auteurs menées sur ces eaux montre une diminution des teneurs de certains éléments.

L'Analyse en composantes principales nous montre l'existence de trois groupements de relevés :

- ✚ Le groupe de la minéralisation et de la charge métallique exprimée dans l'eau des stations Oued Sebou1 (SS) et Oued Sebou 2 (SC).
- ✚ Le groupe des eaux riches en oxygène, soit les stations Trik Ain Chkaf et Bensouda.
- ✚ Le groupe à dominance des éléments nutritifs (nitrites, nitrates, sulfatés) indiquant par station Souk et Had.

Les cercles de corrélations sur les plans factoriels $F_1 \times F_2$ et $F_1 \times F_3$, montrent que parmi les dix-huit variables étudiés, seules quatorze participent dans la constitution des axes factoriels. Les quatre variables qui restent à savoir pH; Ni ; Co et As, n'ont pas une contribution importante dans la détermination de la typologie du biotope étudié.

L'analyse multivariée par le biais de l'analyse en composantes principales, nous permet de dégager l'influence primordiale des activités anthropiques et saisonnières.

Ces eaux présentent un danger potentiel et important étant donné qu'une grande partie est utilisée dans l'irrigation des cultures maraichères et au vu de leur richesse en métaux lourds et du pouvoir accumulateur des plantes. Les résultats de l'analyse des différentes plantes étudiées confirment que l'accumulation d'un métal dépend de la nature du végétal, de l'organe considéré et aussi de la qualité des eaux d'irrigation des zones d'étude qui constitue l'une des sources d'entrée de ces métaux. Les plantes étudiées accumulent certains métaux lourds à des concentrations supérieures à la valeur limite recommandée par l'organisation mondiale de la santé tels que le chrome, le cadmium, le cobalt et le plomb ; mais ces plantes sont pauvres en d'autres métaux tels que le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse le nickel et l'arsenic. Ces éléments traces présents dans la matrice végétale peuvent être transférés directement à la matrice humaine par consommation. Le chrome, le cadmium et le plomb sont des poisons cumulatifs et sont considérés comme exceptionnellement toxiques. L'analyse de ces métaux dans le sang total de la population d'étude montre que le chrome et le cadmium sont présents d'une façon importante. Pour le plomb, la concentration est inférieure à la valeur limite admissible.

Enfin, ce travail a été suivi par une étude effectuée sur l'efficacité de l'élimination des métaux lourds par traitement par disques biologiques qui a montré que ce procédé de

traitement est capable d'éliminer une partie de ces métaux qui dépassent 50% pour quelques métaux. Mais ce traitement reste insuffisant pour l'élimination des métaux lourds, il est donc recommandé d'enchaîner par un autre traitement d'oxydation ou de complexation des métaux lourds dans le but d'améliorer le rendement épuratoire.

La protection de ces eaux contre les contaminations diverses est nécessaire et impérative pour que ces eaux servent encore en agriculture sans risque de contamination et la recherche de solutions de préservation à la source s'avère d'une grande nécessité pour protéger cet écosystème et s'inscrire dans l'esprit de la charte de l'environnement et du développement durable du Maroc qui offre des opportunités d'appui à un développement durable et responsable.

Il est recommandé de :

- La fiabilité de chaque méthode d'analyse pourrait être étudiée pour la confirmation de la validation des critères d'autres paramètres tels que les métaux lourds, le sulfate, le chlorure, la matière en suspension et l'oxygène dissous...
- La carte de contrôle de chaque espèce et la détermination de facteur de toxicité est aussi parmi nos perspectives.
- Sensibilisation de tous les acteurs concernés est impérative pour la réussite des actions d'amélioration et de gestion durable des ressources naturelles et des infrastructures hydro-agricoles dans ces zones.
- Le suivi du comportement des métaux lourds à long terme et leur accumulation dans la matrice humaine est très important afin d'évaluer le risque sanitaire.

Liste des figures

Figure 1 : l'appareillage de l'ICP.....	38
Figure 2 : Nébuliseur concentrique.....	39
Figure 3 : chambre cyclonique	39
Figure 4 : Schéma synoptique d'une STEP à boues activées.....	49
Figure 5 : la configuration du procédé du lit bactérien.....	50
Figure 6 : Schéma de principe de la station d'épuration pilote par bio disques.....	51
Figure 7 : carte hydraulique des nappes dans la région de Fès.....	58
Figure 8 : situations géographique des différents sites de prélèvements.....	59
Figure 9: échantillons des plantes prélevées pour l'analyse.....	69
Figure 10 : Courbes de la linéarité.....	76
Figure 11 : Droite de régression moyenne $\chi = f(c)$	79
Figure 12: Dispersion des points de gamme autour de la moyenne.....	79
Figure 13 : Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions.....	82
Figure 14 : Dispersion des points de gamme par rapport à la moyenne.....	82
Figure 15 : Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions.....	86
Figure 16 : Dispersion des points de gamme.....	86
Figure17: Courbe d'étalonnage moyenne de 10 répétitions.....	90
Figure18 : Dispersion des points de gamme.....	90
Figure 19 : variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'irrigation en période de crues (PC) et période d'étiage (PE).....	99
Figure 20 : variation des teneurs en métaux lourds des eaux d'irrigation de PC et PE..	101
Figure 21 : Valeurs propres de l'analyse en composantes principales.....	113
Figure 22 : Cercle de corrélation des paramètres physicochimiques sur le plan factoriel F1x F2.....	115
Figure 23 : Cercle de corrélation des paramètres physicochimiques sur le plan factoriel F1x F3.....	115
Figure 24: Carte factorielle des distributions des relevés sur le plan factoriel F1x F....	116
Figure 25 : Carte factorielle des distributions des relevés le plan factoriel F1x F3.....	116
Figure 26: concentrations des métaux lourds obtenus avant et après traitement.....	138
Figure 27: Rendement épuratoire d'élimination des métaux lourds par disque biol....	138

Liste des tableaux

Tableau 1 : Superficie agricole utile dans la région de Fès (en hectares).....	11
Tableau 2 : Principales activités industrielles de la ville de Fès (ADER1994).....	27
Tableau3 : Classification des métaux lourds selon wood 1974.....	28
Tableau 4 : les normes des métaux lourds recommandées dans les eaux d'irrigation.....	29
Tableau 5 : Valeurs maximales autorisées en métaux lourds (mg/kg matière sèche) dans les denrées végétales destinées à la consommation humaine.....	43
Tableau 6 : Les méthodes physiques de traitement des eaux.....	52
Tableau 7 : Les méthodes chimiques de traitement des eaux.....	53
Tableau 8 : Bilan des ressources en eau des nappes (ABHS).....	58
Tableau 9 : les coordonnées géophysiques des sites des prélèvements.....	60
Tableau 10 : Légende des abréviations utilisées.....	75
Tableau 11: Les fonctions de la linéarité.....	76
Tableau 12 : Mesure de la Répétabilité.....	77
Tableau 13 : Mesure de la reproductibilité interne.....	77
Tableau 14 : La justesse des mesures.....	78
Tableau 15 : Paramètres de précision.....	78
Tableau 16 : Estimation de l'incertitude de mesure.....	78
Tableau 17 : Les fonctions de la linéarité.....	79
Tableau 18 : La répétabilité.....	80
Tableau 19 : La reproductibilité interne.....	80
Tableau 20 : Critères de la justesse.....	81
Tableau 21 : La limite de quantification.....	81
Tableau 22 : Estimation de l'incertitude de mesure.....	81
Tableau 23 : les fonctions de la linéarité.....	82
Tableau 24 : Mesure de la Répétabilité.....	83
Tableau 25 : La Reproductibilité interne.....	83
Tableau 26 : la justesse des mesures.....	84
Tableau 27 : Limite de quantification.....	84
Tableau 28 : Taux de récupération.....	85
Tableau 29 : Estimation de l'incertitude de mesure.....	85
Tableau 30 : la linéarité.....	86
Tableau 31: La répétabilité.....	87

Tableau 32 : La reproductibilité interne.....	87
Tableau 33 : La justesse.....	88
Tableau 34 : La limite de quantification.....	88
Tableau 35 : Taux de récupération.....	89
Tableau 36 : Estimation de l'incertitude de mesure.....	89
Tableau 37 : la linéarité.....	90
Tableau 38 : la répétabilité.....	91
Tableau 39 : La reproductibilité interne.....	91
Tableau 40 : La justesse.....	92
Tableau 41 : La limite de quantification.....	92
Tableau 42 : Estimation de l'incertitude de mesure.....	93
Tableau 43 : La matrice des données d'analyse des eaux d'irrigation.....	106
Tableau 44 : la matrice de corrélation entre les différents paramètres.....	108
Tableau 45 : Caractéristiques statistiques des données analysées.....	110
Tableau 46 : Numéros de prélèvements réalisés dans les 11 stations pendant les 2 saisons de l'année (crue et étiage).....	111
Tableau 47 : Codes utilisés pour les paramètres physico-chimiques et métallique.....	112
Tableau 48 : pourcentage de variance exprimée.....	113
Tableau 49 : pourcentage de contribution des 18 variables dans la constitution des axes.....	114
Tableau 50 : les concentrations des métaux analysées dans la zone SC.....	122
Tableau 51 : les concentrations des métaux analysées dans la zone SS.....	122
Tableau 52 : les concentrations des quelques métaux lourds dans le sang collecté des femmes par mg/L.....	126
Tableau 53 : les concentrations des quelques métaux lourds dans le sang collecté des hommes non fumeurs.....	126
Tableau 54 : les concentrations des quelques métaux lourds dans le sang collecté des hommes fumeurs.....	126
Tableau 55 : dimensionnement de biodisque.....	135
Tableau 56 : principaux dysfonctionnement observée.....	136
Tableau 57 : L'efficacité d'élimination de pollution de la macropollution.....	136
Tableau 58: concentrations des métaux lourds avant et après traitement.....	137

Références bibliographiques

A.B.H.S. (2003). Les ressources en eau dans le bassin du Sebou, Bilan 2000- 2001, Agence du Bassin Hydraulique de Sebou, Fès, Maroc.

A.BEN MOUSSA, A.CHAHLAOUI, ROUR El Habib, 2013. Changement de la qualité physico- chimiques des eaux d'oued Khoumane au voisinage de la ville de moulay idriss Zerhoun- maroc. ScienceLib Volume 5 , N° 130308 ISSN 2111-4706.

ADER (1994) : Etude de la restriction de l'artisanat de la médina de Fès et de protection et son Environnement.

A.EL OUALI LALAMI, M.MERZOUKI,O.EL HILLALI , S.MANIAR, S.IBNSOUDA KORAICHI. (2011) : Pollution des eaux de surface de la ville de Fès au Maroc : typologie, origine et conséquences. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 09, Décembre 2011, pp. 55-72.

Ait melloul A., Amahmid O., Hassani L., Bouhoum K. Health effect of human wastes use in agriculture in El Azzouzia (2002), (the wastewater spreading area of Marrakech city, Morocco). *International Journal of Environmental Health Research*. 12, 17– 23. 4.

Alami Y. Édition N° 3534 ; Publié dans *l'Economiste* le 2011-05-20.

Alami Y. Édition N° 3901 ; Publié dans *l'Economiste* le 2012-11-02.

Alibou J. 2002. Impacts des changements climatiques sur les ressources en eau et les zones humides du Maroc. Table Ronde Régionale en Méditerranée Athènes, Grèce, p1-39.

AGIER C ; BURY M ; GUIGNARD J.L. LAHMOURI M. (1987) : Problème de la qualité des eaux au Maroc. *Eau et Développement* 4, pp: 5-15.

A G. Édition N° 90184 ; Publié dans *L'Economiste* le 15 - 12 – 2008.

Amine A., Mandli J., haddam M.(2012), Etude Étude et Validation d'une méthode de dosage des orthodiphénols dans l'huile d'olive selon la norme française NF T 90–210 mai 2009. Les Technologies de Laboratoire 28 (7): 56–69.

AMRI N., BENSLIMANE M., ZAOUI H., HAMEDOUN M., OUTITI B.2007. Evaluation Of The Heavy Metals Accumulate In Samples Of The Sediments, Soils And Plants By Icpoes With The Average Sebou, J. CONDENSED MATTER VOLUME 8, NUMBER 1

Andujar P, Bensefa-Colas L, Descatha A. Intoxication aiguë et chronique au cadmium. Rev Med Int 2010 ; 31 : 107-15.

Annabi A.B., Nehdi A., Hajjaji N., Gharbi N. & El-Fazâa S. 2007. Incidence de la toxicité du plomb sur l'activité des enzymes antioxydantes et du taux plasmatique de la bilirubine chez le rat adulte. C.R. Biologies, 330, 581-588.

ANONYME(1994) : Lutte conte la pollution et les nuisances Réhabilitation du Bassin du Sebou . Royaume du Maroc : conseil national de L'environnement .25p.

Arancholam.J, Enoms. H, Krasnodebdka. B, and Mohl. (1996): sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. Science of total environnement, 181, pp: 147-159.

Awad L, Huel G, Lazar P, Boudene C. Facteurs de variation interindividuelle de la plombémie. Rev Épidémiol Sante Publ 1981 ; 29 :113-24.

AZZAOUI S., EL HANBALI M., LEBLANC M.2000 : Cuivre, Plomb et Manganèse dans le bassin versant du Sebou, Sources d'apport et impact sur la qualité des eaux de surface, 37(4), 733- 784.

AZZAOUI S. (2002). Cuivre, Plomb et Manganèse dans le bassin versant du Sebou, Sources d'apport et impact sur la qualité des eaux de surface, 37(4), 733- 784.

BARRY G.S. (1989): Sodium sulphate. Canadian minerals yearbook – 1988. Mineral Resport, n° 37. Division des ressources minérales, énergie, mines et ressources. Ottawa.

Bartolin R, Bouvenot G, Arnaud C, Turzanski JM, Gadroy P, Rey PA. Cadmium sanguin et zinc plasmatique chez l'hypertendu : à propos de 76 observations. *Rev Med Int* 1985 ; 6 : 280-4.

Belghiti 2009 : L'agriculture irriguée au Maroc: enjeux et marges de progrès, page 35 , Revue HTE N°139 • Mars - Juin 2008.

BENAABIDATE L. (2000). Caractérisation du bassin versant de Sebou, Hydrologie, Qualité des eaux et Géochimie des sources thermales, Thèse en Hydrologie à FST- sais, 250p.

Bennasser L. 1997. – Diagnos de l'état de l'environnement dans la plaine de gharb : suivi de la macro-pollution et ses incidences sur la qualité hydro-chimique biologique du bas Sebou. Thèse doctorat, l'état ES science.Univ. Ibn Tofail, kenitre, Maroc.

Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., Boussaid, A., A comparison of olive oil mill wastewaters (OWM) from three different processes in Morocco. *Bioprocess Biochem*, 41, 74–78 (2006).

Benzecri (1980). L'analyse des données, la taxonomie. Ed Dunod, Paris, 2 volumes 615 et 619p.

Bharadwaj L. and Machibroda R., 2008. Human health risk assessment approach for urban park development. *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 59: 213-221.

Bouaicha R, Benabdelfadel A. 2010. Variabilité et gestion des eaux de surface au Maroc. *Sécheresse* ; 21 (1e) : 1-5.

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, 1–11.3.

Boudoukha A, Belhadj M.Z., Benkhadja R., 2012: impact d'une pollution anthropique et d'une contamination naturelle sur la qualité des eaux du barrage zit el Emba. Est algérien, la houille blanche, N° 4, p. 34-41.

Bouklouze A., CHERRAH Y. (2009). Validation des procédures analytiques selon la nouvelle approche basé sur l'erreur total , les technologies de laboratoire, 14 (2009).

Bouklouze A., Digua K. (2006) démarche statistique de la validation analytique dans le domaine pharmaceutique (Méthodologie et exemple pratique). Les technologies de laboratoire, 1 (2006) 20-25.

Bulletin officiel, N° 5062- 30 ramadan 1423 (2002), ISSEN 0851-1217, royaume du Maroc.

Cambra K., Martínez T., Urzelai A. and Alonso E., 1999. Risk analysis of a farm area near a lead and cadmium contaminated industrial site. J. Soil Contam. **8** (5): 527-540.

CAROLE C., DELPHINE L., JEAN-PIERRE T. ANNE G. BENEDICTE B. et VINCENT.B.(2006), Les micropolluants dans l'eau. Disponible sur le site : <http://environnement.wallonie.be>

Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (CEEQ), Protocole de la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Edition 9 juin (2009).

Chahlaoui A, Cugny P, Lek S, Zaid A, Ramdani M. 1997. Analyse quantitative de la qualité de l'eau de l'oued Boufekrane, Maroc. Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle.Toulouse, 133 : 71-76.

Chaoui A, El Ferjani E (2005) Effects of cadmium and copper on antioxidant capacities, lignification and auxin degradation in leaves of pea (*Pisum sativum* L.) seedlings. C R Biol 328: 23-31.

CHAPMAN D., KIMSTACH V. (1996): Selection of water quality variables. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.

CHEN M. ; LENA Q. M .A. and HARRIS W.G.(1999): Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils .J.Environ .Qual.28: pp 1173-1181.

DAVET. P (1996). Vie microbienne du sol et production végétale. Paris: INRA, 1996, 383p.

DERWICH E, BEZIANE Z, BENAABIDATE L, BELGHYTI D. (2008): Evaluation de la qualité des eaux de surfaces des Oueds Fès et Sebou utilisée en agriculture maraichère au Maroc. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 07, Juin 2008, pp. 59-77.

DERWICH E, BEZIANE Z, BENAABIDATE L, BELGHYTI D. 2010: caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec l'oued Fès. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 08, Juin 2010, pp. 101-112.

DELIA T.S. (2006): Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. Elsevier Journal Hazardous Materials A, 2006, 138 : 438-447. 155
CNRS Métaux lourds : des bilans en mutation. Rapport de synthèse, Programme PIRENSeine 2002 : 78p.

DELISLE C.E., SCHMIDT J.W. (1977): The effect of sulphur on water and aquatic life in Canada. Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment. NRCC, n°. 15015, Centre National des recherches du Canada, Ottawa.

Dudka S. and Miller W. P., 1999. Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. Water Air Soil Poll. **113** (1/4):127-132.

Ebbs S, Uchil S (2008) Cadmium and zinc induced chlorosis in Indian mustard [*Brassica juncea* (L.) Czern] involves preferential loss of chlorophyll *b*. Photosynthetica **46**: 49-55.

EJMEDDINE (2008). Impact des effluents des huileries d'olive sur la qualité physico-chimique et biologique des eaux souterraines au sud de Marrakech. Environmental technology, ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X.

El Aissi N. Édition N° 2962; Publié dans *l'Economiste* le 12-2- 2009.

El Blidi S., Fekhaoui M., El Abidi A., Idrissi L. & Benazzou T. 2006. Contamination des rizières de la plaine du Gharb (Maroc) par des métaux traces. *Vecteur Environnement*, janvier, 46-53.

El Haissoufi H., 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. *Rev. Microbiol. Ind. San et Environn.* 37-68.

Ettobi M. Édition N°16419 ; Publié dans *L'opinion* le 12 - 02 - 2010.

El haite Hakima 2010, taritement es eaux usées par les réservoirs operationnels et réutilisation pour l'irrigation. Thèse doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Ellen G., Loon J. W. and Tolsma K., 1990. Heavy metals in vegetables grown in the Netherlands and in domestic and imported fruits. *Z Lebensm Unters Forsch.* **190** (1): 34-39.

El Morhit M., El Abidi A., Serghini A., Yahyaoui A., Jbilou M., Fekhaoui M., 2008 : contamination metallique de sardina pilchardus de la coté atlantique marocaine. Biodiversité et ecosystemes. 8^{ème} journées nationales du biodivrsité au service de développement durable 18 au 20 Décembre 2008, Fès- Maroc.

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). *Bull. Inst. Sci., sect. Sci. Vie*, 30, 39-47.

Eric Noubissie 2015, Spéciation des composés organométalliques (Hg, Sn, Pb) dans les sols des cultures maraîchères et dans trois espèces de plantes cultivées à Ngaoundéré (Cameroun). Thèse doctoral, L'Université de Pau et des Pays de l'Adour Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications.

Farnham I.M, Singh A.K, Stetzenbach K.J, and Johannesson K.H, 2002: treatment of non-detects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics intelligent Lab. Syst.* 60 (1-2), 265-281.

Fatima Zohra Bouthir. 2006. Impact des rejets industriels sur l'environnement. *Mar. Life* 2006 – VOL.16: 37-47.

F. B OUKHOUBZA , A. A IT BOUGHROUS, M. Y ACOUBI-KHEBIZA A. N EJMEDDINE (2008). Impact des effluents des huileries d'olive sur la qualité physico-chimique et biologique des eaux souterraines au sud de Marrakech. *Environmental technology*, ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X.

Foucart S. 1982. Analyse factorielle. Programme sur ordinateur. Masson, Paris, France.

FOUDEIL S., BOUNOUIRA H., EMBARCH K., AMSIL H., BOUNAKHLA M. , AIT LYAZIDI S., BENYAICH F. et HADDAD , 2013 : Etude de la pollution en métaux lourds dans oued sebou (Maroc). *SciencesLib journal*. Volume 5 , N ° 130906 ISSN 2111-4706.

Fraser C, Klistorner A, Graham SL, Garrick R, Billson F, Grigg JR. Multifocale évoqués visuels d'analyse de latence potentielle : la progression de la sclérose en plaques à la prédiction. *Archiv Neurol* 2006 ; 63 : 847-50.

Garnier R. Toxicity of lead and lead compounds. *EMC-Toxicol Pathol* 2005 ; 2 : 67-88.

Garnier R. Plomb, In : Bismuth C, Baud F, Conso F, Dally S, Fréjaville J, Garnier R, eds. *Toxicologie clinique*. Paris : Flammarion Médecine- Sciences, 2000 : 638-55.

Ghnaya T, Nouairi I, Slama I, Messedi D, Grignon C, Abdelly C, Ghorbel MH (2005) Cadmium effects on growth and mineral nutrition of two halophytes: *Sesuvium portulacastrum* and *Mesembryanthemum crystallinum*. *J Plant Physiol* 162: 1133-1140.

Guide de prélèvement (Novembre 2006), Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques. le groupe «qualité des cours d'eau» piloté par l'agence de l'eau Loire-Bretagne. Le Ministre d'écologie et développement durable, France.

Gouaidia L. 2008. Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico –chimiques des eaux d’une nappe en zone semi aride, cas de la nappe de Meskiana nord-est Algérien. Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de la Terre, Université Badji Mokhtar-Annaba. Algérie, p. 199.

GREENWOOD N.N., EARNSHAW A. (1984): Chemistry of the elements, Pergamon Press, Oxford, UK.

Hachicha R., Rigane H., Ben Khodher M. and Medhioub K., Effects of partial stone removal on the co-composting of oliveoil processing solid residues with poultry manure and the quality of compost. *Environ. Technol.*, 24, 59-67 (2002).

Hassoune El M., Bouzidi A., Koulali Y, Hadarbach D. (2006) Effets des rejets liquides domestiques et industriels sur la qualité des eaux souterraines au nord de la ville de Settat (Maroc). *Bulletin de l’Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie.* 28 61-71. 5.

Hassoune El M., El kettani S., Koulali Y., Bouzidi A. (2010) Bacteriological contamination of ground water from wastewater of Settat-city, Morocco. *Rev. Microbiol. Ind. San et Environn.* 1-21.

Hmamssi I. Édition N°53858 ; Publié dans *Aujourd'hui le Maroc* le 18 - 04 –2007.

INERIS. Le cadmium et ses dérivés. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 2005. 13

INERIS (2005). Zinc et ses dérivées-fiche de données toxicologiques et environnementales chimiques.

INERIS (2006) Nickel et ses dérivés.- Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2006.

Islam ul E., Yang X., He Z. and Mahmood Q., 2007. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J. Zhejiang Univ. Sci. B.* 8 (1): 1-13.

Jacques Poey , Claude Philibert, 2000. *Revue Franoaise des Laboratoires*, mai/juin. N ° 323

Jan T.Ket Young . D (1978): Chromium speciation in municipal wastewaters and seawater, journal WPCF, pp 2327-2336.

Järup L, Rogenfelt A, Elinder CG, Nogawa K, Kjellström T. Biological half-time of cadmium in the blood of workers after cessation of exposure. Scand J Work Environ Health 1983 ; 9 : 327-31.

Jhilal F., Ihssane B., Bouchafra H., Sfaira M., El Hadrami EL., Seffaj T. (2013), Profil d'incertitude : une nouvelle stratégie globale pour la validation analytique et l'estimation de l'incertitude de mesure, Les Technologies de Laboratoire, volume 8(30) 1-7.

Jie L, Yaping L, Sultan S. Metallothionein-null mice are highly susceptible to the hematotoxic and immunotoxic effects of chronic CdCl₂ exposure. Toxicol Appl Pharmacol 1999 ; 159 : 98-108.

Jolliffe I.T, 2002: principal component analysis. Springer, New York.

Juste C., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA, ADEME (éd.). 209p.

Kabata-Pendias A, Mukherjee A. (2007), Trace elements from soil to human. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag.

KASSAOUI.H, M. LEBKIRI, A. LEBKIRI , El Houssine . R, A. BADOUC , A. DOUIRA (2009), bioaccumulation des métaux lourds chez la tomate et la laitue fertilisées par les boues d'une station d'épuration, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 2009, **148**, 77-92

Kiers H.A. (1991), hierarchical relation among 3-way methods psychometrical 56 (3) 449-470.

l'arrêté conjoint de ministre de l'équipement et du ministre chargé l'aménagement du territoire de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement N° 1276-01 du 10 chaabane 1423 (17 octobre 2002).

Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL (2004) Etude de l'alimentation totale française: mycotoxines, minéraux et éléments traces. INRA.

Le plan de développement économique et sociale, Art 14- de la Région de Fès-Boulemane (2000-2004).

Les métaux lourds. Disponible sur le site : iocc@cabisco.be

L. Koumolou, Patrick Edorh, S.Montcho, Kodjo Aklikokou, Frederic Loko, M. Boko,Edmond E.Creppy.2013.Health-risk market garden production linked to heavy metals in irrigation water in Benin. ELSEVIER. Comptes Rendus Biologies C. R. Biologies 336 (2013) 278–283.

LOEZ C.R. SALIBIAN A. et TOPALIAN M.L. (1998) : Associations phytoplanctoniques indicatrices de la pollution par le zinc. Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau, 1998, 3 : 315-332.

LYDIA L., CHRISTELLE R., OTAVIO G., FABIENNE B.(2007) : Répartition des métaux lourds dans les différentes fractions des sédiments marins: influence de la protection cathodique. Géochimie, C.R. Géoscience, 2007, 339: 31-39.

Makhoukh M, Sbaa M, Berrahou A, Van Clooster M. 2011. Contribution a l'étude physico chimique des eaux superficielles de l'Oued Moulouya. Larhyss Journal, n°09:149-169.

Mebirouk, M., Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine, *CMPP News*, n°11 (2002).

Mensch M et Baize D (2004) Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en trace, mesures pour réduire l'exposition. Courrier de l'Environnement de l'INRA 52: 31-54.

Méthodes d'Analyses, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parc du Québec.

M. KHAMAR , BOUYA. D, et RENNEAU C. 2002 : Etude de la charge en métaux dans les eaux, les sédiments, les sols et les agricoles irriguées par les eaux usées de la ville de Fès. Thèse Doctorat, facultée des sciences Dhar EL MAHRAZ. Fès. p 91.

M. Glaizal, R. Torrents, A. Descamps, L. de Haro, N. Simon. Dosages urinaires post-chélation des métaux lourds et pseudoscience : il faut agir. Volume 27, Issue 2, Supplement, June 2015, Analytique et Clinique, 2015 – Elsevier.

M. Mench, Denis Baize.(2004). Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces mesures pour réduire l'exposition, Courrier de l'environnement de l'INRA n°52, septembre 2004.

Mobin M, Khan NA (2007) Photosynthetic activity, pigment composition and antioxidative response of two mustard (*Brassica juncea*) cultivars differing in photosynthetic capacity subjected to cadmium stress. J Plant Physiol **164**: 601-610.

Morera J.M., Bacardit A., Ollé L., Bartolí E. & Borràs M.D. (2007): Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion. *Chemosphere*, 69, 1728-1733.

Neal C, Jarvie H.P, Howarth S.M, Whitehead P.G, Williams R.J, Neal M, Harrow M, Wickham H. 2000a. The water quality of the River Kennet: initial observations on a lowland chalk stream impacted by sewage inputs and phosphorus remediation. *The science of the Total Environnement*, 251/252: 477- 495.

NF ISO 5725-1, application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthode de mesure – Partie 1 : principes généraux et définitions.

NF ISO 5725-2, application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthode de mesure – Partie 2 : méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

NF ISO 5725-3, partie 3 : mesure de la fidélité intermédiaire de la fidélité d'une méthode.

NF T 90-210 qualités de l'eau protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire (ICS : 03.120.30 ; 13.060.50 ; 13.060.60 /ISSN 0335-3931/Mai 2009).

Nordberg GF, Nordberg M. Different binding forms of cadmium implications for distribution and toxicity. *J UOEH* 1987 ; 9 : 153-64.

Nordberg GF, Piscator M, Nordberg M. On the distribution of cadmium in blood. *Acta Pharmacol Toxicol* 1971 ; 30 : 289-95.

Norme ISO 17025, chapitres 4 et 5, les exigences techniques de validation. (2005).

O.M.S,1989, utilisation des eaux usées en agriculture : recommandation à visée sanitaire. Rapport de l'OMS (778) Genève.

Paixo, S.M., Mendonça, E., Picado, A., Anselmo, A.M., Acute toxicity evaluation of olive oil wastewaters: a comparative study of three aquatic organisms. *Environ. Toxicol.* **14**, 260–269 (1999).

Pardo.R, Parrado.E, Perez.L, et Veg.M (1990): determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Wat.Res.* vol. 24, N°3, pp: 373-379.

Paul Van Buynder, ChemRisk Canada (2010). Évaluation du chrome dans le sang [*Confidentiel*], Région du Centre, Fredericton, Fredericton (Nouveau-Brunswick) E3B 5G4.

PECK H.D. (1970): Sulphur requirements and metabolism of microorganisms. Proceedings of a symposium on sulphur in nutrition. D.H. Muth & J.E. Oldfields. Ari Publishing Co. Westport.

Ph. Hubert, (May-June 2003) validation of quantitative analytical procedures. Harmonization of approaches, 13(3), 101-131.

Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. DR-12-VMC.

Quevauviller.P, Rauret.G, Muntau.H, Ure.A.M, Rubio.R, Lopez Sanchez J.F, Fideler H.D, and Greupink.B (1994): Evaluation of sequential procedure for the determination of extractable metal contents in sediments. *Fresenius j. Anal chen*, 349, pp:808-814.

RODIER J. Bernard LEGUBE, Nicole MERLET et coll (2009) : L'analyse de l'eau, 9ème Edition, Ed. Dunod, Paris.

RODIER J. (1996). L'analyse de l'eau, 7ème Edition, Ed. Dunod, Paris.

ROMEO M (1991). - Toxicologie des métaux traces dans l'environnement marin. *Océanis*1991, 17,4: 343-402.

RUIVARD M. Le fer : un micronutriment essentiel mais un pouvoir toxique potentiel. Université d'été de Nutrition 2003. Clermont Ferrand. Disponible sur le site : mruivard@chuclermontferrand.fr.

Etude de l'influence de la pollution de l'oued Seybouse sur l'aquifère d'Annaba (Algérie Nord-orientale) par le chrome et le cuivre. Nappe souterraine. *La houille blanche*, 2005, n°1: 73-80.

Santé et services sociaux Québec, 2002. Lignes directrices pour la réalisation des évaluations du risque toxicologique pour la santé humaine dans le cadre de la procédure d'évaluation et d'examen des impacts sur l'environnement et de l'examen des projets de réhabilitation de terrains contaminés. Direction des communications du ministère de la santé et services sociaux. 124p.

Seveque J.-L., 2002. Etude d'impact des ICPE : Etat initial. Techniques de l'ingénieur, traité Environnement. Vol. G3, no G4200, pp. G4200.1-G4200.12 (1 ref.).

Shah K. & Nongkynrih J.M. 2007. Metal hyper accumulation and bioremediation. *Biologia Planetarium*, 51, 618-634.

S'habou, R., Zairi, M., Ben Dhia, H, Characterization and environmental impacts of olive oil wastewater disposal. *Env Technol*, **26**, 34–45 (2005).

Singh O.V., Labana S., Pandey G., Budhiraja R. & Jain R.K. 2003. Phytoremediation : an overview of metallic ion decontamination from soil. *Appl. Microbio.*, 61, 405-412.

SUDERMAN F. W., HOPFER S.M., SWEENEY K.R., MARCUS A.H., MOST B.M. and CREASON J.1991): Nickel absorption and kinetics in human volunteers. *Proc Soc Exp Biol Med*, 1989, 191: 511.

TALIDI A.(2006) : Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, 2006, 141p.

Weiping Chen, Sidan Lu, Chi Peng, Wentao Jiao, Meie Wang,2013. Accumulation of Cd in agricultural soil under long-term reclaimed water irrigation. *ELESEVIER, Environmental Pollution* 178 (2013) 294e299.

Winneke G. Kramer U. Neurobehavioural aspects of lead neurotoxicity in children. *Cent Eur J Public Health* 1997 ; 5 : 65-9.

XAVIER C. (2005) : Dynamique de transfert du cadmium et du zinc au sein des dépôts de sédiments de curage végétalisés. Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. 182p.

Zenjari, B., Nejmeddine, A., Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: laboratory experiments. *Agronomie*, **21**, 749–755 (2001).

Zorrig W, Rouached A, Shahzad Z, Abdelly C, Davidian JC, Berthomieu P (2010) Identification of three relationships linking cadmium accumulation to cadmium tolerance and zinc and citrate accumulation in lettuce. *J Plant Physiol* 167: 1239-1247.

Annexes

Annexe 1 : fiches techniques

Fiche technique 1

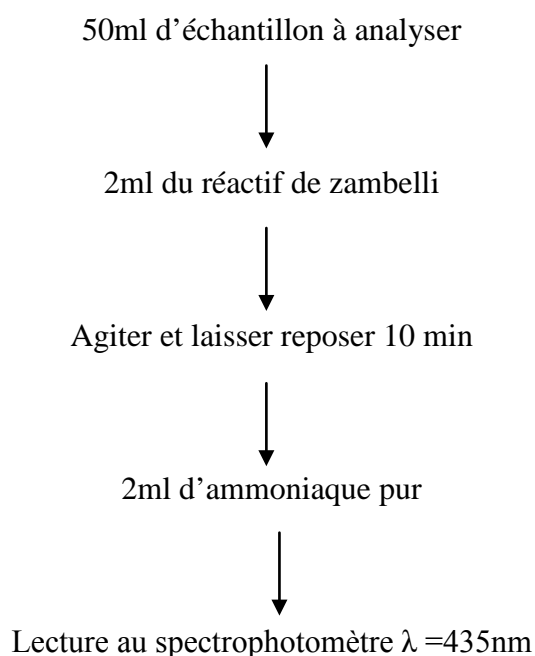
Dosage des nitrites NO_2^-

Méthode au réactif de zambelli

- **Principe :**

L'acide sulfurique en milieu chlorhydrique en présence d'ions NH_4^+ et de phénol forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en NO_2^- .

- **Mode opératoire**



NB : tenir compte de la valeur du témoin (courbe d'étalonnage)

Réactifs :

- Ammoniaque pur (d=1.19).
- Réactif de zambelli : - Acide chlorhydrique pur.....260ml
 - Acide sulfanilique.....5g
 - Phénol cristallisé7.5g
 - NH_4CL135g
 - E.D.....625ml

Préparation du réactif de zambelli

Dans une fiole jaugée de 11 introduire : l'acide chlorhydrique et l'E.D, y dissoudre l'acide sulfonique et le phénol en chauffant légèrement au bain Marie, après dissolution complète ajouter NH_4Cl , agiter jusqu'à dissolution, après refroidissement, ajuster le volume à 1 litre avec de l'eau distillée.

- Solution mère étalon de NO_2^- à 0.23g/l

- nitrite de Na^+ 0.345g

- E.D fraîche100ml

Cette solution se conserve mieux si l'on ajoute 1ml du chloroforme.

- Solution fille étalon d'ion NO_2^- à 0.0023g/l : mener 1ml de la solution mère à 100ml avec de l'E.D .

Courbe d'étalonnage :

N° de foiles	T	1	2	3	4	5
Solution étalon de NO_2^- 0.023g/l	0	1	5	10	15	20
E.D (ml)	50	49	45	40	35	30
Réactif de zambelli	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 min et ajouter :						
ammoniaque	2	2	2	2	2	2
Correspondance en mg/l de NO_2^-	0	0.046	0.23	0.46	0.69	0.92

Lecture au spectrophotomètre à $\lambda=435$ et construire la courbe.

- **Expression des résultats :**

Pour une prise d'essai de 50ml la courbe donne directement la teneur en NO_2^- exprimer en mg de NO_2^-/l .

Cette valeur multipliée par 0.305 donne la valeur de l'azote nitreux exprimée en mg/l d'eau.

Mode opératoire :

10ml d'échantillon. + 0.5ml du réactif de Folin.



Après 5min ajouter 2ml de solution de Na₂CO₃



Attendre 10min et effectuer la lecture à 750nm

Gamme étalon :

Tubes	T	I	II	III	IV
Solution fille (1/20)	0	0.2	0.5	1	2
E.D	10	9.8	9.5	9	8
Correspondance en mg/l	0	1	2.5	5	10

Réactifs :

- Acide tanique : 1g de l'acide dans 1000ml (solution mère)
- Solution fille : dilution de la solution mère au 1/20

Teneur des polyphénols exprimée en g/l d'acide Tanique Folin-dennis

- Folin-dennis :

Ajouter à 75ml d'E.D dans un erlen à col rodé

- Tungstate de Na⁺10g
- Acide phosphomolybdique2g
- Acide phosphorique concentré.....10ml

Le tout est chauffé à reflux pendant 2h après refroidissement on transpose dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète avec de l'E.D.

Méthode de mohr

- principe

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium.

La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

- Mode opératoire

Introduire 100ml d'eau à analyser, préalablement filtrée

Dans une fiole conique de 250ml



Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur

puis une pincée de carbonate de chaux



3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10%



Verser au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent

Jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre

Qui doit persister 1 à 3 minutes

NB : Soit v le nombre millilitres de nitrates d'argent 0.1N utilisés

- Réactifs

- Acide nitrique pur
- Carbonate de calcium pur
- solution de chromate de potassium à 10%

Expression des résultats

Pour une prise de 100ml :

la teneur en chlorures, exprimée milligrammes de Cl^- par litre d'eau

la teneur en chlorures, exprimée milligrammes de NaCl par litre d'eau

Les MES peuvent être déterminées par deux façons :

- Par filtration
- Par centrifugation

➤ **Filtration**

- Principe :

L'eau est filtrée et le poids de matières retenue par filtre est déterminé par pesé différentielle

- Mode opératoire

Laver le disque de filtration à l'E.D

Le sécher à 105°C jusqu'à masse constatée dans un dessiccateur (P_0)



Placer le disque sur le dispositif de filtration

Verser un volume V connu de l'échantillon sur le filtre



Rincer avec 10ml d'eau distillée, l'éprouvette contenant l'eau à analyser

Faire passer sur le filtre cette eau de lavage



Laisser essorer le filtre, sécher à 105°C

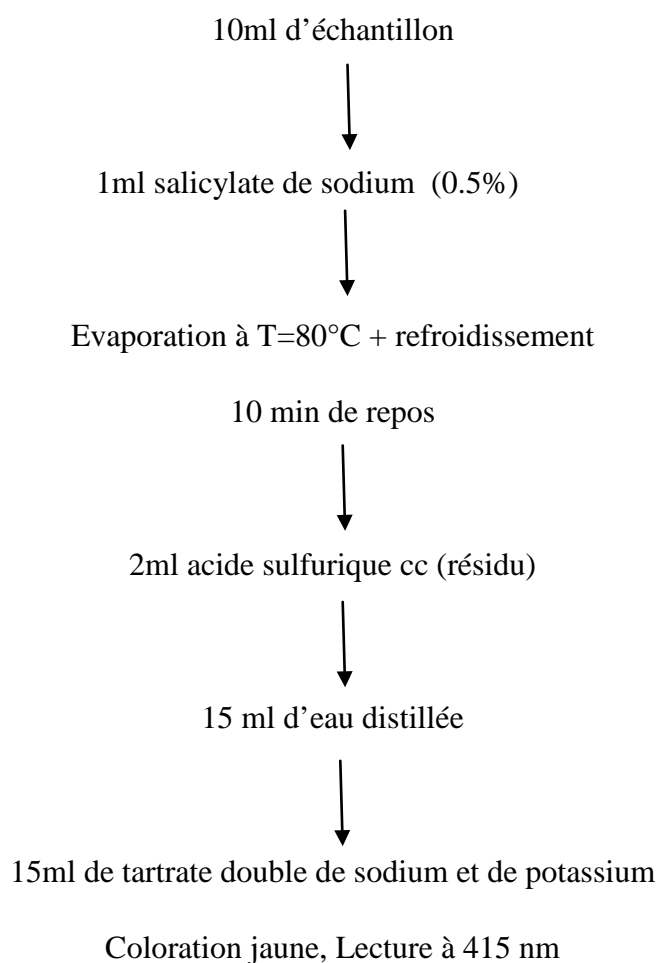


Refroidir au dessiccateur et peser à 0.1mg près jusqu'à masse constante (P_1)

➤ **principe :**

Dosage par la méthode de salicylate de sodium Nitrate en présence de salicylate paranitro-salicylate coloré en jaune susceptible d'un dosage colorimétrique.

Mode opératoire



➤ **Réactifs**

- Solution de salicylate de sodium à 0.5%
- Acide sulfurique d'hydroxyde de sodium
- Solution d'hydroxyde de sodium
- Tartrate double de sodium et de potassium

Annexe 2 : Bulletin officiel

1520

BULLETIN OFFICIEL

N° 5062 – 30 ramadan 1423 (5-12-2002)

Arrêté conjoint du ministre de l'équipement et du ministre chargé de l'aménagement du territoire, de l'urbanisme, de l'habitat et de l'environnement n° 1276-01 du 10 chaabane 1423 (17 octobre 2002) portant fixation des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation.

LE MINISTRE DE L'EQUIPEMENT,

LE MINISTRE CHARGE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE,
DE L'URBANISME, DE L'HABITAT ET DE L'ENVIRONNEMENT,

Vu le décret n° 2-97-787 du 6 chaoual 1418 (4 février 1998) relatif aux normes de qualité des eaux et à l'inventaire du degré de pollution des eaux ;

Vu le décret n° 2-97-875 du 6 chaoual 1418 (4 février 1998) relatif à l'utilisation des eaux usées ;

Après avis du ministre de la santé et du ministre de l'agriculture, du développement rural et des eaux et forêts,

ARRÊTENT :

ARTICLE PREMIER. – A compter de la date de publication du présent arrêté conjoint, les normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation visées à l'article premier du décret n° 2-97-787 susvisé sont fixées au tableau joint au présent arrêté.

ART. 2. – Toute eau destinée à l'irrigation doit satisfaire aux normes de qualité fixée au tableau joint au présent arrêté.

Toutefois, l'agence de bassin peut, lorsque les ressources en eau disponibles ne sont pas suffisantes, permettre l'utilisation pour l'irrigation des eaux dont les valeurs limites relatives à la

salinité, aux ions toxiques et aux effets divers ne répondent pas à celles du tableau mentionné à l'alinéa ci-dessus.

ART. 3. – Le nombre minimal d'échantillons sur la base duquel une eau destinée à l'irrigation est dite conforme aux normes fixées dans le tableau mentionné à l'article 2 ci-dessus, est de six (6) par an à raison d'une (1) tous les deux (2) mois à partir de février pour les eaux superficielles, et de deux (2) par an pour les eaux souterraines pendant la période d'irrigation.

Toutefois, pour les eaux usées épurées, le nombre minimal d'échantillons sur la base duquel une eau destinée à l'irrigation est dite conforme aux normes fixées dans le tableau mentionné à l'article 2 ci-dessus, est de :

- quatre (4) par an à raison d'un (1) par trimestre pour analyser les métaux lourds ;
- 24 par an à raison d'un (1) tous les quinze (15) jour pour analyser les paramètres bactériologiques, parasitologiques et physico-chimiques.

Les prélèvements d'échantillons susmentionnés doivent s'effectuer à la sortie des stations d'épuration.

ART. 4. – Pour la délivrance des autorisations d'utilisation des eaux usées conformément au décret susvisé n° 2-97-875 du 6 chaoual 1418 (4 février 1998), l'agence de bassin doit se conformer aux critères ci-après :

CATEGORIE	CONDITIONS DE REALISATION	GROUPE EXPOSE	NEMATODES INTESTINAUX (a) [moyenne arithmétique du nombre d'œufs par litre (b)]	COLIFORMES FECALUX [moyenne géométrique du nombre par 100 ml (b)]	PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES susceptibles d'assurer la qualité microbiologique voulu
A	Irrigation de cultures destinées à être consommées crues, des terrains de sport, des jardins publics (c).	Ouvriers agricoles, Consommateurs Public	Absence	≤ 1000 (d)	Une série de bassins de stabilisation conçus de manière à obtenir la qualité microbiologique voulue ou tout autre traitement équivalent.
B	Irrigation de cultures céréalières, industrielles et fourragères, des pâturages et des plantations d'arbres (d).	Ouvriers agricoles	Absence	Aucune norme n'est recommandée	Rétention en bassin de stabilisation pendant 8-10 jours ou tout autre procédé permettant une élimination équivalent des helminthes et des coliformes fécaux.
C	Irrigation localisée des cultures de la catégorie B si les ouvriers agricoles et le public ne sont pas exposés.	Aucun	Sans objet	Sans objet	Traitement préalable en fonction de la technique d'irrigation, mais au moins une décantation primaire.

(a) *Ascaris*, *trichuris* et *ankylostomes*.

(b) Durant la période d'irrigation.

(c) Une directive stricte (< 200 coliformes fécaux par 100 ml) est justifiée pour les pelouses avec lesquelles le public peut avoir un contact direct, comme les pelouses d'hôtels.

(d) Dans le cas des arbres fruitiers, l'irrigation doit cesser deux semaines avant la cueillette et aucun fruit tombé ne doit être ramassé. L'irrigation par aspersion est interdite.

ART. 5. – Tout échantillon sur la base duquel l'eau destinée à l'irrigation est dite conforme aux normes fixées dans le tableau mentionné à l'article 2 ci-dessus, doit être un échantillon composite de vingt-quatre (24) heures.

Au sens du présent arrêté, on entend par échantillon composite tout mélange de façon intermittente ou continue en proportions adéquates d'au moins six échantillons ou parties d'échantillons et dont peut être obtenue la valeur moyenne du paramètre désiré.

ART. 6. – Les échantillons prélevés lors des inondations, des pollutions accidentelles et des catastrophes naturelles ne sont pas considérés pour juger de la conformité de cette eau aux normes mentionnées à l'article 2 ci-dessus.

ART. 7. – Les paramètres indicateurs de la qualité de l'eau destinée à l'irrigation sont mesurés selon les méthodes normalisées.

ART. 8. – Le présent arrêté conjoint est publié au *Bulletin officiel*.

Rabat, le 10 chaabane 1423 (17 octobre 2002).

Le ministre chargé
de l'aménagement du territoire,
de l'urbanisme, de l'habitat
et de l'environnement,

Le ministre de l'équipement,

BOUAMOR TAGHOUAN,

MOHAMED EL YAZGHI.

Tableau des normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation

	Paramètres	Valeurs limites
PARAMETRES BACTERIOLOGIQUES		
1	Coliformes fécaux	1000/100 ml *
2	Salmonelle	Absence dans 51
3	Vibrien Cholérique	Absence dans 450 ml
PARAMETRES PARASITOLOGIQUES		
4	Parasites pathogènes	Absence
5	Œufs, Kystes de parasites	Absence
6	Larves d'Ankylostomides	Absence
7	Fluococercaires de Schistosoma hoematobium	Absence
PARAMETRES TOXIQUES (1)		
8	Mercure (Hg) en mg/l	0,001
9	Cadmium (Cd) en mg/l	0,01
10	Arsenic (As) en mg/l	0,1
11	Chrome total (Cr) en mg/l	0,1
12	Plomb (Pb) en mg/b	5
13	Cuivre (Cu) en mg/l	0,2
14	Zinc (Zn) en mg/l	2
15	Sélénium (Se) en mg/l	0,02
16	Fluor (F) en mg/l	1
17	Cyanures (Cn) en mg/l	1
18	Phénols en mg/l	3
19	Aluminium (Al) en mg/l	5
20	Béryllium (Be) en mg/l	0,1
21	Cobalt (Co) en mg/l	0,05
22	Fer (Fe) en mg/l	5
23	Lithium (Li) en mg/l	2,5
24	Manganèse (Mn) en mg/l	0,2
25	Molybdène (Mo) en mg/l	0,01
26	Nickel (Ni) en mg/l	0,2
27	Vanadium (V) en mg/l	0,1

* 1.000 CF/100 ml pour les cultures consommées crues.

(1) Contrôlés uniquement lorsque l'eau concernée est susceptible d'être atteinte par une eau usée.

Paramètres		Valeurs limites
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES		
SALINITE		
28	Salinité totale (STD) mg/l *	7680
	Conductivité électrique (CE) mS/cm à 25°C*	12
29	Infiltration le SAR** = 0 - 3 et CE = 3 - 6 et CE = 6 - 12 et CE = 12 - 20 et CE = 20 - 40 et CE =	< 0,2 < 0,3 < 0,5 < 1,3 < 3
IONS TOXIQUES (affectant les cultures sensibles)		
30	Sodium (Na)	
	. Irrigation en surface (SAR**)	9
	. Irrigation par aspersion (mg/l)	69
31	Chlorure (Cl)	
	. Irrigation de surface (mg/l)	350
	. Irrigation par aspersion (mg/l)	105
32	Bore (B) (mg/l)	3
EFFETS DIVERS (affectant les cultures sensibles)		
33	Température (°C)	35
34	Ph	6,5-8,4
35	Matières en suspension en mg/l	
	Irrigation gravitaire	2.000
	Irrigation par aspersion et localisée	100
36	Azote nitrique (N-NO ₃) en mg/l	30
37	Bicarbonate (HCO ₃) [Irrigation par aspersion en mg/l]	518
38	Sulfates (SO ₄) en mg/l	250

* A partir d'une conductivité électrique de 3mS/cm, une eau nécessite des restrictions sévères pour l'irrigation, mais des rendements de 50% du rendement potentiel peuvent être réalisés avec des eaux de 8,7 mS/cm (cas de l'orge).

**SAR= sodium absorption ratio (coefficient d'absorption du sodium).

CE = conductivité électrique