

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ EL HADJ LAKHDAR  
BATNA  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de*

## MAGISTER

*En Chimie de l'Eau / Dessalement et Environnement*

*par : M<sup>me</sup> : BEHLOUL SAMIA*

*Thème*

# ÉVALUATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS L'EAU DU BARRAGE DE TIMGAD

*Devant la commission d'examen :*

|                     |                           |              |                           |
|---------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| ❖ <i>Président</i>  | M. K. BOUHIDEL            | <i>Prof.</i> | Université de BATNA       |
| ❖ <i>Rapporteur</i> | M. A. ZERTAL              | <i>Prof.</i> | Université de Constantine |
| ❖ <i>Examineur</i>  | M. M. BOUHLASSA           | <i>M.C.</i>  | Université de Constantine |
| ❖ <i>Examineur</i>  | M. M. BENCHEIKH EL HOCINE | <i>Prof.</i> | Université de Constantine |

*Année : 2009*

# Remerciements

Je tiens à remercier très sincèrement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Ces remerciements vont principalement au Docteur S. DRIDI, de l'université de Batna, à qui je dois ma profonde reconnaissance et un grand remerciement de m'avoir dirigée durant trois ans.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur A. ZERTAL, Professeur de l'Université de Constantine, pour son engagement de m'aider à achever mon travail. J'avoue que ses compétences scientifiques, ses encouragements et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur K. BOUHIDEL, Professeur de l'université de Batna, qui me fait l'honneur de présider le jury et en étant examinateur de ce mémoire. Je le remercie aussi pour le soutien qu'il m'a apporté au début de la réalisation du travail expérimental

Je remercie aussi les membres du jury Docteur M. BOUHLASSA et Professeur M. BENCHEIKH EL HOCINE, de l'Université de Constantine, pour avoir aimablement accepté de juger ce mémoire.

Un grand merci à l'équipe de laboratoire de L'ADE de Batna pour tout l'aide quelle m'a apporté.

Je tiens à remercier également l'équipe de laboratoire de l'ERIS plus particulièrement Monsieur BELHOUCHE, Monsieur BOUABA, KARIMA, AYOUB, B.KARIMA pour l'accueil chaleureux et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté lors de mon stage au sein de leur entreprise.

Je tiens à remercier vivement Docteur S. MEHENNAOUI, de l'institut de science vétérinaire de Batna, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Melle Oulmi et à Monsieur Nacer de l'université de Batna, à Monsieur Khaled.T, de la STEP, ainsi qu'à Monsieur Ramdani de CFP.

Une pensée toute particulière à ma famille pour son soutien morale précieux pendant toutes mes années d'études.

Un grand merci à mon mari qui m'a toujours soutenu, encouragé, aidé et conseillé. Il me tient à cœur d'insister sur l'extrême importance de sa présence, qui a toujours été une merveilleuse source de réconfort et tendresse.

Je voudrais finalement remercier mes parents à qui je dois tant. Merci de votre soutien, vos encouragements et votre présence tout au long de mon cursus.

# Table des matières

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Table de matières.....     | 4  |
| Liste des figures.....     | 8  |
| Liste des tableaux.....    | 9  |
| Introduction générale..... | 11 |

## Chapitre 1 Partie bibliographique

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Partie I.A : Généralité sur les eaux.....</b>                             | <b>14</b> |
| <i>A.1 Introduction.....</i>   | <i>14</i> |
| <i>A.2 Cycle de l'eau.....</i>   | <i>14</i> |
| <i>A.3 Qualité de l'eau.....</i>   | <i>15</i> |
| A.3.1 Paramètres organoleptiques.....  | 15        |
| A.3.2 Paramètres physico-chimiques.....                                      | 15        |
| A.3.3 Paramètres concernant les substances "indésirables" .....              | 16        |
| A.3.4 Paramètres concernant des substances "Toxiques.....                    | 19        |
| A.3.5 Paramètres bactériologiques.....                                       | 20        |
| A.3.6 Pesticides et produits apparentés.....                                 | 20        |
| <i>A.4 Sources principales d'eaux brutes.....</i>                            | <i>20</i> |
| A.4.1 Eaux de pluie.....   | 20        |
| A.4.2 Eaux de surface.....   | 21        |
| a) Eaux de rivière (partie amont).....                                       | 21        |
| b) Eaux de rivière (partie Aval).....  | 21        |
| c) Eaux de lac.....  | 21        |
| A.3.3 Eaux souterraines.....   | 22        |
| A.4.4 Eaux des mers et océans.....   | 22        |
| <br>   |           |
| <b>Partie I.B : Matière Organique des milieux aquatiques.....</b>            | <b>23</b> |
| <i>B.1 Généralité sur la matière organique.....</i>                          | <i>23</i> |
| B.1.1 Origine de la Matière Organique (MO) dans les eaux superficielles..... | 23        |
| B.1.2 Formes physiques de la MO.....   | 23        |
| a) Matière Organique Particulaire (MOP).....                                 | 23        |
| b) Matière organique dissoute (MOD).....                                     | 24        |
| B.1.3 Constituants de la matière organique dissoute.....                     | 24        |
| B.1.3.1 Matière organique naturelle.....                                     | 24        |
| a) Substances non humiques.....  | 25        |
| b) Substances humiques.....  | 25        |
| b.1) Propriétés chimiques.....   | 25        |

|  |           |
|--|-----------|
| b.2) Propriétés physico-chimiques des matières humiques.....                 | 28        |
| B.1.3.2 Matière organique anthropique (Micropolluant organique).....         | 28        |
| <b>B.2 Caractérisation de la matière organique.....</b>                      | <b>29</b> |
| B.2.1 Caractérisation chimique.....  | 29        |
| a) Analyse élémentaire.....  | 29        |
| b) Analyse fonctionnelle.....  | 29        |
| B.2.2 Caractérisation physico-chimique de la matière organique.....          | 30        |
| a) Taille des molécules (Techniques de taille).....                          | 30        |
| a.1) Filtration.....   | 30        |
| a.2) Chromatographie d'exclusion stérique.....                               | 30        |
| b) Hydrophobie et acidité.....   | 31        |
| B.2.3 Méthodes de caractérisation.....                                       | 32        |
| a) Indice permanganate.....  | 32        |
| b) Demande chimique en oxygène (DCO).....                                    | 32        |
| c) Demande Biochimique en Oxygène (DBO).....                                 | 32        |
| d) Analyse du Carbone Organique.....   | 33        |
| e) Analyse de l'Azote Organique (AOD).....                                   | 34        |
| f) Absorbance dans l'ultraviolet (UV).....                                   | 34        |
| <b>B.3 Extraction et concentration de la matière organique.....</b>          | <b>35</b> |
| B.3.1 Extraction liquide - liquide.....                                      | 36        |
| B.3.2 Extraction liquide - solide.....                                       | 36        |
| a) Principe.....   | 36        |
| b) Les différents supports.....  | 37        |
| b.1) Silices greffées.....   | 37        |
| b.2) Echangeurs d'ions.....  | 37        |
| b.3) Charbon actif.....  | 38        |
| b.4) Résines adsorbantes XAD.....  | 38        |
| b.5) Mélange de supports.....  | 39        |
| <b>B.4 Analyse de la matière organique concentrée.....</b>                   | <b>39</b> |
| <br>   |           |
| <b>Partie I.C : Les pesticides.....</b>                                      | <b>40</b> |
| <b>C.1 Classification.....</b>   | <b>40</b> |
| C.1.1 Classification par catégorie de produits.....                          | 41        |
| a) Les herbicides.....   | 41        |
| b) Les fongicides.....   | 41        |
| c) Les insecticides.....   | 41        |
| C.1.2 Classification en fonction de la nature chimique.....                  | 42        |
| <b>C.2 Dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement.....</b> | <b>42</b> |
| C.2.1 Dégradation.....   | 43        |
| a) Dégradation biotique.....   | 43        |

|   |    |
|---|----|
| b) Dégradation abiotique.....                         | 44 |
| C.2.2 Rétention.....                                  | 44 |
| C.2.3 Transferts.....                                 | 44 |
| a) Transfert vers l'atmosphère ou volatilisation..... | 44 |
| b) Transfert vers les eaux de profondeur.....         | 44 |
| c) Transfert vers les eaux de surface.....            | 45 |
| C.3 Toxicité des pesticides.....                      | 45 |

## **I.D : Matière organique de l'eau du Barrage de Timgad..... 47**

*D.1 Pesticides utilisés dans la région de Batna..... 47*

*D.2 Analyse de la MO de l'eau du Barrage..... 50*

## **Chapitre II Méthodes Expérimentales**

*II.1 Introduction..... 52*

*II.2 Réactifs et solutions..... 52*

    II.2.1 Produits..... 52

    II.2.2 Solvants..... 53

    II.2.3 Supports..... 53

*II.3 Méthodes analytiques..... 53*

    II.3.1 Matières en suspension et sels dissouts..... 53

    II.3.2 Analyses physico-chimiques des eaux du Barrage..... 54

        a) Dosage volumétrique..... 54

        b) Dosage colorimétriques..... 54

    II.3.3 Méthodes de caractérisation de la Matière organique..... 55

        a) Oxydabilité au permanganate de potassium..... 55

        b) Demande chimique en oxygène (DCO)..... 56

        c) Azote total : méthode de Kjeldahl..... 56

        d) Demande biochimique en oxygène (DBO)..... 57

    II.3.4 Méthodes spectrométriques..... 58

    II.3.5 Méthodes Chromatographiques..... 59

*II.4 Démarche expérimentale..... 64*

    II.4.1 Méthodologie de prélèvement, de filtration et de conservation  
des échantillons..... 64

        a) Flaconnage de prélèvements..... 64

        b) Prélèvements manuels sur le terrain..... 65

        c) Filtration et Conditionnement des échantillons..... 65

    II.4.2 Méthodes de Concentration de la MO et d'extraction des pesticides..... 65

        a) Extraction liquide-liquide..... 66

        b) Extraction liquide-solide..... 66

## Chapitre III Résultats et discussions

|   |     |
|---|-----|
| <b>III.A Site d'étude : Barrage de Koudiat Medouar</b> .....      | 70  |
| III.A.1 Localisation et situation géographique.....               | 70  |
| III.A.2 Objectif de l'aménagement.....                            | 70  |
| III.A.3 Caractéristiques Principales de l'aménagement.....        | 71  |
| <b>III.B Analyses physico-chimiques de l'eau du barrage</b> ..... | 72  |
| III.B.1 Effet de la profondeur du point du prélèvement.....       | 72  |
| III.B.2 Efficacité du traitement appliqué.....                    | 73  |
| III.B.3 Prélèvements en amont et en aval.....                     | 74  |
| <b>III.C Analyse de la matière organique</b> .....                | 79  |
| III.C.1 Paramètres globaux de caractérisation de la MO.....       | 79  |
| III.C.2 Analyse par les méthodes spectroscopiques.....            | 89  |
| III.C.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....          | 89  |
| III.C.2.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible.....               | 93  |
| III.C.3 Analyse par les méthodes chromatographiques.....          | 94  |
| III.C.3.1 Chromatographie sur couche mince.....                   | 94  |
| III.C.3.2 Chromatographie en phase gazeuse.....                   | 97  |
| a) Recherche des substances humiques dans l'eau du barrage        |     |
| Détermination du potentiel de formation des trihalométhanes (THM  | 99  |
| III.C.3.3 Analyses en HPLC.....                                   | 101 |
| III.C.3.4 Analyses en GC-MS.....                                  | 105 |
| <b>Conclusion générale</b> .....                                  | 115 |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                          | 119 |
| <b>Annexes</b> .....  |     |
| Annexe 1 : Méthodes d'analyses.....                               | 125 |
| Annexe 2 : Paramètres de caractérisation.....                     | 128 |
| Annexe 3 : Courbes d'étalonnage (Analyses par HPLC).....          | 132 |

## LISTE DES FIGURES

|                      |  |     |
|----------------------|--|-----|
| <b>Fig. I.B.1</b>    | Structure proposée d'un "noyau" d'acides fulviques.....                                | 26  |
| <b>Fig. I.B.2</b>    | Structure proposée d'un "noyau" d'acides humiques.....                                 | 27  |
| <b>Fig. I.B.3</b>    | Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique.....                           | 27  |
| <b>Fig. I.C.1</b>    | Répartition mondiale des produits phytosanitaires.....                                 | 41  |
| <b>Fig. I.C.2</b>    | Dispersion des pesticides dans l'environnement.....                                    | 43  |
| <b>Fig. II.1</b>     | Dosage de l'Azote Kjeldahl, montage de distillation.....                               | 57  |
| <b>Fig. II.2</b>     | Schéma simplifié d'un chromatographe liquide (HPLC).....                               | 61  |
| <b>Fig. II.3</b>     | Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz (GC).....                                   | 62  |
| <b>Fig. II.4</b>     | Chromatographe (en phase gazeuse) GC- 17 A.....  | 63  |
| <b>Fig. II.5</b>     | Schéma récapitulatif du procédé d'extraction et de clean up.....                       | 66  |
| <b>Fig. III.A.1</b>  | Localisation du barrage de Timgad.....   | 70  |
| <b>Fig. III.B.1</b>  | Variation du pH en Amont et en Aval du barrage (2006 2008).....                        | 75  |
| <b>Fig. III.B.2</b>  | Variation de la conductivité en Amont et en Aval du barrage (2006-2008).....           | 76  |
| <b>Fig. III.B.3</b>  | Variation de la Turbidité en Amont et en Aval du barrage (2006-2008).....              | 77  |
| <b>Fig. III.C.1</b>  | Evolution de l'oxydabilité au permanganate de potassium de l'eau brute du barrage..... | 80  |
| <b>Fig.III.C.2</b>   | Evolution de la demande chimique en oxygène de l'eau brute du barrage.....             | 83  |
| <b>Fig.III.C.3</b>   | Evolution de la demande biochimique en oxygène de l'eau brute du barrage.....          | 85  |
| <b>Fig. III.C.4</b>  | Evolution de l'azote Kjeldahl (NTK) de l'eau brute du barrage.....                     | 88  |
| <b>Fig.III.C.5</b>   | Spectre IR de l'extrait hexanique.....   | 90  |
| <b>Fig.III.C.6</b>   | Spectre IR de l'extrait dichlorométhanique.....  | 91  |
| <b>Fig.III.C.7</b>   | Spectre de l'extrait chloroformique.....   | 92  |
| <b>Fig.III.C.8</b>   | Spectre de l'extrait butanolique.....  | 92  |
| <b>Fig.III.C.9</b>   | Spectre UV de l'échantillon d'eau.....   | 93  |
| <b>Fig.III.C.10</b>  | CCM de l'extrait chloroformique.....   | 95  |
| <b>Fig.III.C.11</b>  | CCM de l'extrait de l'eau de l'amont du barrage.....                                   | 96  |
| <b>Fig.III.C.12</b>  | Chromatogramme (CPG) de l'extrait hexanique (2006).....                                | 98  |
| <b>Fig. III.C.13</b> | Chromatogrammes des trois extraits.....  | 103 |
| <b>Fig. III.C.14</b> | Spectres UV-visible des produits de l'extrait hexanique.....                           | 104 |

|                      |  |     |
|----------------------|--|-----|
| <b>Fig. III.C.15</b> | Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait hexanique....  | 106 |
| <b>Fig. III.C.16</b> | Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait chloroformique.....  | 106 |
| <b>Fig. III.C.17</b> | Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait chloroformique. Recherche des pesticides (cas du Bifenthrine)..... | 111 |

## LISTE DES TABLEAUX

|                        |  |     |
|------------------------|--|-----|
| <b>Tableau I.B.1</b>   | Fractions de la MOD et types de Composés.....  | 31  |
| <b>Tableau I.D.1</b>   | Structures chimiques des pesticides utilisés dans l'agriculture Batna.....   | 48  |
| <b>Tableau II.1</b>    | Conditions opératoires de l'analyse par HPLC.....  | 62  |
| <b>Tableau III.B.1</b> | Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du barrage en fonction de la profondeur du prélèvement (Automne 2006)..... | 72  |
| <b>Tableau III.B.2</b> | Caractéristiques physico-chimiques de l'eau "Aval du barrage" (printemps 2008).....                                    | 73  |
| <b>Tableau III.B.3</b> | Caractéristiques physico-chimiques de l'eau "Aval et Amont" du barrage (a : Printemps 2008, b : Automne 2008).....     | 74  |
| <b>Tableau III.C.1</b> | Paramètres de caractérisation de la MO "Aval et Amont" du barrage.....   | 79  |
| <b>Tableau III.C.2</b> | Système d'Évaluation de la Qualité de l'eau.....   | 82  |
| <b>Tableau III.C.3</b> | Potentiel de formation de THM dans l'eau du barrage (2006)....   | 100 |
| <b>Tableau III.C.4</b> | Spectres de masse des produits détectés dans l'extrait Hexanique.....  | 107 |
| <b>Tableau III.C.5</b> | Spectres de masse des produits détectés dans l'extrait chloroformique.....   | 110 |
| <b>Tableau III.C.6</b> | Caractéristiques physico-chimiques des matières actives détectées dans les eaux du barrage.....                        | 113 |

# *Introduction générale*

## Introduction générale

La matière organique joue un rôle essentiel dans l'environnement. Elle constitue le substrat indispensable au développement de la vie biologique, car elle est une source majeure de carbone et d'énergie pour les micro-organismes. La Matière Organique joue également un rôle important dans la chimie des eaux en tant qu'électrolyte dans les réactions acido-basique, ainsi que dans les réactions de dissolution/précipitation des minéraux. En s'adsorbant sur les particules, elle conditionne en grande partie leurs propriétés de surface qui contrôlent la solubilité de nombreux polluants, qu'ils soient organiques (pesticides) ou inorganiques (métaux lourds).

L'expression de Matière Organique (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle et anthropique d'un écosystème. La MO Dissoute (MOD) est opérationnellement distinguée de la MO Particulaire (MOP) par une filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ . La MOD dans les systèmes aquatiques est constituée d'un mélange extrêmement complexe de molécules dont la majorité n'est pas structurellement identifiée à l'heure actuelle (Filella, 2008). L'étude et l'identification des divers constituants de la matrice organique constituent une tâche très délicate, c'est pourquoi de nombreuses techniques analytiques et procédures opératoires ont été développées.

La matière organique, présente naturellement dans l'eau mais dont les teneurs pourraient varier suivant les activités anthropiques, pose des problèmes réels pour le traitement et la mise à disposition d'eau potable. Parmi ces problèmes on peut citer :

- ❖ la formation de substances très toxiques : la MO peut être associée avec des espèces planctoniques dont certaines produisent des toxines;
- ❖ la modification du transfert de micropolluants : la MO peut complexer certaines molécules comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elle peut également former des complexes solubles ou insolubles avec les éléments métalliques;

- ❖ la nécessité d'un dispositif de traitement, en structures et en réactifs, sans compter les quantités de boues générées plus coûteux, notamment dans le cas des eaux très chargées en MO (fortes teneurs) ;
- ❖ la formation de trihalométhanes (T.H.M.) et/ou d'acides haloacétiques (A.H.A.) dans les eaux distribuées : il est actuellement bien établi que la matière organique favorise la production de ces substances très toxiques ;
- ❖ elle est souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts ennuyants pour le consommateur ;
- ❖ enfin, la MO sert de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution.

La matière organique pose donc un réel problème de santé publique, ce qui justifie les précautions réglementaires et les dispositions que doivent se prendre lors de la production d'eaux potables.

Devant cet état de fait et dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à approfondir les connaissances sur la MO contenue dans l'eau du barrage de KOUDIAT MEDOUAR, destinée à la potabilisation, notamment en terme d'évaluation et de caractérisation.

Ce mémoire s'articule en trois chapitres :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique qui présente l'état actuel des connaissances sur la MO et plus particulièrement les sources, la caractérisation et l'extraction de ces substances. Un deuxième volet, consacré aux pesticides, résume les principaux travaux de la littérature sur leur classification, dégradation, dispersion et devenir dans l'environnement...). Dans le deuxième chapitre le matériel et les méthodes expérimentales sont présentées, ainsi que les caractéristiques des appareillages et les produits utilisés ; les protocoles expérimentaux sont également détaillés. Enfin, les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans le troisième chapitre. Une conclusion générale et perspectives clôt ce document.

# *Chapitre I*

## *Partie bibliographique*

## I.A/ Généralités sur les eaux

### A.1 Introduction

L'eau est une ressource indispensable à toutes les formes de vie et aux écosystèmes de la Terre. De plus, c'est l'élément clé pour la santé humaine, l'agriculture et l'industrie.

L'eau recouvre 70% de la superficie du globe, mais malheureusement 97 % de cette eau est salée et non potable et ne convient pas à l'irrigation. L'eau douce, elle, représente 3% de l'eau totale de notre planète. Dans ce faible pourcentage, les rivières et les lacs représentent 0,3%, alors que tout le reste est stocké dans les calottes polaires glacières (Hernández, 2006).

Aujourd'hui, au vingt-et-unième siècle, l'eau est devenue encore plus importante qu'elle ne l'était dans le passé en raison de l'urbanisation et de la croissance démographique rapide dans les pays en développement, associés avec les effets des changements climatiques.

La répartition des ressources en eau douce dans le monde est très inégale. Les régions du monde les plus pauvres en eau douce sont le Proche-Orient et l'Afrique. Les pays arabes, qui présentent des zones arides et semi-arides, sont parmi les plus pauvres en eau. Les causes de la diminution de l'eau douce disponible sont multiples. Parmi les plus importantes, on trouve le taux actuel d'accroissement démographique, les usages domestiques, la consommation accrue de l'eau par l'agriculture, la pollution industrielle, la salinisation... (Paquerot, 2007).

### A.2 Cycle de l'eau

L'eau parcourt un cycle éternel. Chauffée par le soleil, l'eau des océans, des mers, des rivières et des lacs s'évapore. A ce volume s'ajoute la vapeur d'eau issue de l'évapotranspiration des plantes. Toute cette vapeur d'eau provoque la formation, dans la haute atmosphère, des nuages qui, par condensation se transforment en précipitations (pluie, neige, grêle) ou de brouillard. La plus grande partie de l'eau

tombe directement dans les océans. Le reste atteint les continents, où 60% s'évapore à nouveau, seul 25% s'infiltré dans la terre et alimente les nappes souterraines. Enfin, 15% ruisselle et rejoint les cours d'eau ... pour retrouver ensuite l'océan, puis le cycle recommence (Gillis, 1998).

### **A.3 Qualité de l'eau**

Les paramètres de contrôle de la qualité de l'eau peuvent être répartis en 6 groupes essentiels :

#### ***A.3.1 Paramètres organoleptiques***

Il s'agit de la saveur, de l'odeur, de la couleur et de la transparence de l'eau. Ils n'ont pas de signification sanitaire mais la dégradation de l'une de ces caractéristiques peut signaler une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations. L'eau doit être limpide, claire, aérée et ne présenter ni saveur ni odeur désagréables.

#### ***A.3.2 Paramètres physico-chimiques***

##### **➤ Température**

La température de l'eau a une influence sur ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, toute variation de température de l'eau entraîne une modification du comportement des traitements qui lui sont appliqués (coagulation, floculation, décantation, filtration, désinfection et oxygénation). Il est donc important de connaître la température de l'eau et ses variations saisonnières, afin de pouvoir optimiser les traitements, ... (Mauguin et al, 2004).

##### **➤ Potentiel Hydrogène (pH)**

Le pH mesure la concentration en ions  $H^+$  de l'eau. L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 à 14 ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C. Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. Des pH faibles (eaux acides) augmentent notamment le risque de présence de métaux sous une forme ionique plus toxique. Un pH

inférieur à 5 ou supérieur à 9, réduit considérablement le nombre d'espèces végétales et animales. Généralement, le développement optimal est obtenu lorsque la valeur du pH s'étend entre 6.5 et 8.5 (OMS, 1993).

#### ➤ **Conductivité**

La mesure de la conductivité de l'eau nous permet d'apprécier la quantité des sels dissous dans l'eau (chlorures, sulfates, calcium, sodium, magnésium...). Les mesures de conductivité et de solides dissous totaux sont importantes pour leur effet sur la corrosion de l'eau. En général, plus ces facteurs sont élevés, plus l'eau est corrosive (Montgomery, 1985).

#### ➤ **Turbidité**

La turbidité est une propriété optique puisque la diffusion de la lumière par les particules dans l'eau lui donne son degré de transparence. Elle est causée par diverses matières particulaires ou colloïdales composées de limon, d'argile, de composés organiques ou inorganiques ainsi que du plancton et d'autres micro-organismes. Les sources des matières particulaires peuvent être d'origine naturelle (particules provenant de la dégradation des végétaux ou de l'érosion du sol) ou anthropique (rejets industriels, agricoles et urbains) (US EPA, 1999).

### **A.3.3 Paramètres concernant les substances "indésirables"**

Ce sont des substances dont la présence est tolérée, tant qu'elle reste inférieure à un certain seuil. Il s'agit essentiellement des espèces suivantes :

#### • **Fer**

Le fer est un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Il est présent dans l'eau sous trois formes : le fer ferreux  $Fe^{2+}$ , le fer ferrique  $Fe^{3+}$  et le fer complexé à des matières organiques (acides humiques, fulviques,.....) et minérales (silicates, phosphates, ...). Dans les eaux bien aérées, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde,  $Fe(OH)_3$ . Dans les eaux souterraines, au contraire, l'absence d'oxygène fait augmenter la concentration du  $Fe(II)$  soluble en solution (Hem, 1972). La présence du fer dans l'eau provient principalement : du lessivage

des sols, avec dissolution des roches et minerais, de la corrosion des canalisations métalliques, de l'utilisation de sels ferriques comme coagulants et des rejets des secteurs industriels qui traitent le fer (Santé Canada, 1978).

Pour des raisons de qualité esthétique ou organoleptique, la concentration du fer dans l'eau potable est fixée de  $\leq 0,3$  mg/L (OMS, 2002).

- **Manganèse**

Cet élément se trouve dans l'eau à l'état soluble, en suspension ou alors sous forme de complexe. Il ne présente aucun caractère de toxicité prouvée. Cependant et pour des raisons d'ordre organoleptique, la concentration de manganèse dans l'eau potable a été fixée à une valeur  $\leq 0,05$  mg/L (OMS, 1998). La présence de cet élément dans les approvisionnements d'eau est indésirable pour plusieurs raisons : à des concentrations supérieures à 0,15 mg/L, le manganèse tache les tissus et les éléments de plomberie; de plus, en fortes concentrations, il donne un mauvais goût aux boissons. Comme le fer, il peut causer des problèmes dans les réseaux de distribution en y favorisant la croissance de microorganismes. Même à des concentrations inférieures à 0,05 mg/L, le manganèse peut former dans la tuyauterie des dépôts qui peuvent se présenter sous la forme de précipités noirs (santé Canada, 1987).

- **Zinc**

Le zinc est un élément nutritif essentiel pour l'homme. Les besoins quotidiens varient de 4 à 10 mg/jour selon l'âge et peuvent même aller à 16 mg/jour pour les femmes enceintes. L'apport alimentaire suffit largement à satisfaire cet apport quotidien recommandé.

Bien que les eaux de surface renferment rarement des concentrations de zinc supérieures à 0,1 mg/L, l'eau du robinet peut renfermer une teneur beaucoup plus élevée à cause de l'utilisation du zinc en plomberie. L'eau contenant des concentrations de zinc supérieures à 5,0 mg/L prend un goût indésirable et peut devenir opalescente et former une couche grasseuse après ébullition (santé Canada, 1979).

- **Cuivre**

L'objectif de qualité esthétique pour le cuivre présent dans l'eau potable est de  $\leq 1,0 \text{ mg/L}$ ; cet objectif a été fixé pour assurer la palatabilité de l'eau et pour réduire au minimum les taches sur la lessive et les accessoires de plomberie. Le cuivre est un élément essentiel pour le métabolisme humain et il est bien connu que sa carence entraîne divers troubles cliniques, notamment l'anémie nutritionnelle chez les nourrissons (Santé Canada, 1992).

- **Chlorure**

Les chlorures sont très répandus dans la nature sous forme de sels de sodium (NaCl), de potassium (KCl) et de calcium (CaCl<sub>2</sub>). La présence de l'ion chlorure (Cl<sup>-</sup>) dans l'eau peut avoir diverses origines, telles que le passage à travers des terrains salés, l'exploitation des puits de pétrole (Pettyjohn, 1971), l'épandage de sel sur les routes pour faire fondre la glace et la neige (Ralston, 1971), etc.

Il n'y a pas de normes concernant les chlorures dans l'eau potable. Cependant, si la teneur est supérieure à 250 mg/l, elle affecte alors le goût de l'eau surtout lorsqu'il s'agit de chlorure de sodium. En plus de telles concentrations peuvent provoquer la corrosion du système de distribution (McConnell, 1972). La capacité que possède l'ion chlorure de former des sels solubles avec de nombreux ions métalliques empêche la formation de films pouvant limiter la corrosion des surfaces métalliques (OMS, 1979).

- **Fluorures**

Le fluor est un élément indispensable à l'homme. Il est présent dans pratiquement tous les tissus et en particulier dans l'os, le cartilage, l'émail dentaire et la thyroïde.

La plus grande partie du fluor absorbé se fixe sur l'émail dentaire, ce qui explique son importance dans la formation et la santé des dents.

L'ingestion par l'eau de boisson constitue la voie principale d'apport du fluor à l'organisme, les aliments en apportant très peu.

Un excès de fluor entraîne des fluoroses dentaires (tâches sur l'émail) et osseuses (déformations articulaires), la raison pour laquelle la concentration maximale acceptable de fluorure dans l'eau potable est fixée à 1,5 mg/L (OMS, 2002).

- **Nitrates**

La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle. Les effets des nitrates sur la santé sont liés à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines au niveau du tube digestif. Chez l'homme, les nitrites sont responsables des risques de méthémoglobinémie aiguë (inhibition du transfert de l'oxygène vers les cellules) qui s'observe principalement chez le nourrisson. Pour que des eaux peuvent être qualifiées de potables, l'OMS recommande des teneurs en nitrates ne dépassant pas 50 mg/l (OMS, 1970).

- **Matières organiques**

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (carbohydrates, acides humiques, pigments et composés d'origine artificielle tels que les hydrocarbures, les solvants chlorés,...) ou en suspension (déchets végétaux, plancton...) que nous avons détaillé dans la Partie B.

#### **A.3.4 Paramètres concernant des substances "Toxiques"**

Une pollution industrielle ou agricole de la ressource (rivières, lacs, etc.) ou une altération des réseaux de distribution par des substances toxiques (le cadmium, le cyanure, le mercure, le plomb, le chrome, le nickel, l'antimoine et le sélénium, ainsi que certains hydrocarbures) peut entraîner facilement une menace sérieuse pour la santé en cas de consommation régulière. Les teneurs tolérées sont extrêmement faibles et nécessitent des analyses très strictes.

### **A.3.5 Paramètres bactériologiques**

Les analyses microbiologiques révèlent la contamination de l'eau par des microorganismes (bactéries, virus, parasites ...etc.). Il existe deux types d'indicateurs bactériens pour l'évaluation de la qualité bactériologique de l'eau :

- Les germes aérobies mésophiles, qui sont des bactéries des milieux naturels et généralement sans danger pour l'homme et qui permettent d'estimer la qualité hygiénique d'une eau.
- Les bactéries *Escherichia coli* et les entérocoques, qui sont des indicateurs d'une contamination fécale. Leur présence dans une eau permet de supposer que des microorganismes pathogènes sont susceptibles de la contaminer.

### **A.3.6 Pesticides et produits apparentés**

Ce sont des substances chimiques, utilisées en agriculture, destinés à la protection, à l'amélioration de la production végétale et à la préservation des récoltes. Cependant, leur utilité est contrebalancée par leur nocivité vis à vis de l'environnement.

## **A.4 Sources principales d'eaux brutes**

On retrouve quatre sources principales d'eaux brutes. Les caractéristiques générales de chacune de ces sources reflètent l'interaction de l'eau et du milieu environnant.

### **A.4.1 Eaux de pluie**

Les eaux de pluie sont habituellement des eaux de bonne qualité. Ce sont également des eaux douces, ne contiennent pas des sels de calcium, de magnésium, de fer ou de manganèse. Ces eaux sont saturées en oxygène (O<sub>2</sub>), en azote, (N<sub>2</sub>) et en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Cependant, dans les régions industrielles, les eaux de pluie peuvent être contaminées par des poussières atmosphériques et des gaz tels que le monoxyde de

carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), les oxydes d'azotes, NO et NO<sub>2</sub>, et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>S). Les gaz constitués à partir d'azote et de soufre sont responsables de l'acidité de certaines pluies dont le pH peut descendre jusqu'à 4,0, on parle alors de pluies acides (Brière, 2000).

#### ***A.4.2 Eaux de surface***

Les eaux de surface peuvent être réparties en trois catégories : les eaux des rivières (parties amont et aval) et les eaux des lacs, que nous détaillons ci-dessous :

##### ***a) Eaux de rivière (partie amont)***

Dans la partie amont d'un cours d'eau, la population est peu dense, et la forêt et les terres cultivées couvrent une bonne proportion de la région. Les eaux, dont le régime d'écoulement est turbulent, sont bien souvent turbides, étant donné qu'elles transportent de grandes quantités de matières en suspension. L'indice de couleur est faible ainsi que la contamination bactérienne. La pollution causée par l'homme ou l'industrialisation y est pratiquement inexistante (Desjardins, 1997).

##### ***b) Eaux de rivière (partie Aval)***

Dans la partie aval d'un cours d'eau, la population est plus dense, les terres sont cultivées et des industries sont implantées. Les eaux y sont donc de moins bonne qualité et plus difficile à traiter qu'en amont (Desjardins, 1997).

##### ***c) Eaux de lac***

Un lac peut être considéré comme un bassin naturel de décantation dont la période de rétention est longue, ce qui a pour effet :

- la réduction de la turbidité des eaux, mais aussi la concentration des bactéries et des virus pathogènes dans ces eaux, grâce à l'effet combiné de la sédimentation et des longs séjours de l'eau dans les lacs.
- l'accroissement de la concentration de certains sels nutritifs comme le phosphore et l'azote, ce qui provoque l'eutrophisation de ces lacs.

### A.3.3 Eaux souterraines

Les eaux souterraines ont généralement une excellente qualité. Leur composition est assez constante au sein d'une même nappe. Elles sont moins vulnérables aux sources de pollution.

Parmi les caractéristiques principales de ces eaux, nous pouvons citer :

- la turbidité faible, compte tenu du fait que les eaux bénéficient d'une filtration naturelle dans le sol,
- la contamination bactérienne réduite,
- la température constante, puisque ces eaux sont à l'abri du rayonnement solaire et de l'atmosphère,
- l'indice de couleur faible. En effet, les eaux souterraines ne sont pas en contact avec les substances végétales, source de la couleur,
- le débit constant. Contrairement à celle des eaux de rivière, la qualité et la quantité des eaux souterraines demeurent constantes durant toute l'année,
- la dureté souvent élevée. Les eaux peuvent être en contact avec des formations rocheuses contenant des métaux bivalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc.) responsables de la dureté,
- la concentration élevée de fer et de manganèse. Ces métaux, souvent présents dans le sol, sont facilement dissous lorsque l'eau ne contient pas d'oxygène dissous (Brière, 2000).

### A.4.4 Eaux des mers et océans

Les mers et les océans constituent d'énormes réservoirs d'eau, elles représentent près de 97.4 % du volume d'eau existant actuellement sur notre planète. En l'absence d'eaux de surface, d'eaux souterraines ou de pluie exploitables, on peut recourir à des eaux saumâtres (15000 mg/l de sels dissous) ou même à des eaux de mer (25000 mg/l de sels dissous et même plus). Pour dessaler ces eaux, il existe deux techniques à base de membrane, l'électrodialyse et l'osmose inverse, qui sont coûteuses étant donnée la grande quantité d'énergie requise. On peut également recourir à d'autres techniques, comme la distillation solaire et la congélation, lorsque l'ensoleillement ou la température le permettent.

## I.B / Matière Organique des milieux aquatiques

### B. 1.Généralité sur la matière organique

#### *B.1.1 Origine de la Matière Organique (MO) dans les eaux superficielles*

La matière organique peut être classifiée en deux catégories selon sa provenance : la matière organique allochtone et autochtone. La matière organique autochtone est produite par la faune et la flore aquatique et s'identifie principalement aux produits de la photosynthèse des organismes vivants (macro et micro- algues, autres microorganismes aquatiques), les molécules issues directement de leurs métabolismes, ainsi que la matière organique « morte » provenant de la dégradation des végétaux par les organismes aquatiques vivants. La matière organique allochtone s'identifie surtout aux produits naturels, feuillage, herbes et poussières apportées par le vent, la pluie, la neige et les ruisseaux, aussi aux effluents industriels, agricoles et domestiques (Wu, 1980). Généralement, le rapport carbone-azote permet de différencier les substances allochtones des substances autochtones. Un rapport C/N d'environ 50:1 est typique pour les substances allochtones tandis qu'un rapport de 12:1 est plus représentatif des substances autochtones (Wetzel, 1983).

#### *B.1.2 Formes physiques de la MO*

La matière organique des eaux naturelles revêt une multitude de formes physiques. Celles-ci peut être distingué, arbitrairement, en fraction dissoute et particulaire par un processus de filtration utilisant des filtres de porosité standard de 0.45  $\mu\text{m}$  (Thurman ,1985).

##### *a) Matière Organique Particulaire (MOP) :*

Il s'agit de composés organiques dont la taille est supérieure aux seuils de coupure standards à 0.45  $\mu\text{m}$ .

Les divisions les plus couramment utilisées dans cette fraction sont :

- la MOP grossière qui correspond aux débris de grande taille (jusqu'à 1 mm) ;

- la MOP fine qui correspond aux débris de 1 mm jusqu'à 53  $\mu\text{m}$  ; et celle très fine, de 53  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0.45  $\mu\text{m}$ .

La MOP est issue des litières végétales, et comprend aussi des débris d'algues, d'invertébrés aquatiques et de débris issus du complexe argilo humique des sols (Leticia, 2000).

### ***b) Matière organique dissoute (MOD)***

C'est la fraction qui traverse le filtre et qui peut être encore subdivisée en matière soluble et colloïdale, bien que la limite entre ces deux catégories soit difficile à établir. Les colloïdes sont constitués le plus souvent par des molécules regroupant les acides humiques, les complexes organo-métalliques, les complexes minéral-matière organiques et quelque bactéries et virus. La taille des colloïdes peut varier de 0.45 $\mu\text{m}$  jusqu'à 1nanomètre (Leticia, 2000).

La MOD représente souvent plus de 90% du Carbone Organique Total des milieux aquatiques. Une partie (30% à 50%) de la MOD est constituée par des molécules très complexes et hétérogènes, appelées également substances humiques. Le reste étant des hydrocarbures, acides aminés, lipides et sucres, sécrétions animales ou végétales, virus, etc. (Thurman, 1985).

### ***B.1.3 Constituants de la matière organique dissoute***

#### ***B.1.3.1 Matière organique naturelle***

La matière organique naturellement présente dans les eaux, est formée par un mélange complexe de produits végétaux et animaux à des stades de composition variés. Elle comprend également des produits de synthèses, par voies chimiques ou biochimiques, élaborés à partir de ces éléments. Elle comprend enfin des microorganismes (bactéries, virus, etc.) et leurs décompositions.

Elle peut être caractérisée, du point de vue chimique, en deux groupes : les substances non humiques et les substances humiques (Bontoux, 1993).

### *a) Substances non humiques*

Ce sont des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc. (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

### *b) Substances humiques*

Ce sont des substances omniprésentes, elles se retrouvent dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles. Elles constituent un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes, caractérisées par un haut poids moléculaire et une couleur allant du jaune au noir. L'origine de ces substances résulte essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux suivant des mécanismes lents et complexes (Mac Carthy et al., 1990).

#### *b.1) Propriétés chimiques*

L'hétérogénéité des structures humiques présente un grand obstacle à la détermination de leur structure chimique exacte ainsi qu'à celle du processus de leur formation (Hayes et al., 1989). Les matières humiques se composent d'une très large variété de noyaux aromatiques reliés par des groupements fonctionnels à caractère acide ou par des chaînes périphériques aliphatiques (saccharides, peptides...) et regroupés dans des arrangements moléculaires différents pour former les édifices des substances humiques (Duchaufour, 1991 ; Jarde et al., 2003).

Les substances humiques sont subdivisées généralement en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques :

- L'humine : insoluble dans l'eau quelque soit le pH. Elle correspond à la partie non extractible de la fraction humifiée (Duchaufour, 1991) et se compose de

macrostructures organiques très grandes et très complexes, intimement liées à la fraction minérale (Almendros et al., 1996).

- Les acides fulviques : solubles dans l'eau quelque soit le pH (acide, neutre et alcalin). Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent sous forme de groupes carboxyliques libres est très abondant (Figure B1.1). Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides (Duchaufour, 1991 ; Gonzalez-Vila et al., 2001).

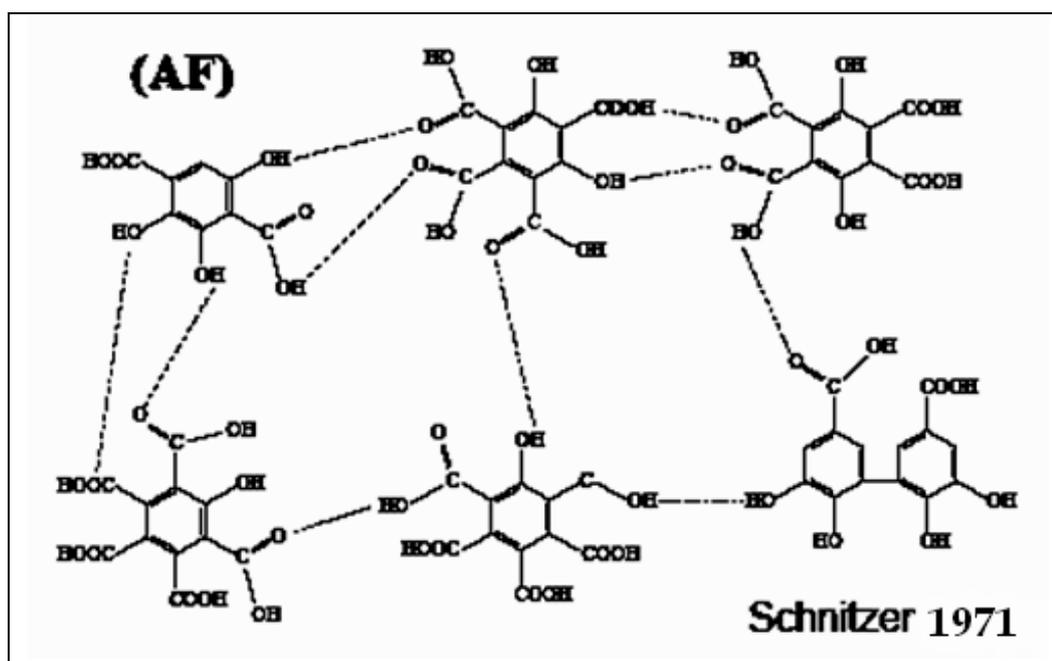


Fig. I.B.1 : Structure proposée d'un "noyau" d'acides fulviques

- Les acides humiques : ils précipitent à partir d'un pH inférieur à 2 (Figures I.B.2 et I.B.3). Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, très hétérogènes, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques (Stevenson, 1994) et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides (Martin et al. , 1971).
- Ils sont riches en carbone aromatique et moins riches en oxygène que les acides fulviques (Senesi et al., 1996 ; Gonzalez-Vila et al., 2001).

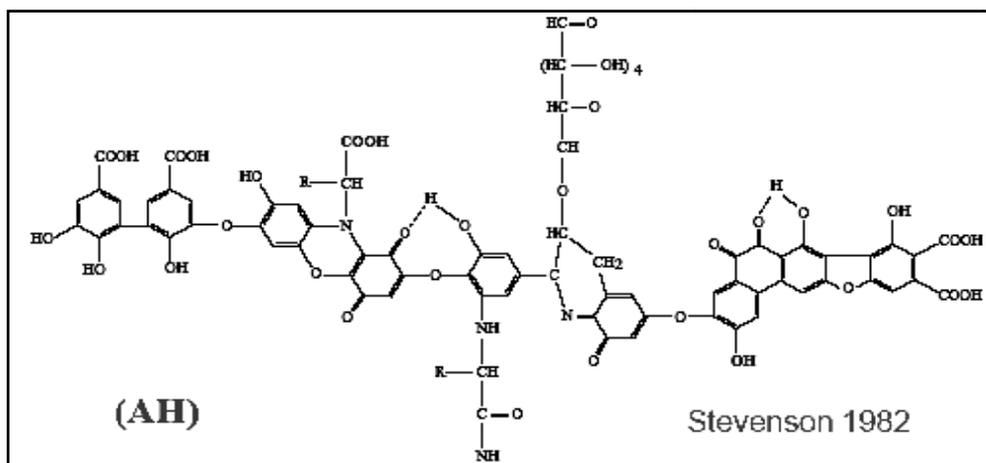


Fig. I.B.2 : Structure proposée d'un "noyau" d'acides humiques

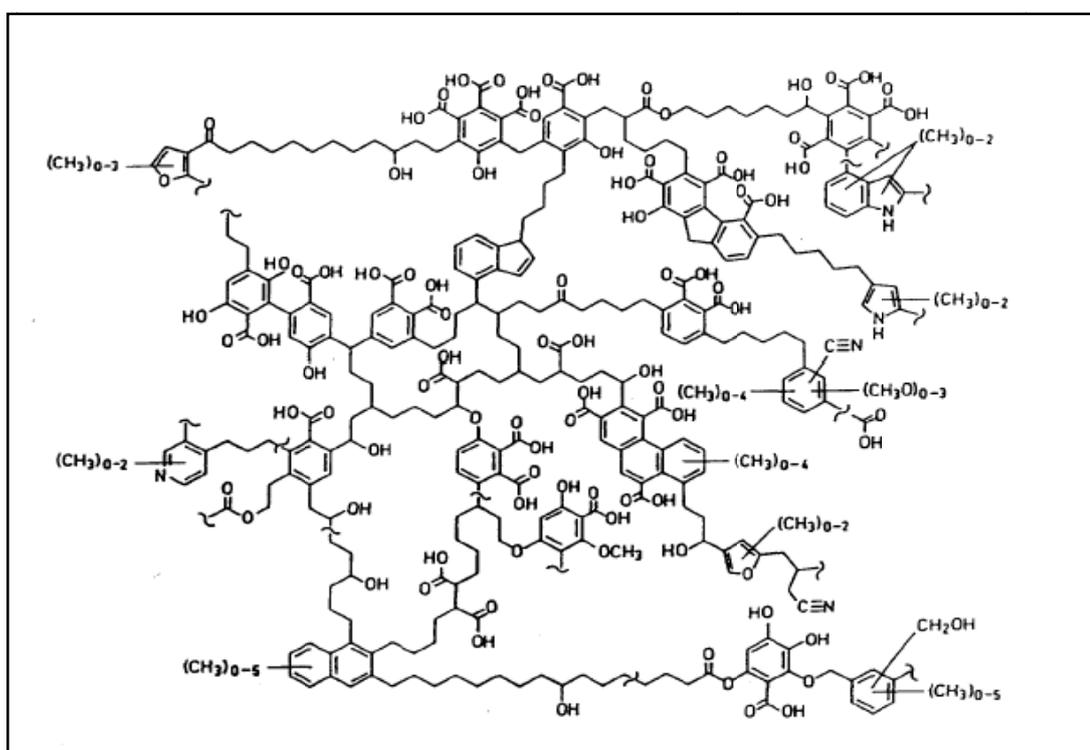


Fig. I.B.3 : Structure schématique biomoléculaire de l'acide humique (d'après Schulten et Schnitzer, 1993).

Les deux dernières fractions sont les plus abondantes dans les eaux de surface. D'autre part les acides fulviques, plus solubles que les acides humiques, représentent toujours la fraction la plus importante (80 à 85 %) (Thurman, 1985 ; Legube et al., 1990).

### ***b.2) Propriétés physico-chimiques des matières humiques***

Les structures moléculaires proposées dans les figures I.B.1 à I.B.3 permettent d'expliquer le pouvoir de rétention des matières humiques vis à vis des corps tels que les métaux, leurs oxydes et hydroxydes, ainsi que des molécules organiques diverses tels que les acides gras, des hydrates de carbone, des peptides, etc. Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels, en particulier des substances toxiques utilisées comme pesticides. Tous ces corps sont retenus selon la grandeur de leurs molécules ou leurs ions en fonction de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques. En bloquant certaines de ces fonctions, par une alcoylation par exemple, on peut évaluer la part qui revient à chacune d'elles dans l'action de rétention des corps organiques et minéraux par les matières humiques.

Ces propriétés physico-chimiques, confèrent aux matières humiques un rôle très important dans leur environnement. Leur pouvoir complexant par exemple, leur permet de former avec des métaux toxiques, des complexes particulièrement stables. Dans ce cas, les matières humiques auraient donc une fonction protectrice vis-à-vis de tous les organismes menacés par l'action toxiques de ces métaux.

#### ***B.1.3.2 Matière organique anthropique (Micropolluant organique)***

Les micropolluants organiques présents dans l'environnement ont des origines très variées. Leur devenir environnemental ainsi que leur impact potentiel sur les différents écosystèmes sont très dépendants de leurs interactions avec le milieu environnant. Dans l'eau de surface, les micropolluants sont habituellement présents en très faibles concentrations, soit à l'état de traces et d'ultra traces. Pour faire le suivi de contamination des cours d'eau, il faut pouvoir déterminer la concentration de ces substances, d'où la nécessité d'augmenter la sensibilité des méthodes d'analyse.

Les différentes familles de micropolluants organiques couramment recherchées dans l'eau sont : les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, les polychlorobiphényles PCB, les chlorophénols, les phthalates, les dioxines, les pesticides etc.... (Eljarrat et Barcelo, 2003).

L'un des objectifs de notre travail est l'identification de certains de ces micropolluants susceptibles d'être présents dans l'eau de Barrage.

## **B.2 Caractérisation de la matière organique**

La matière organique nécessite une caractérisation précise à fin de comprendre ses origines, les mécanismes de sa genèse et de déterminer ses différents rôles environnementaux au sein d'écosystèmes naturels ou artificiels. Cependant, l'étude et l'identification des divers constituants de cette matrice constituent une tâche très délicate en vue leur nombre et leur hétérogénéité, c'est pourquoi de nombreuses techniques analytiques et procédures opératoires ont été développées.

Dans ce paragraphe, sont présentées les principales méthodes d'analyse utilisées couramment dans les études environnementales pour caractériser la matière organique des milieux aquatiques.

### ***B.2.1 Caractérisation chimique***

#### ***a) Analyse élémentaire***

L'analyse élémentaire de la MO permet d'obtenir sa composition relative en C, H, O, N, S et cendres minérales. Cette mesure permet d'avoir des informations sur la nature saturée et polaire de la MO. La polarité peut être évaluée par le rapport  $(N+O)/C$  ou encore  $H/O$  et la saturation des chaînes de carbone s'évalue par les rapports  $O/C$  et  $H/C$ .

Le rapport  $H/C$  est de l'ordre de 1 pour les acides humiques hydrophobes, et de 1,5 pour les acides hydrophiles. De même, le ratio  $O/C$  est deux fois plus élevé pour les molécules hydrophiles que pour les substances humiques, expliquant ainsi le caractère aromatique insaturé de celles-ci (Ma et al., 2001).

#### ***b) Analyse fonctionnelle***

Les groupes carboxyliques, présentes dans 90% de la matière organique naturelle, sont très liés au caractère acide et soluble de la MO (Thurman, 1984). Alors que le degré de vieillissement et d'humification de celle ci se traduit par les groupes phénoliques.

## **B.2.2 Caractérisation physico-chimique de la matière organique**

La matière organique peut être caractérisée soit par la taille soit par l'hydrophobie et l'acidité des molécules.

### ***a) Taille des molécules (Techniques de taille)***

#### ***a.1) Filtration***

Outre la microfiltration qui permet de séparer la fraction particulaire de la fraction dissoute, il est possible de séparer par filtrations successives les fractions de la MO selon leur taille en utilisant des membranes de différents seuils de coupures comme la dialyse et l'ultrafiltration (Lagier, 2000). Cette méthode permet d'obtenir une répartition discrète de la taille des particules (Buffle et al., 1992).

#### ***a.2) Chromatographie d'exclusion stérique***

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de séparer les composés chimiques en fonction de leur poids moléculaire après passage sur une phase solide constituée de billes de gel poreuses et élution par ordre de poids moléculaire décroissants.

Le tamisage moléculaire repose sur la capacité des molécules à pénétrer dans les pores de la phase stationnaire. Dans une solution aqueuse composée de molécules de différentes tailles, traversant une colonne, les grosses molécules ne pénètrent pas dans les pores et sont éluées plus rapidement, tant que les plus petites entrent dans les pores et se déplacent plus lentement. La séparation des molécules est effectuée selon leur vitesse d'élution, vitesse inversement proportionnelle à la taille et l'encombrement des molécules. On distingue :

- ✓ La filtration sur gel : la phase stationnaire, hydrophile, est utilisée pour séparer les espèces polaires.
- ✓ La perméation sur gel : utilisée pour séparer les espèces non polaires. Dans ce cas, la phase stationnaire, hydrophobe, la plus courante est un polymère styrène-divinylbenzène et la phase mobile est un solvant organique.

Dans les deux cas, elles disposent d'une large gamme de diamètres de pores (Skoog 1997).

### *b) Hydrophobie et acidité*

Le fractionnement de la MOD selon ses caractéristiques d'hydrophobie est basé sur le passage de la solution sur des résines retenant de façon sélective certains composants de la MOD (Leenheer, 1981). Le protocole le plus couramment utilisé est celui de l'IHSS (Leenheer et al., 2000), qui consiste en un fractionnement de la MOD sur des colonnes contenant des résines de type XAD. La fraction hydrophobe de la MOD est retenue sur la résine XAD 8, la fraction dite « transphilique » est retenue sur la résine XAD 4 et la fraction hydrophile traverse les deux colonnes. Chaque fraction peut ensuite être séparée selon son acidité par élution sélective.

Le Tableau B1, issu des données d'Imai et al. (2001) et Barber et al. (2001), indique les principaux types de composés présents dans les fractions de MOD séparées selon ce protocole.

*Tableau I.B.1: Fractions de la MOD et types de Composés  
(Barber et al., 2001; Imai et al., 2001)*

| <b>Fractions</b>           | <b>Types de composés</b>  |
|----------------------------|---|
| <b>Acides hydrophobes</b>  | <ul style="list-style-type: none"><li>• Acide fulviques (solubles à pH 2)</li><li>• Acides Humiques (précipitent à pH 2)</li></ul>  |
| <b>Neutres Hydrophobes</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Hydrocarbures, détergents, pigments (dont Chlorophylle), cétones, aldéhydes</li><li>• Acides carboxyliques, esters et alcools à longue chaîne aliphatique (&gt;C5),</li></ul> |
| <b>Bases hydrophobes</b>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Amines aromatiques, protéines.</li></ul>  |
| <b>Acides hydrophiles</b>  | <ul style="list-style-type: none"><li>• Sucres, acides aminés, acides carboxyliques courts (&lt;C5)</li></ul>   |
| <b>Neutres hydrophiles</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Oligosaccharides, polysaccharides, carbohydrates esters, cétones, aldéhydes et alcools courts (&lt;C5)</li></ul>  |
| <b>Bases hydrophiles</b>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Amino-acides, aminosucres</li></ul>   |

### ***B.2.3 Méthodes de caractérisation***

#### ***a) Indice permanganate***

C'est une mesure conventionnelle de la contamination d'un échantillon d'eau par la matière organique. Sa détermination est utilisée essentiellement pour juger la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et des eaux brutes souterraines et superficielles, mais elle n'est pas recommandée pour déterminer la charge organique des eaux résiduaires. En effet et contrairement à la DCO, l'indice permanganate n'est pas une évaluation de la teneur totale en matières organiques, de nombreux composés n'étant que partiellement oxydés.

#### ***b) Demande chimique en oxygène (DCO)***

La DCO exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) présente dans l'eau. La MO est oxydée quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide ( $H_2SO_4$ ) et à reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de la réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de sel de Mohr (Normes NF T 90-101). Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables puisque certains hydrocarbures ne sont pas oxydés sous ces conditions. De plus, la méthode est sensible à certaines interférences, notamment celles des chlorures et des agents réducteurs inorganiques (le fer (II), le manganèse (II) et les sulfures) qui contribuent à accroître le résultat (Kylefors et al. ,1999).

#### ***c) Demande Biochimique en Oxygène (DBO)***

La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies existants dans l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension. Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradables d'une eau au cours du procédé d'auto épuration. En présence de mélanges de rejets d'origines diverses, la dégradation des composés glucidiques, lipidiques et protéiques... de la matrice organique se manifeste dans un premier temps par une décomposition des chaînes carbonées. Celle-ci commence

immédiatement et dure environ 20 jours ; par contre le début de la transformation des matières azotées n'apparaît qu'après 10 jours et demande beaucoup plus de temps. Il est à noter qu'au cours d'une période, de 5 jours environ, 70% des composés organiques sont dégradés. C'est la raison pour laquelle on utilise le plus généralement la valeur de la DBO<sub>5</sub> comme indicateur (Bliefert et Perraud, 2001).

#### *d) Analyse du Carbone Organique*

Le dosage du carbone organique dissous (COD) est réalisé d'une façon indirecte. Les méthodes sont basées sur l'oxydation des matières organiques, la concentration en COD étant déterminée soit en mesurant la quantité de CO<sub>2</sub> produite, soit en déterminant la quantité d'oxygène consommée par la réaction d'oxydation. Trois méthodes d'oxydation sont pratiquées, celles-ci étant parfois combinées pour améliorer les rendements :

- Photo oxydation : dans cette méthode, la matière organique est oxydée par un rayonnement UV (Collins et Williams, 1977) couplé à une oxydation chimique.
- Oxydation chimique : plusieurs oxydants peuvent être utilisés, comme le persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). L'efficacité d'oxydation est généralement accélérée par une augmentation de la température (oxydation chimique à chaud).

L'efficacité de chacune des deux méthodes dépend considérablement de la composition de l'échantillon (Aiken, 1992) puisque les milieux riches en sels (eaux de mer, saumure) provoquent des interférences sur l'oxydation de la MO notamment par la présence de chlorures (Wallace, 2002).

- Oxydation thermique (combustion). Elle consiste à oxyder le carbone organique dans un four à haute température en présence ou non d'un catalyseur.

La technique de combustion est efficace dans l'analyse des composés difficiles à oxyder (protéines, substances particulières) et des échantillons riches en chlorures (Hedges, 1993) alors que l'oxydation par voie chimique est

préconisée pour les applications nécessitant une grande sensibilité (eaux de consommation et eaux naturelles).

#### *e) Analyse de l'Azote Organique (AOD)*

L'azote est un nutriment essentiel à l'activité biologique dans l'eau. Cependant, au-dessus d'une certaine concentration, sa présence peut entraîner des problèmes sérieux de pollution.

La vie aquatique peut être gravement atteinte pour des concentrations en azote ammoniacal de l'ordre de 2 mg/L à un pH de 7,4 à 8,5 (Agences de l'Eau et Ministère de l'Environnement, 1994). En fait, une concentration supérieure à 1,5 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L peut changer les propriétés organoleptiques ou esthétiques de l'eau de consommation, alors qu'une concentration de 0,5 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L suffit pour entraîner des difficultés à traiter convenablement l'eau potable (Menv, 2003). En effet dans le traitement de l'eau potable, la présence de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entraîne une surconsommation de chlore. Associé au phosphore, l'azote peut également engendrer des problèmes d'eutrophisation et par conséquent une croissance indésirable d'algues, en plus de la diminution de la concentration en oxygène dissous dans le cours d'eau (Ramalho, 1983).

Une méthode de dosage permettant la mesure des teneurs en AOD, peu sensible aux chlorures, a été retenue pour étudier l'eau du barrage : c'est le dosage de l'Azote Kjeldahl (NTK) selon la norme NFT 90-110. Cette méthode consiste à doser l'azote (NTK) défini comme la somme de l'azote organique (AO) et de l'azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). La teneur en AO est obtenue par soustraction de la valeur d'azote ammoniacal à la valeur d'azote Kjeldahl obtenue.

#### *f) Absorbance dans l'ultraviolet (UV)*

La matière organique peut également s'estimer par mesure de l'absorbance à différentes longueurs d'onde (254 - 280, 465 et 665 nm). Cependant, les absorbances aux longueurs d'onde de 254 nm à 280 nm sont usuellement choisies pour le dosage de la MO, parce qu'elles représentent les longueurs d'onde d'absorption des systèmes conjugués (noyaux aromatiques) (Chin et al., 1994).

Ainsi, par la mesure d'absorbance, il est possible de traduire l'aromaticité de la matière organique de l'échantillon. Néanmoins, il faut faire attention à certaines espèces minérales comme les ions nitrates qui peuvent également absorber en UV (200-300nm). L'absorption dans le visible est aussi parfois étudiée. Chen et al. (1977) ont montré que le degré d'humification de la MOD pouvait être estimé par le rapport  $E_4/E_6$ . Ce rapport des absorbances, à 465 et 665 nm, est généralement inférieur à 5,0 pour les acides humiques, alors qu'il est situé entre 6,0 et 8,5 pour les acides fulviques.

Actuellement, une nouvelle mesure est adoptée par de nombreux chercheurs pour l'estimation simple et rapide de l'aromaticité de la MO. Il s'agit de l'indice SUVA (Leenheer et Croué, 2003) :

- ✓ SUVA > 4 : indique la présence des composés hydrophobes spécialement les composés aromatiques,
- ✓ SUVA < 3 représente les composés hydrophiles (Edzwald et al 1985).

En fait, cet indice traduit l'absorbance d'une solution rapportée à l'unité du carbone organique dissous : **Indice SUVA** =  $\frac{Abs_{254}}{COD}$

Avec  $Abs_{254}$  : Absorbance à 254 nm pour un trajet optique de 1cm.

COD : Concentration en carbone organique dissous (en mg C.L<sup>-1</sup>)

### **B.3 Extraction et concentration de la matière organique**

La connaissance de la matière organique, présente à des niveaux de concentration très faibles dans une matrice complexe, ne peut être résolue qu'au moyen d'une étape de préconcentration avant sa détermination proprement dite. Les méthodes usuelles de cette étape comprennent la concentration par un gaz (super critique), un liquide ou un support solide.

Dans cette partie, et compte tenu de leur large utilisation, nous allons aborder les deux dernières méthodes pour l'extraction et la concentration de la MO dissoute (non volatile) contenue dans les eaux du barrage.

### **B.3.1 Extraction liquide-liquide**

C'est est une opération qui permet de séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en se basant sur leur distribution inégale entre deux liquides non miscibles. Elle consiste à ajouter à un mélange homogène liquide, dont on veut extraire un ou plusieurs constituants (solutés), un autre liquide non miscible dans lequel ces constituants sont solubles.

La distribution (ou le partage) d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donné par le coefficient de partage. Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives en soluté  $i$ , dans les deux phases 1 et 2, lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_{i,D} = C_{i,1} / C_{i,2}$$

La méthode d'extraction liquide- liquide, a largement été exploitée dans la recherche des polluants organiques. Selon la nature du soluté, divers solvants sont proposés. Cependant, le solvant n'est jamais totalement spécifique d'un ou d'une famille de solutés : des solvants apolaires tels l'hexane ou le cyclohexane sont employés pour l'extraction des hydrocarbures aliphatiques (Murray et al., 1983). Les alcanes, alcools, acides gras, hydrocarbures aromatiques, stérols, etc., sont extractibles par le chloroforme (Tronczynski ,1986). Ainsi, des rendements supérieurs à 90% sont obtenus dans le cas de l'extraction d'alkylphénols par le diéthyl éther (Cavelier et al., 1984 ), mais ces solutés présentent aussi une extraction non négligeable par le dichlorométhane ou le chloroforme.

Compte tenu de la faible sélectivité de la méthode d'extraction, une analyse directe de l'extrait n'est pas envisageable, à moins d'une recherche particulière de composés suffisamment concentrés (Olivier et al., 1986). Plusieurs étapes d'extraction par des solvants de nature différentes permettent d'éliminer de l'extrait les composés interférents, avant de mettre en œuvre une étape de séparation.

### **B.3.2 Extraction liquide-solide**

#### ***a) Principe***

L'extraction liquide - solide est basée sur la distribution des composés entre une phase solide et une phase liquide. Cette méthode, comporte deux étapes :

La première étape, dite de percolation, consiste à faire passer un volume donné d'échantillon à travers une colonne remplie par un adsorbant susceptible de fixer les composés présents. L'adsorbant est sélectionné selon la nature des solutés, de telle sorte que le coefficient de distribution entre la phase stationnaire et l'eau soit le plus grand possible (Thomason et al. , 1975).

La deuxième étape, dite de désorption consiste à récupérer les solutés fixés en les éluant par un volume de solvant approprié.

## *b) Les différents supports*

### *b.1) Silices greffées*

Les supports apolaires à base de silice, notamment les silices greffées (n-octadécyle et n-octyle) sont largement utilisées.

Ces supports présentent l'avantage de posséder une très bonne résistance mécanique et d'exister en des granulométries variées. Leur inconvénient majeur provient de leur mauvaise stabilité en milieu basique, la matrice de la silice étant attaquée, ce qui limite la gamme d'utilisation à des pH compris entre 2 et 8. Néanmoins, la reproductibilité, le peu d'adsorption irréversible, la mise en équilibre rapide avec les phases mobiles et les nombreuses applications en tant que support analytique expliquent le large choix de cet adsorbant pour la préconcentration (Bigley et Grob, 1985 ; Steinheimer et Ondrus, 1986). Quant à leur propriété de rétention, de nombreux solutés sont fixés : composés aromatiques hydrocarbonés, phtalates, herbicides, etc. Seuls les solutés plus polaires comme les phénols et les dérivés substitués des amines, anilines ou les composés ionisés ne sont pas retenus.

### *b.2) Echangeurs d'ions*

La plupart des résines utilisées de nos jours sont des matières synthétiques produites à partir d'un polymère (habituellement, des chaînes de polystyrène reliées entre elles par du divinylbenzène) sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels. Le nombre et la variété de ces groupements fonctionnels affectent directement la capacité d'échange et la sélectivité des ions de ces résines.

Du point de vue nature, on distingue les échangeurs de cations dont les groupements sont chargés négativement et les échangeurs d'anions, chargés positivement.

Enfin, ce type de support s'adresse plus particulièrement aux espèces ionisées qui sont peu retenues sur les supports apolaires. Il est à noter que pour ces résines, il faut éliminer les ions inorganiques présents dans les eaux naturelles en grande quantité à fin d'éviter leur fixation eux aussi sur l'échangeur d'ions.

### ***b.3) Charbon actif***

Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

La capacité d'adsorption du charbon actif dépend de sa surface spécifique et de l'effet du soluté sur cette surface. Plus la taille de la molécule adsorbée est importante, plus elle occupera de surface et moins la quantité adsorbée par masse de charbon actif sera élevée.

### ***b.4) Résines adsorbantes XAD***

Elles sont classées parmi les principales familles de supports poreux utilisées pour concentrer la MO. Ce sont des polymères synthétiques sous forme de billes dures et insolubles. Ces résines correspondent à une gamme assez importante de polymères qui présentent des degrés de porosité et de polarité importants. La structure (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. L'adsorption sur les résines XAD peut être effectuée par l'intermédiaire des groupements hydrophobes et/ou hydrophiles selon la polarité du matériau (polaire ou légèrement polaire) et selon la nature de la phase aqueuse. Pour les résines non polaires (type XAD 4) l'adsorption est essentiellement de type hydrophobe. La réaction d'adsorption est facilement réversible puisque étant relativement de faible force. La désorption est effectuée par changement de pH de la solution. Certaines résines XAD (XAD 7 et 8) bien qu'elles soient légèrement polaires sont toutefois les plus utilisées pour l'adsorption des grosses molécules notamment les substances humiques (considérées comme des

substances hydrophobes) du fait de l'importance du diamètre de leurs pores (Aiken et al., 1992).

#### ***b.5) Mélange de supports***

Dans le cas de mélanges complexes où des solutés de polarité et d'ionisation très diverses, il est intéressant de coupler plusieurs colonnes de préconcentration remplie chacune par un support spécifique.

Ainsi la matière organique d'une eau de rejets industriels peut être triée en faisant percoler un petit volume de celle-ci sur trois colonnes montées en série :

- ❖ une première colonne remplie de silice greffée n-octadécyle pour piéger les solutés très apolaires (hydrocarbures aromatique, phtalates),
- ❖ une colonne remplie de PRP-1 afin de retenir les composés moyennement polaires (phénols, etc.) non retenus sur la colonne de silice précédente,
- ❖ un échangeur de cations pour concentrer les amines (Nielen et al, 1985).

De même, pour caractériser les eaux de surface, l'emploi de cinq colonnes montées en série : trois remplies de résines adsorbantes de type DAX 8 et les deux autres remplies de résines échangeuses d'ions (anioniques et cationique), permet d'obtenir six fractions organiques classées par ordre décroissant : (HPIN) hydrophile neutre, hydrophobe Acide (HPOA), hydrophile acide (HPIA), hydrophobe neutre (HPON), hydrophile base (HPIB) et hydrophobe base (HPOB) (Marhaba et al., 2005).

### **B.4 Analyse de la matière organique concentrée**

Une fois la matière organique est concentrée, plusieurs méthodes existent pour l'analyser. Nous distinguons l'analyse directe de l'extrait global et l'analyse de l'extrait après fractionnement ; les démarches diffèrent selon que l'on cherche certains composés en particulier, ou que l'on recherche à caractériser l'ensemble de la matière organique extraite (voir chapitre II).

## I.C / Produits phytosanitaires (pesticides)

Les pesticides, appelés aussi produits phytosanitaires lorsqu'ils sont utilisés pour la protection des végétaux, sont des préparations contenant une ou plusieurs substances actives associées à des agents de formulation. Ils sont destinés notamment à :

- ♦ protéger les végétaux ou produits végétaux contre tous les organismes nuisibles (insectes, champignons...),
- ♦ détruire les végétaux ou des parties de végétaux indésirables, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux (mauvaises herbes...) en exerçant une action sur leur processus vital,
- ♦ assurer la conservation des produits végétaux (produits appliqués sur des fruits ou légumes pour freiner leur décomposition...).

L'usage des pesticides, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Ainsi de nombreuses études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments et les eaux souterraines et superficielles. Parallèlement, le caractère plus ou moins toxique et/ou cancérigène de ces produits a été également mis en évidence.

### C.1 Classification

Les produits phytosanitaires disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. Ils regroupent plus de 900 matières actives qui rentrent dans plus de 8800 spécialités commerciales (IUPP, Union des Industries de la Protection des Plantes). D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.

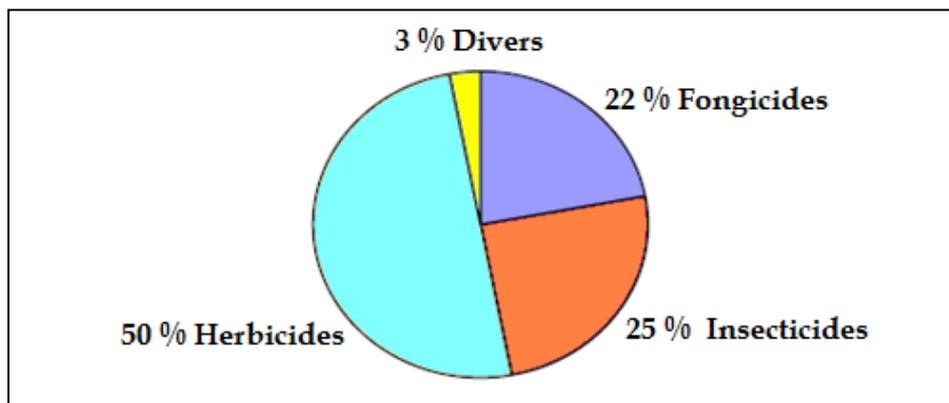
### C.1.1 Classification par catégorie de produits :

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles chimiques qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides :

**a) Les herbicides :** représentent la fraction en pesticides la plus utilisée dans le monde, presque 50% (figure I.C.1). Ils sont destinés à éliminer la végétation indésirable rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance (Stenersen. J, 2004).

**b) Les fongicides :** permettent quant à eux de combattre l'accroissement des maladies des plantes, provoquées par des champignons ou encore des bactéries.

**c) Les insecticides :** sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction.



*Fig. I.C.1 Répartition mondiale des produits phytosanitaires par catégorie de produits (d'après UIPP, 2004).*

En plus des trois grandes familles de pesticides mentionnées ci-dessus, différentes familles peuvent être citées, comme par exemple :

- les acaricides, contre les acariens,
- les némantocides, contre les vers du groupe des nématodes,
- les rodontocides, contre les rongeurs,
- les taupicides, contre les taupes,
- les molluscicides, contre les limaces et escargots,

- les corvicides et corvifuges, contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture.

### C.1.2 Classification en fonction de la nature chimique

Ce deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire qui compose les produits phytosanitaires. Les principaux groupes chimiques sont :

- les organochlorés (Lindane, DDT...);
- les organophosphorés (Dichlorvos, Malathion...);
- les carbamates (Aldicarbe, Carbaryl...);
- les pyrethrynoïdes (Fenpropanthrine, Cyperméthrine...);
- les Aryloxyacides (2,4-D, 2, 4,5-T ...);
- les urées substituées (Isoproturon...).

## **C.2 Dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement**

Quelle que soit le lieu d'application d'un pesticide, seule une partie de la quantité utilisée atteint réellement la cible visée : herbe indésirable, insecte ravageur, champignon... (Colin, 2000). Le reste du produit est diffusé dans les différents compartiments de l'environnement : air, sol, eau (Figure I.C.2). L'évaluation de cette perte dans l'environnement est difficile. Elle dépend de nombreux paramètres tels que :

- Caractéristiques propres à la molécule : solubilité dans l'eau, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou l'absence de groupes réactionnels, etc.
- Paramètres exogènes à la molécule : climat, lieu d'application (sols perméables, imperméables...), mode d'application (voie aérienne, pulvérisateur...)...

Les produits phytosanitaires sont ainsi soumis à plusieurs processus : la dégradation, la rétention dans le sol jusqu'à la formation de résidus liés et le transport vers d'autres compartiments de l'environnement.

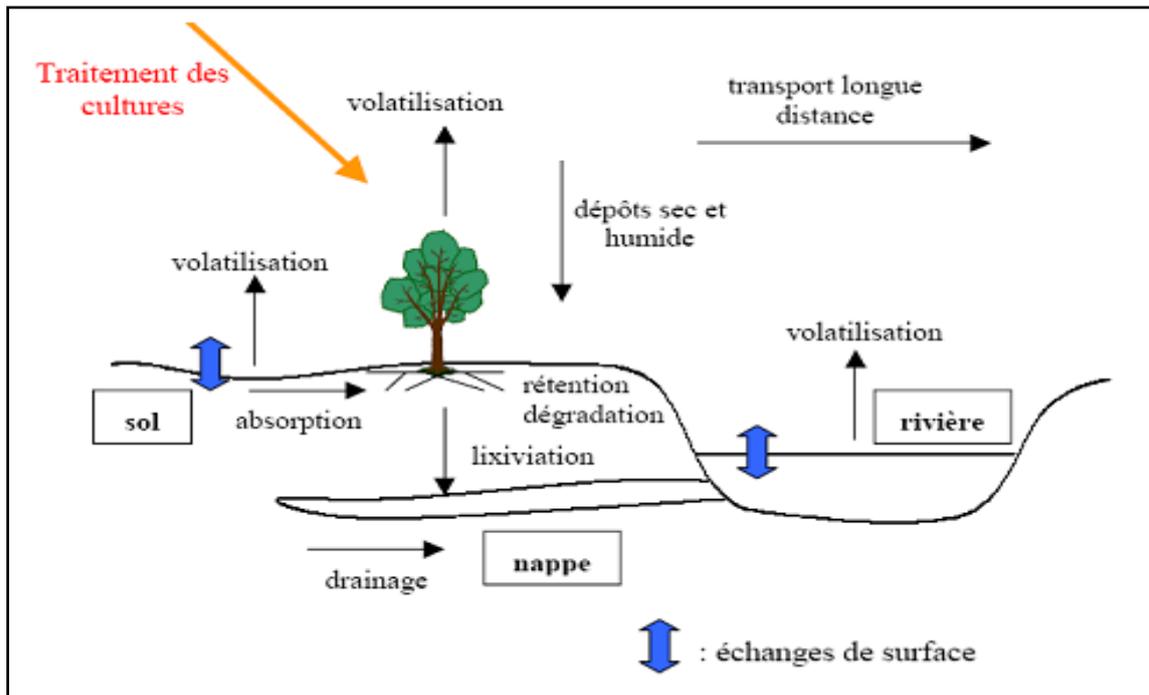


Fig. I. C.2 Dispersion des pesticides dans l'environnement

### C.2.1 Dégradation

Les pesticides se dégradent progressivement sous l'effet de nombreuses réactions chimiques et microbiologiques. Au fur et à mesure de leur dégradation, certains pesticides produisent des substances intermédiaires (métabolites), dont l'activité biologique peut aussi avoir un impact sur l'environnement. La dégradation des substances est mesurée par leur demi-vie ( $DT_{50}$ ) qui désigne le temps nécessaire pour que 50 % de la masse de la substance disparaisse du sol ou de l'eau à la suite des différentes transformations.

#### a) *Dégradation biotique*

Le principal processus de dégradation biotique des pesticides est assuré par les organismes biologiques de la microflore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), essentiellement dans les premiers centimètres du sol.

Les mécanismes de biodégradation des molécules phytosanitaires peuvent être aérobies ou anaérobies. Les paramètres qui favorisent le développement bactérien et qui accélèrent les processus de biodégradation sont : le pH, la température, l'aération et l'humidité.

### *b) Dégradation abiotique*

La dégradation abiotique est due à des réactions chimiques qui ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques. Elle comprend l'hydrolyse, les réactions photochimiques, la dégradation par les matières organiques et par les argiles.

#### *C.2.2 Rétention*

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide et à limiter leur déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. Ce phénomène réduit alors temporairement le transfert des produits phytosanitaires vers l'eau et l'air. La mobilité des produits phytosanitaires dans le sol est le plus souvent décrite par le coefficient de partage carbone organique-eau ( $K_{oc}$ ).

#### *C.2.3 Transferts*

##### *a) Transfert vers l'atmosphère ou volatilisation*

Ce mécanisme traduit le départ de produits phytosanitaires dans l'atmosphère ; il dépend de plusieurs paramètres dont ceux qui sont liés aux propriétés de la matière active ou de l'effet de sa formulation (l'état physique, la tension de vapeur, etc...) d'autres sont liés à l'environnement et aux techniques de travail (humidité du sol, température ambiante, façon d'épandage du pesticide, etc....)

La constante de Henry ( $K_H$ ), qui mesure le rapport entre la pression de vapeur saturante d'un gaz et sa concentration en phase liquide, est utilisée pour décrire la capacité d'une molécule à s'évaporer. Les pertes par volatilisation peuvent souvent atteindre des proportions très élevées, jusqu'à 80 à 90 % (Taylor et Spencer, 1990).

##### *b) Transfert vers les eaux de profondeur*

Le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines ou lixiviation, concerne les molécules qui sont en solution dans la phase aqueuse du sol ou qui sont adsorbées sur les particules solides transportées par un écoulement d'eau vertical. Ces transferts de solutés varient en fonction des caractéristiques du produit phytosanitaire, des propriétés du sol, de la vitesse d'infiltration ... (Van Der Werf, 1996).

### *c) Transfert vers les eaux de surface*

Les pesticides atteignent les eaux de surface par le biais de l'air suite à :

- une évaporation à partir des plantes et du sol et de leur dépôt ultérieur,
- l'érosion par le vent d'un sol contaminé
- la formation du brouillard à partir de la dispersion des eaux contaminées
- d'une dérive de brouillard de dispersion

de l'eau et notamment :

- de l'eau de ruissellement
- De l'eau de drainage
- De l'eau souterraine contaminée. (Ivar et Kreuger,1995)

De même l'application directe des pesticides dans l'eau ou leur emploi à proximité immédiate de l'eau peut entraîner des risques pour l'environnement. Bien que les concentrations observées soient généralement faibles, les risques potentiels vis à vis de la flore et la faune des eaux et ceux résultant de l'utilisation d'une telle eau pour les besoins agricoles peuvent être pris en considération et évalués .Il faut en outre être bien vigilant lorsque cette eau est utilisée comme source d'eau potable.

### **C.3 Toxicité des pesticides**

L'utilisation des pesticides et la contamination qu'ils peuvent engendrer ne sont pas sans conséquence. En effet, l'exposition aux produits phytosanitaires peut provoquer deux types de dangers sur la santé de la victime : effets aigus à court terme ou des effets chroniques (Gupta, 2004). Les effets aigus sont connus sous le nom d'intoxication et leurs conséquences sont le plus souvent immédiates alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait. Ces effets peuvent résulter soit d'une exposition à long terme ou répétée à un pesticide à faible dose, soit d'une dose plus conséquente pendant un court intervalle de temps. Dans les deux cas les conséquences sont malheureuses ou

même néfastes pour la victime. Les conséquences les plus dangereuses des produits phytosanitaires sont leurs possibilités cancérigènes à long terme en grande partie. Les métabolites des pesticides peuvent être plus dangereux que la matière active elle-même, c'est pourquoi une réglementation tenant compte de la durée de séjour du pesticide dans le milieu naturel s'impose.

## I.D / Matière organique de l'eau du Barrage de Timgad

### D.1 Pesticides utilisés dans la région de Batna

L'Est Algérien, en particulier la région de Timgad bénéficie d'une surface agricole importante, impliquant ainsi une utilisation considérable de produits phytosanitaires qui sont aussi diversifiés que les cultures pratiquées dans cette région. Comme le montre le tableau I.D.1, les pesticides utilisés sont essentiellement des insecticides et des fongicides.

#### a) *Insecticides*

Parmi les insecticides organiques utilisés, on peut distinguer deux familles chimiques :

✚ **Les organophosphorés** : de formule générale  $(R_1O, R_2O)-PO(S)-O(S)-X$ , ils peuvent être classés en trois groupes, selon la nature du groupe X :

- les aliphatiques (le malathion) ;
- les aromatiques (le parathion) ;
- les hétérocycliques (la phosalone) ;

ou selon la présence d'atomes de soufre :

- les organophosphorés (le dichlorvos) ;
- les thio-organophosphorés (le diazinon) ;
- les dithio-organophosphorés (le malathion) (Testud et al, 2001)<sup>a</sup>.

Les aromatiques et les dérivés soufrés sont les plus persistants. La plupart des composés étant cependant peu rémanents dans l'environnement ; ils sont rapidement hydrolysés. Ils ne s'accumulent pas non plus dans les organismes vivants. Ils sont en général peu volatils et très lipophiles. Ils agissent par contact et par ingestion, parfois également par inhalation, sur une grande variété d'insectes et de vers.

**Tableau I.D.1 : Structures chimiques des pesticides  
utilisés dans l'agriculture (région de Batna)**

| Matière active  | Formule développée | Matière active  | Formule développée |
|---|--------------------|---|--------------------|
| <b>Trifluraline</b><br>C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>         |                    | <b>Bromuconazole</b><br>C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> BrC <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O  |                    |
| <b>Bromacil</b><br>C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br                          |                    | <b>Difénoconazole</b><br>C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>  |                    |
| <b>Glyphosate</b><br>C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P  |                    | <b>Hexaconazole</b><br>C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O   |                    |
| <b>Dinocap</b><br>C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                             |                    | <b>Chloropyrifos</b><br>C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS   |                    |
| <b>thiophanate-methyle</b><br>C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>  |                    | <b>Chloropyrifos</b><br>C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS   |                    |
| <b>Trifloxystrobin</b><br>e<br>C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                    | <b>Abaméctine</b><br>Avermectine B1a<br>:<br>C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub><br>[Isomères]<br>Avermectine B1b<br>:<br>C <sub>47</sub> H <sub>70</sub> O <sub>14</sub><br>[Isomères] |                    |
| <b>Amitraze</b><br>C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>   |                    | <b>Deltaméthrine</b><br>C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>   |                    |
| <b>Acetamipride</b><br>C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>                                     |                    | <b>lambda-cyhalothrine</b><br>C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>  |                    |
| <b>Méthomyl</b><br>C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                           |                    |   |                    |

D'après Gallo et al, 1991, Leur toxicité est très variable, du parathion-éthyl, extrêmement dangereux (DL50 orales de 3,6 à 13 mg/kg selon la formulation et l'espèce animale), au malathion, très peu toxique (DL50 de 480 à 1150 mg/kg).

✚ **Les pyréthriinoïdes :** Les pyréthriinoïdes sont très peu volatils mais très lipophiles, ils sont quasiment insolubles dans l'eau. Ils agissent par contact et ingestion et entraînent la sidération immédiate puis la mort de l'insecte indésirable. Les pyréthriinoïdes sont extrêmement utilisés dans tous les types de cultures et tous les usages non agricoles, mais sont toxiques pour les abeilles et la vie aquatique (Bouvier, 2005).

Chimiquement, les pyréthriinoïdes sont des esters dérivés d'un noyau cyclopropane.

Selon l'alcool estérifiant, on distingue deux types de pyréthriinoïdes

- Les pyréthriinoïdes de type I : ne comportant pas de radical cyano CN : bifenthrine perméthrine, tétraméthrine ...
- les pyréthriinoïdes de type II : comportant un radical cyano CN : deltaméthrine, fenvalérate...

### ***b) Fongicides***

Les dithiocarbamates sont très utilisés, notamment en arboriculture, leur formule générale est  $(R_1, R_2)\text{-N-CS-S-R}_3$ . Ils sont classés en 3 groupes selon les structures chimiques :

- Diméthyldithiocarbamates : thirame
- Ethylène-bisdithiocarbamates
- Propylène-bisdithiocarbamate

Les dithiocarbamates sont des produits de faible toxicité aiguë : la DL50 orales chez le rat est de 375 mg/kg (thirame).

La toxicité des ces produits est due en grande partie à leurs métabolites, notamment le sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), responsables d'effets neurologiques centraux et périphériques pouvant aller jusqu'au coma (Testud et al, 2001)<sup>b</sup>.

## D.2 Analyse de la MO de l'eau du Barrage

Le barrage de Timgad a fait objet de plusieurs études de diverse discipline scientifique. Parmi ces études, le mémoire de Tiri (2005) qui a présenté, en plus de la partie hydrologique, géologique et climatologique de la région, des données sur la MO de l'eau du barrage (DCO et DBO<sub>5</sub>) pendant la période juin 2004 - février 2005. Il a constaté que les valeurs calculées du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> étaient toutes en dessous de 3 à l'exception du mois de juillet qui présenté une valeur un peu plus élevée.

En 2006, Boudoukha a exposé aussi dans le rapport final de son projet de recherche CNEPRU 2006 des données concernant :

- l'analyse de critère de pollution organique (indice permanganate),
- les éléments toxiques comme le plomb,
- Les éléments considérés comme indésirables : le cuivre et le zinc.

Les résultats obtenus en 2001 lui ont permis de conclure que les concentrations des métaux lourds tels que le fer, le plomb et la DBO<sub>5</sub> en période estivale restent au dessus des teneurs admissibles. Il est à noter que l'Oued de Timgad est la source principale des eaux traitées du barrage de Koudiat Medouar.

A notre connaissance, aucune autre étude sur l'analyse de la matière organique de l'eau du barrage de Timgad n'a été réalisée.

Par ailleurs, et compte tenu de la diversité possible des composés organiques contenus dans les eaux, des difficultés de dosage de certains d'entre eux et du faible niveau de concentration de certains autres, il est impossible de réaliser des analyses quantitative et qualitatives de tous ces composés.

Dans cette thèse, nous nous sommes donc intéressés, en plus des mesures globales de la MO, à l'analyse qualitative de certains pesticides en regard de leur utilisation importante dans les différentes cultures et de la vulnérabilité du barrage à la pollution par ces produits.

## *Chapitre II*

# *Méthodes Expérimentales*

## II.1 Introduction

Dans un souci de simplification, nous avons choisi de présenter toutes les méthodes expérimentales mises en œuvre dans cette étude, regroupées en un chapitre particulier.

Nous présenterons dans un premier temps les techniques et le matériel utilisés pour l'analyse des échantillons d'eau prélevés et des solutions concentrées.

Dans un deuxième temps, les méthodes et les conditions d'extraction et de concentration, seront également détaillées.

## II.2 Réactifs et solutions

L'eau utilisée pour la préparation des solutions et pour les dilutions est de l'eau distillée. Dans le cas des analyses en HPLC, l'eau est de qualité milli Q de haute résistivité ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), produite par une unité Millipore.

Dans cette étude, les différentes analyses effectuées ont nécessité les produits et réactifs de qualités analytiques suivantes :

### II.2.1 Produits

|                                       |                |        |
|---------------------------------------|----------------|--------|
| ➤ Chlorure de Sodium                  | Biochem        | 99.5 % |
| ➤ Bichromate de potassium             | Biochem        | 99.5 % |
| ➤ Acide dichloroisocyanurique         | Alfa csar      | 97 %   |
| ➤ Trictrate de Sodium                 | Panreac        | 99 %   |
| ➤ Salicylate de Sodium                | Panreac        | 99.5 % |
| ➤ Nitropruciate de Sodium             | Panreac        | 99 %   |
| ➤ Chlorure d'ammonium                 | Biochem        | 99.5 % |
| ➤ Sulfanilamide                       | Panreac        | 99 %   |
| ➤ N-1 Naphtyle éthylène diamine       | Panreac        | 98 %   |
| ➤ Nitrite de Sodium                   | Biochem        | 98 %   |
| ➤ Hydroxyde de sodium                 | Riedel-de Haën | 99 %   |
| ➤ Tartrate de Sodium et de Potassium  | Biochem        | 99 %   |
| ➤ Nitrate de Potassium anhydre        | Scharlaur      |        |
| ➤ EDTA (éthylènediaminetétraacétique) | Panreac        | 98.5 % |
| ➤ Chlorhydrate de d'hydroxylamine     | Eden Labo      | 63.5 % |
| ➤ Nitrate d'Argent                    | Biochem        | 99.5 % |
| ➤ Chromate de Potassium               | Scharlaur      | 99.5 % |
| ➤ Glycérol                            | Biochem        | 99.5 % |
|                                       | Biochem        | 99 %   |

|  |           |         |
|--|-----------|---------|
| ➤ Chlorure de Baryum                         |           |         |
| ➤ Sulfate de sodium anhydre                  |           |         |
| ➤ Sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr) | Biochem   | 98 %    |
| ➤ sulfate d'argent                           | Fluka     | 99 %    |
| ➤ sulfate de mercure                         | Fluka     | 99.5 %  |
| ➤ Sulfate de potassium                       | Fluka     | 98.5 %  |
| ➤ Permanganate de potassium                  | Eden-Labo | 99.05 % |
| ➤ Sélénium                                   | Fluka     | 99 %    |
| ➤ Bromure de potassium                       | Merck     |         |
| ➤ Acide sulfurique                           | Panreac   | 96 %    |
| ➤ Acide Chlorhydrique                        | Biochem   | 37 %    |
| ➤ Acide phosphorique                         | Panreac   | 85 %    |

### ***II.2.2 Solvants***

|                         |           |       |
|-------------------------|-----------|-------|
| ➤ Méthanol (grade HPLC) | Merck     |       |
| ➤ Hexane                | Biochem   | 99%   |
| ➤ Dichlorométhane       | Organics  | 99%   |
| ➤ Chloroforme           | Organics  | 99.6% |
| ➤ butanol               | Cheminova |       |
| ➤ Acétone               | Merck     |       |
| ➤ Ethanol               | Paneac    | 96%   |

### ***II.2.3 Supports***

|            |       |
|------------|-------|
| ➤ C8       | Fluka |
| ➤ Florisil | Fluka |

## ***II.3 Méthodes analytiques***

L'analyse des eaux étudiées et le suivi des composés détectables ont été réalisés à l'aide de différentes techniques analytiques.

### ***II.3.1 Matières en suspension et sels dissouts***

#### ***✚ Turbidité***

La turbidité de l'eau brute étudiée est obtenue à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100N. La mesure est donnée directement en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

#### ***✚ Conductivité***

La mesure de la conductivité de l'eau prélevée est effectuée avec un conductimètre HACH Sension 7 (constante de cellule  $K=1 \text{ cm}^{-1}$ ).

### *II.3.2 Analyses physico-chimiques des eaux du Barrage*

#### *a) Dosage volumétrique*

Les différents dosages volumétriques sont effectués selon les méthodes d'analyse proposées par Rodier (1996).

Les ions calcium et magnésium sont dosés par l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) en présence d'une solution tampon ammoniacale et des indicateurs colorés BET et NET.

Les ions chlorures sont dosés par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium (Méthode de Mohr) ;

Le Titre Alcalimétrique (TA) et le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) sont obtenus par des dosages qui consistent en une réaction de neutralisation acido-basique.

#### *b) Dosage colorimétriques*

##### ► *Sulfates*

Les ions sulfate sont précipités en milieu aqueux par le chlorure de baryum. Le précipité ainsi formé se maintient en suspension dans la solution en présence de la solution stabilisante. Le trouble, proportionnel à la concentration des ions sulfate, peut être mesuré par une méthode colorimétrique. La longueur d'onde de détection est à 530 nm (voire Annexe1).

##### ► *Nitrates* (Méthode au salicylate de sodium, Rodier 1996)

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium qui se colore en jaune en présence du tartrate double de potassium et de sodium et d'acide sulfurique. Le complexe formé est facilement dosé par voie colorimétrique à la longueur d'onde de 420 nm.

##### ► *Nitrites* (Méthode à la sulfanilamide, Rodier 1996)

En milieu acide, les nitrites libèrent de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) qui réagit avec la sulfanilamide, une amine aromatique, pour donner un composé diazoïque. En présence de dihydrochlorhydrate de N-(1-naphtyl) éthylène diamine il se forme un complexe de couleur rouge dosé par colorimétrie à 543 nm.

► **Ions ammonium** (Méthode ISO)

L'ion ammonium donne un composé bleu, par réaction avec les ions salicylate et hypochlorite, en présence de nitroprussiate de Sodium. Le composé ainsi formé est dosé par colorimétrie à 655 nm (voire Annexe1).

### II.3.3 Méthodes de caractérisation de la Matière organique

#### a) Oxydabilité au permanganate de potassium

Le dosage consiste à évaluer en milieu acide la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique d'origine animale ou végétale. Notons qu'il est possible de faire la même estimation en milieu alcalin (voire Annexe 2).

Equations mises en jeu :

(1) Ajustement avec  $KMnO_4$  en excès



donc une mole de  $MnO_4^-$  correspond à 5/4 moles d' $O_2$ ,

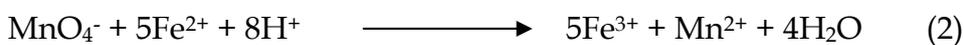
$$\text{Soit } n(MnO_4^-) = \frac{5}{4} n(O_2), \quad n : \text{nombre de mole}$$

$$\text{d'ou } [MnO_4^-] \times V_1 = \frac{5}{4} \times \left( \frac{m(O_2)}{M(O_2)} \right)$$

$$\text{or } \frac{N}{80} \rightarrow \frac{M}{400} \quad N : \text{Normalité et } M : \text{Molarité}$$

$$\text{donc } m(O_2) = \frac{1}{400} \times V_1 \times \frac{4}{5} \times M(O_2) = 0,1 \text{ mg} \quad \text{pour } V_1 = 1\text{ml}$$

(2) ajout de sels de Mohr, donc d'ions  $Fe^{2+}$  en milieu acide, on a alors une réaction d'oxydo-réduction entre les ions  $MnO_4^-$  qui n'ont pas réagi et les ions  $Fe^{2+}$ .



(3) On dose alors les ions  $Fe^{2+}$  introduits en excès et qui n'ont pas réagi avec les ions  $MnO_4^-$  de l'équation (2).

L'équivalence de cette réaction (2) est visible dès que les ions  $MnO_4^-$  sont introduits en excès, la solution prend alors une coloration rose.

## b) Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) consiste en une oxydation des matières réductrices contenues dans l'eau. Dans notre cas, cette opération est faite à l'ébullition pendant deux heures dans un montage simple, composé d'un ballon muni d'un réfrigérant.

Les matières sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures).

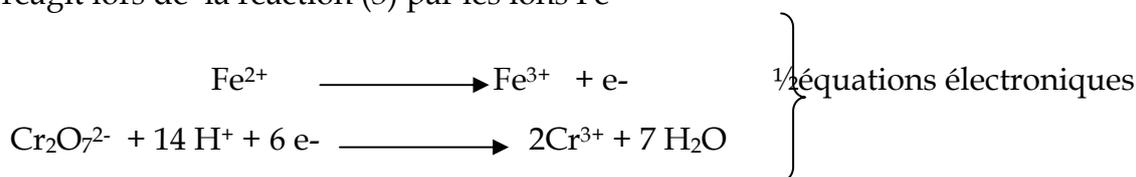
L'excès de bichromate de potassium est titré par une solution de sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr) en présence de ferroïne. Un essai à blanc est réalisé, l'eau à analyser étant remplacée par de l'eau distillée (voire Annexe 2).

Equations mises en jeu :

- Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



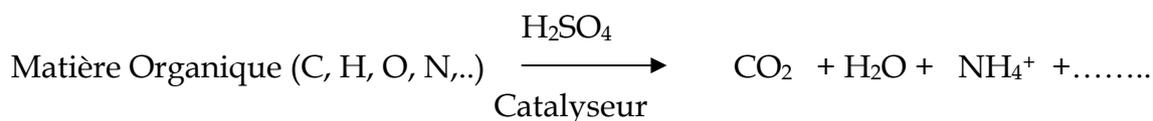
• Réactions d'oxydo-réduction dans le dosage des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui n'ont pas réagi lors de la réaction (3) par les ions  $\text{Fe}^{2+}$



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert au rouge violacé.

## c) Azote total : méthode de Kjeldahl

La méthode Kjeldahl consiste en une digestion de l'échantillon à analyser dans de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré et mélangé à un catalyseur de minéralisation. Pendant la réaction, tous les éléments présents (C, H, O, excepté l'azote, sont oxydés et expulsés dans l'air tandis que l'azote, conservant sa forme, se lie avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour former du Sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (voire Annexe 2).



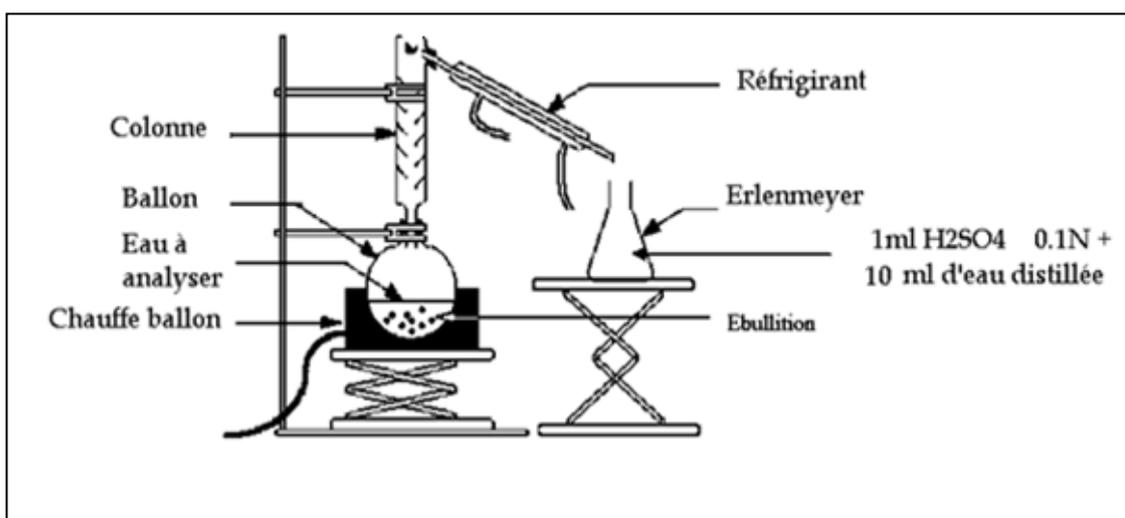
La digestion est suivie d'une distillation. Dans cette partie, le  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  est transformé en ammoniacque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) en présence de  $\text{NaOH}$ .



$\text{NH}_3$  est récupérée dans un tampon borique ou une solution d'acide sulfurique. Par la suite, la quantité d'ammonium est dosée par titrage avec une solution de  $\text{NaOH}$  N/10.

L'azote organique est calculé par différence entre l'azote dit total et l'azote ammoniacal.

Ce dosage est réalisé à l'aide d'un montage classique de laboratoire (Figure II.1). Il peut aussi se faire avec un système compact automatisé.



*Fig. II.1 Dosage de l'Azote Kjeldahl, montage de distillation*

d) Demande biochimique en oxygène (DBO)

La DBO est considérée parmi les mesures globales qui permettent de caractériser les eaux résiduaires et les eaux de surface.

La demande biochimique en oxygène en 5 jours ( $\text{DBO}_5$ ), à  $20^\circ\text{C}$  et à l'obscurité, a été mesurée à l'aide d'un débiomètre M M5 type TS 606/2.

L'échantillon prélevé est incubé en présence des microorganismes, qui consomment l'oxygène dissous. Le gaz carbonique dégagé est piégé par l'hydroxyde de sodium.

### *II.3.4 Méthodes spectrométriques*

#### Spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique est basée sur la propriété de certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.

Dans ce travail, deux spectrophotomètres UV- visible ont été utilisés :

- 1- Spectrophotomètre Shimadzu modèle (160A) : qui a permis l'obtention du spectre UV-visible de l'échantillon d'eau entre 200 à 400 nm. Les mesures sont faites dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.
- 2- Spectrophotomètre type HACH 2500 : qui a servi pour toutes les analyses colorimétriques.

#### Spectrométrie Infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle, basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques.

Une molécule soumise à des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge des substances de référence, il est possible d'identifier les structures inconnues.

Afin d'avoir une idée sur les différents groupements chimiques pouvant exister dans l'eau, l'échantillon prélevé est tout d'abord préparé par micro pastillage de 1 à 2 mm dans le bromure de potassium à une concentration d'environ 1% en masse puis soumis à une pression d'environ 80 bars/cm. Par la suite, les spectres IR ont été

réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO FT/IR-4100.

#### ✚ Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

L'absorption atomique connaît une utilisation de plus en plus performante dans le dosage des ions métalliques : elle est basée sur le fait que les atomes de chaque élément chimique à l'état fondamental absorbent des radiations spécifiques et les émettent par la suite. La concentration des atomes est proportionnelle à la quantité de la lumière absorbée.

Dans ce contexte et afin d'analyser et d'évaluer certains métaux dans l'eau du barrage, nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer comprenant les parties suivantes :

- Une source lumineuse ;
- Un monochromateur ;
- Un atomiseur : Une flamme ou un petit four en graphite ; l'usage de la méthode dépend de la limite de détection voulue. Dans ce travail, nous avons adopté une valeur de 1 ppm avec la méthode de flamme et une valeur de l'ordre de ppb pour le four en graphite ;
- Une unité informatique qui traite et enregistre les données.

#### *II.3.5 Méthodes Chromatographiques*

La chromatographie est une technique de séparation extrêmement puissante. Couplée à des détecteurs performants, elle devient la technique la plus sensible actuellement disponible pour doser une substance dans un mélange.

Dans notre cas, Nous avons employé différents types d'appareils chromatographiques pour effectuer l'analyse de la matière organique extraite de l'eau du barrage. L'utilisation de la chromatographie liquide permet l'étude des composés plutôt polaires, alors que la chromatographie gazeuse est destinée à l'analyse de composés peu polaires, volatils et thermiquement stables.

#### ✚ Chromatographie sur couche mince (plaque CCM)

La chromatographie sur couche mince appartient aux chromatographies de partage. C'est une technique simple, rapide et efficace pour les analyses qualitatives

et quantitatives. Comme c'est une technique de haute sensibilité, elle est indiquée pour la micro-analyse d'extraits de faibles volumes. Une petite quantité d'extrait est déposée sur une plaque chromatographique dont la partie inférieure est immergée dans un solvant. Celui-ci monte par capillarité le long de la plaque et entraîne les composés de l'extrait à des vitesses différentes. Ces composés séparés sont rendus visibles par l'emploi de réactifs chimiques ou d'autre technique de révélation.

Dans cette recherche, les analyses par CCM ont été effectuées sur des plaques de Silice Kieselgel 60F<sub>254</sub> à support d'aluminium (Merck). La révélation des composés a été faite :

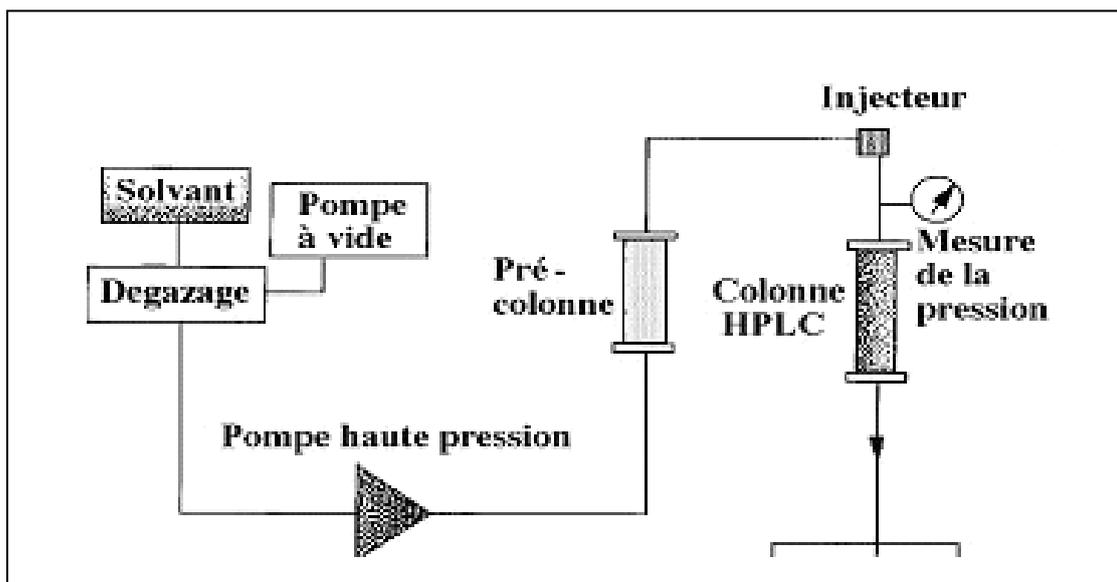
- sous les lampes UV à 254 nm et 366nm pour la mise en évidence des produits aromatiques et des liaisons conjuguées respectivement,
- par pulvérisation d'une solution d'acide sulfurique et brûlure de la plaque CCM sur une plaque chauffante,
- sous atmosphère de diode.

### Chromatographie en phase liquide (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) permet de séparer et de doser les différents composés d'une solution.

Les composés à séparer sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (Figure II.2). Poussée par une pompe sous haute pression, le mélange parcourt par la suite le système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire.

A la sortie de la colonne, les différents solutés sont caractérisés, grâce à un détecteur approprié, par des pics avec des temps de rétention bien définis. La hauteur des pics ou l'intégration de la surface de ces pics permet d'obtenir la concentration des produits (Antonot et Marchal, 1998).



*Fig. II.2 Schéma simplifié d'un chromatographe liquide (HPLC)*

Généralement, le détecteur ultra-violet (UV) à barrette de diodes et le détecteur fluorimétrique sont les plus couramment utilisés pour la détection des substances polaires, non polaires et thermolabiles.

Deux différents appareils ont été utilisés lors de cette étude :

- ❖ HPLC Shimadzu équipée de deux pompes LC-10A, d'un détecteur d'absorption UV-visible type SPD 10 AV et d'un dégazeur DGU 14A.
- ❖ HPLC Agilent 1100 Serie 1200, équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes, de deux pompes et d'un passeur d'échantillon automatique tous de type Agilent 1100.

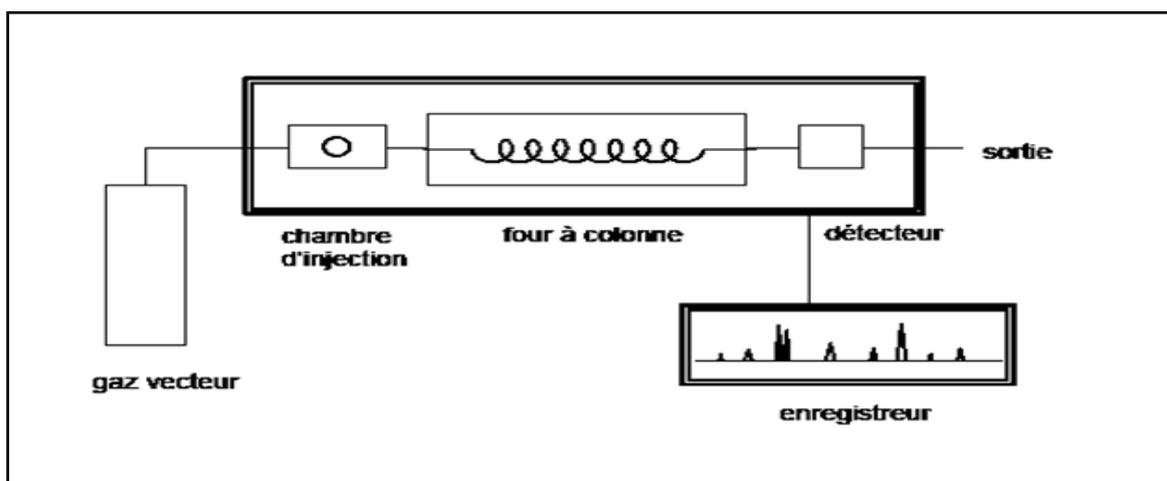
Les conditions chromatographiques optimisées pour les différentes analyses sont répertoriées dans le tableau II.1.

*Tableau II.1 : Conditions opératoires de l'analyse par HPLC*

| HPLC             | Schimadzu                                 | Agilent 1100                                       |
|------------------|---|--|
| • Colonne        | RP C <sub>18</sub><br>(250x4,5 cm ; 5 μm) | Zorbax SB-C <sub>18</sub><br>(250x4,6 cm ; 3,5 μm) |
| • Phase mobile   | 80 % (MeOH)/20 % (Eau)                    | 50 % (MeOH)/50 % (Eau)                             |
| • Débit          | 1 ml.min <sup>-1</sup>                    | 1 ml.min <sup>-1</sup>                             |
| • Volume injecté | 20 μl                                     | 5 μl   |
| • Détecteur      | UV-Vis type SPD 10 AV                     | DAD  |

### Chromatographie gazeuse

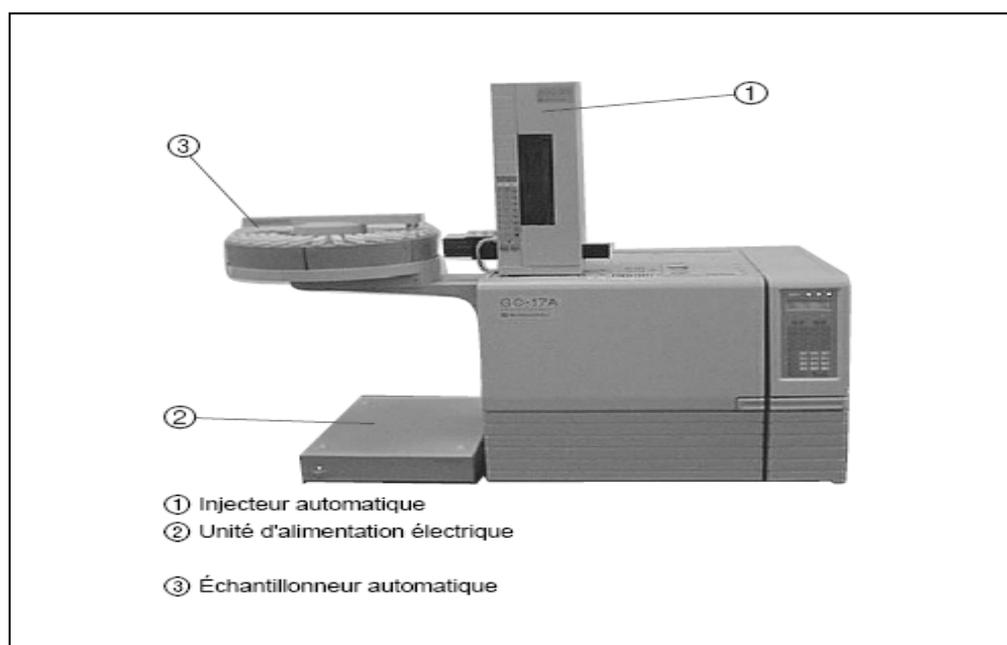
Dans une chromatographie, la substance dont on veut analyser les constituants est entraînée par un fluide en circulation. Dans le cas de la CPG, le fluide est un gaz. La technique consiste à injecter un mélange (liquide) de plusieurs constituants dans la colonne par l'intermédiaire de l'injecteur. Ce liquide est transformé par la suite en gaz, lequel est entraîné dans la colonne par le gaz vecteur (Figure II.3). La phase stationnaire, selon sa constitution, va plus ou moins retenir sélectivement chacun des produits. A la sortie de la colonne, ces constituants vont pouvoir être détectés par des détecteurs différents (FID, ECD...).



*Fig. II.3 Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz (GC)*

Dans cette étude, l'analyse a été effectuée sur un chromatographe GC 17A (Figure II.4), constitué :

- ❖ d'un four, qui permet une programmation de température de 25 à 300 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide;
- ❖ d'un système d'injection (injecteur 1 et 2), qui permet d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un auto échantillonneur;
- ❖ de deux colonnes capillaires;
- ❖ d'un système de détection (détecteurs FID et ECD), qui permet de mesurer le signal émis par les différentes molécules. Pour l'enregistrement du signal émis par le détecteur, le logiciel Class VP sur PC, enregistre et traite les différents résultats obtenus;
- ❖ d'un système de détendeur-régulateur pour les gaz utilisés (hydrogène, azote et air comprimé), qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.



*Fig. II.4 : Chromatographe (en phase gazeuse) GC- 17 A*

## Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-SM

Un appareil PerkinElmer, Modèle Clarus 500 MS a été utilisé pour les analyses CG-SM. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Colonne : Elite 5 MS (60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) (L x ID x DF)
- Température de la colonne: 60°C pendant 3 min  
40°C par minute jusqu'à 180°C  
10°C par minute jusqu'à 275°C  
275°C pendant 10 minutes.
- Gaz vecteur : Hélium (débit initial 1ml/min)  
Débit total : 20 ml/min
- Mode d'injection : Splitless
- Volume injecté : 1  $\mu$ l
- Température de l'injecteur : 225 °C.
- Détecteur : Spectromètre de masse Clarus 500 (ECD)
- Mode : EI +
- Température de la ligne de l'interface : 200°C
- Paramètres de la source : Energie des électrons : 70 ev  
Température de la source : 180 °C  
Courant du filament : 3.8A  
Multiplieur : 350 V
- Temps de balayage : 0 à 25.5 min
- Mass (m/z): 50 – 450

## **II.4 Démarche expérimentale**

### **II.4.1 Méthodologie de prélèvement, de filtration et de conservation des échantillons**

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

#### **a) Flaconnage de prélèvements**

Les prélèvements ont été effectués dans des flacons en verre ombrés préalablement nettoyés à l'acide nitrique 10% et rincés abondamment à l'eau distillée. L'usage de flacons en matières plastiques n'est pas recommandé du fait qu'ils peuvent présenter une certaine adsorption vis-à-vis de certains éléments organiques et minéraux.

### ***b) Prélèvements manuels sur le terrain***

Chaque flaconnettoyé est rincé trois fois avec l'échantillon à prélever de façon à conserver une certaine représentativité de l'échantillon.

Afin d'obtenir des analyses physico-chimiques représentatives, les échantillons d'eau ont été prélevés à trois niveaux différents du barrage : à 28 m de profondeur, à 16 m (médiane) et à 0.5 m de la surface. Cependant et pour des raisons techniques, les prélèvements destinés à la caractérisation de la matière organique ont été effectués seulement en aval et parfois en amont du barrage.

### ***c) Filtration et Conditionnement des échantillons***

Après leur prélèvements, les échantillons sont directement filtrés sur des membranes de porosité 0.45 µm afin d'éliminer toute fraction non dissoute et notamment les matières en suspension. Les eaux ainsi filtrées sont conservés à l'obscurité à 4°C.

## ***II.4.2 Méthodes de Concentration de la MO et d'extraction des pesticides***

Pour concentrer la MO, afin de l'analyser, on a procédé à une extraction liquide-liquide. La quantité d'eau utilisée était de 10 à 15 litres avec un volume de solvant de l'ordre de 1 partie pour 30 d'eau. La phase organique récupérée est traitée avec du sulfate de sodium anhydre pour éliminer les traces d'eau résiduelles, puis filtrée sur un papier filtre épuisé par le solvant.

Le chloroforme était choisi comme solvant d'extraction pour les premiers prélèvements, mais à raison du mélange complexe contenu dans la matière organique, nous avons décidé d'utiliser trois solvants à différentes polarités pour pouvoir concentrer la MO et en même temps la fractionner. Les extraits obtenus sont analysés par chromatographie sur couche mince, par spectroscopie infrarouge et par CPG.

En ce qui concerne les pesticides, il est bien connu que ces substances sont fréquemment rencontrées dans les eaux à l'état de traces. Afin de procéder à l'analyse de ces faibles quantités, on a fait appel à des techniques d'extraction et de concentration préalables.

### a) Extraction liquide-liquide

Trois extractions liquide-liquide sont effectuées sur 10 litres d'eau du barrage préalablement filtrées. La première avec l'hexane et les deux autres avec le dichlorométhane. Ces extraits sont concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à 1ml. Les extraits ainsi obtenus sont analysés par HPLC et GC-MS.

#### ❖ Taux de récupération

Afin de déterminer le rendement de la méthode utilisée, des échantillons d'eau ont été dopés à l'aide d'une quantité connue de solutions étalons de fénitrothion et trifluraline (de 1mg/L), puis traités selon le même protocole analytique que les échantillons. Pour les deux essais effectués, les pourcentages de récupération obtenus sont supérieurs à 80 % pour les composés recherchés.

### b) Extraction liquide-solide

La deuxième méthode pratiquée est l'extraction en phase solide (SPE) vu son faible coût, son rendement et sa rapidité. La colonne contenant 1 g de C8 a été conditionnée avec 20 ml d'acétone puis équilibrée avec 20 ml d'eau distillée (Fig. II.5)

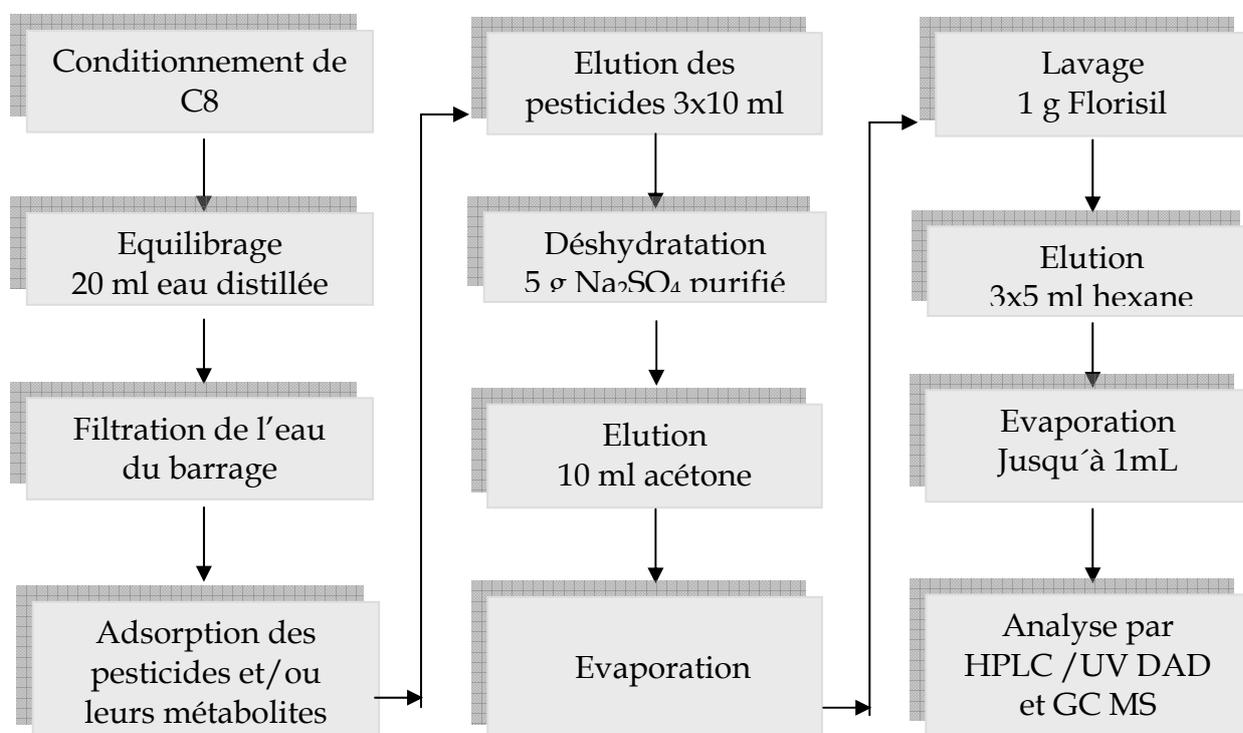


Fig. II.5 Schéma récapitulatif du procédé d'extraction et de clean up

### ❖ Etape du Clean up

L'étape du lavage est très recommandée pour éliminer toute interférence contenue dans l'extrait, pouvant provoquer l'augmentation du taux de récupération des analytes recherchés. Dans ce but, nous avons réalisé le clean up sur 1 g de la matrice polaire  $Mg_2SiO_3$ , connue également sous le nom de Florisil (Fig. II.5).

Pour éluer les résidus de faible polarité d'une colonne polaire, un solvant moins polaire doit être utilisé. Par contre, pour une meilleure élution des pesticides les plus polaires à partir d'un adsorbant moins polaire, un solvant très polaire doit être choisi. Pour cela, l'hexane a été sélectionné comme solvant d'élution pour la Florisil. Concernant l'élution des résidus, nous avons utilisé 3 x 5 ml d'hexane. Ensuite, et après évaporation du solvant résiduel, le résidu obtenu a été ramené à 1ml pour être analysé par HPLC.

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

## INTRODUCTION

Les eaux des barrages contiennent à la fois des composés inorganiques à des teneurs de plusieurs centaines de mg/L et des composés organiques en plus faible quantité. Certaines substances chimiques organiques peuvent traverser les filières de production d'eau potable, et se retrouver dans les eaux de distribution. Leur toxicité éventuelle constitue un risque potentiel pour la population ; il est donc nécessaire de développer des méthodes permettant leur identification et leur quantification.

Dans tous les cas, l'analyse de la matière organique nécessite une étape de préconcentration, afin d'isoler les composés de la matrice. Cette étape est effectuée soit par un solvant organique (extraction liquide-liquide) soit par un adsorbant (extraction liquide-solide).

La séparation des constituants de l'extrait, leurs méthodes d'analyse et de détection sont ensuite réalisées par HPLC, CPG et GC-MS.

Avant d'aborder l'ensemble des résultats obtenus, il nous a paru essentiel de présenter d'abord le site d'étude, ceci permettra d'avoir une idée sur les types des sols de la région de Batna. La composition des eaux étant directement liée à la nature des sols qu'elles traversent.

Par la suite, nous avons aussi voulu avoir une idée sur les constituants inorganiques de l'eau du barrage ainsi que sur ses caractéristiques physico-chimiques, ce qui a nécessité plusieurs campagnes de prélèvement.

Nous avons également effectué des mesures globales de la matière organique comme l'indice de permanganate, la DCO, la DBO<sub>5</sub> et l'azote Kjeldhal.

Une attention particulière a été portée sur la détermination du potentiel de formation de trihalométhanes (THM). Issus de la chloration directe de l'eau brute, ces substances présentent un grand risque sur la santé humaine.

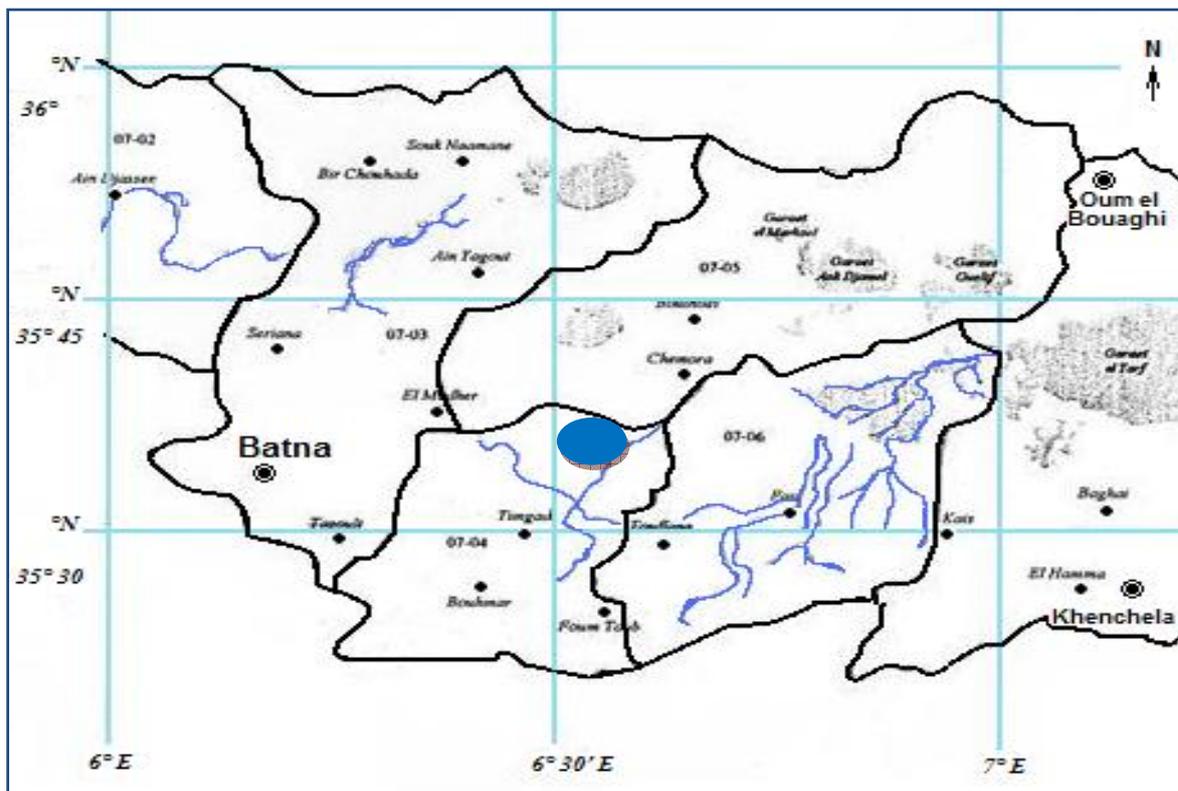
Enfin, des tentatives d'identification et de quantification de la matière organique de l'eau prélevée ont été réalisées grâce aux techniques analytiques supplémentaires telles que la GC, l'HPLC et la GC-MS.

## III.A/ Site d'étude : Barrage de Koudiat Medouar

### III.A.1 Localisation et situation géographique

Le Barrage est situé à 7 Km de la ville de Timgad, sur l'oued Reboa à l'Est des collines de Koudiat Medouar qui donnent leur nom à l'aménagement hydraulique (Figure III.A.1). Il est limité :

- au Nord par Chemmora
- à l'Est par Toufana
- à l'Ouest par Tazoult et Batna
- au Sud par Arris et Ichnoul



*Fig. III.A.1 : Localisation du barrage de Timgad (sous bassin de l'Oued Reboa à Koudiat Medouar)*

### III.A.2 Objectif de l'aménagement

Le projet a pour objectif principal la mobilisation des ressources hydrauliques du bassin supérieure de l'Oued Reboa, afin de contribuer à satisfaire les besoins en

eau potable et industrielle de la ville de Batna d'une part et, d'autre part, d'effectuer la mise en valeur de 15.700 ha de terres agricoles dans les plaines de Batna et de Chemmora, ainsi que l'alimentation en eau potable et industrielle des localités de Kaïs, Kenchela, Arris et Tazoult, AinTouta et Barika.

### **III.A.3 Caractéristiques Principales de l'aménagement**

Le site du barrage a été choisi sur des critères régionaux morphologiques, hydrologiques et géologiques. La large gorge de Koudiat Medaour (environ 2 Km) est estimée comme le seul endroit favorable pour la construction d'un barrage dans toute la région.

La retenue a une capacité totale de 69,10 millions de m<sup>3</sup>, elle servira à faire face à une demande annuelle de 38 millions de m<sup>3</sup>/an destinée à l'alimentation en eau potable et industrielle de la ville de Batna, ainsi qu'à l'irrigation des 15.700 hectares de terres agricoles dans les plaines de Batna et de Chemmora.

Il est à noter que l'aménagement de Koudiat Medaour fait partie, actuellement, d'un système complexe d'ouvrage de régularisation et de dérivation, connu sous le nom de système de transfert de Béni Haroun. Dans ce schéma complexe des apports supplémentaires provenant des bassins versants des Oueds Kébir, Enndja, Rhumel, Guebli et autres, ressources situées au Nord du barrage, vont alimenter le réservoir de Koudiat Medouar. Cela permettra d'augmenter le volume annuel régularisé de la valeur de 20 millions de m<sup>3</sup> à 206 millions de m<sup>3</sup> d'eau. La distribution de cette masse d'eau sera comme suit :

- ▶ alimentation en eau potable et industrielle des villes de :
  - Batna, Tazoult et Arris : 84 millions de m<sup>3</sup>/an,
  - Kenchela et Kaïs : 27 millions de m<sup>3</sup>,
- ▶ irrigation de la région de Batna et Ain-Touta : 65 millions de m<sup>3</sup> d'eau pour 6,5.10<sup>3</sup> ha.

### III.B/ Analyses physico-chimiques de l'eau du barrage

Durant la période 2006 à 2009, plusieurs prélèvements d'eau ont été réalisés en différents points et niveaux du barrage. Les bilans d'analyses physico-chimiques effectués sont présentés dans les paragraphes suivants :

#### III.B.1 Effet de la profondeur du point du prélèvement

Nous avons étudié l'influence de la profondeur du point du prélèvement dans la mesure où les caractéristiques des eaux peuvent dépendre fortement de ce paramètre.

Ainsi, des prises d'eau brute ont été effectuées à 0,5, 10 et 23 mètres de la surface. Les moyennes des paramètres de terrain, consignées dans le tableau III.B.1, montrent que seule la turbidité augmente d'une manière significative en s'éloignant de la surface; ce résultat est fortement lié à la décantation des particules solides et par conséquent au rapprochement progressif du sol.

*Tableau III.B.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du barrage en fonction de la profondeur du prélèvement (Automne 2006)*

| Date du prélèvement                      | 28/11/2006 |        |        |
|--|------------|--------|--------|
| Profondeur (m)                           | 0.5        | 10     | 23     |
| pH                                       | 8.35       | 8.37   | 8.38   |
| Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 5049       | 5049   | 5049   |
| Turbidité (NTU)                          | 3.97       | 4.41   | 6.18   |
| TA (mg/l)                                | 0.00       | 0.00   | 0.00   |
| TAC (mg/l)                               | 152.25     | 153.72 | 161.04 |
| TH (mg/l) $\text{CaCO}_3$                | 760        | 770    | 788    |
| Sulfate (mg/l)                           | 533        | 536    | 536    |
| Chlorure (mg/l)                          | 52.25      | 52.25  | 52.25  |
| Nitrite (mg/l)                           | 0.0022     | 0.0022 | 0.0022 |
| Nitrate (mg/l)                           | 0.014      | 0.014  | 0.014  |

Nous pouvons donc déduire que la quantité des matières en suspension (MES), directement proportionnelle à la turbidité, est beaucoup plus élevée en profondeur, mais elle reste sans conséquence au niveau de la surface et au milieu du barrage.

Les résultats de ce tableau indiquent aussi que l'eau du barrage, de la surface jusqu'à 23 mètres, est pratiquement très homogène, puisque les valeurs des différents paramètres analysés sont presque identiques.

Ces observations méritent d'être mentionnées car les résultats obtenus fournissent déjà une première indication sur la qualité de l'eau étudiée qui semble être donc bonne du point de vue analyse physique.

### III.B.2 Efficacité du traitement appliqué

Dans cet essai et compte tenu des remarques précédentes, nous avons abordé l'étude de l'efficacité du traitement appliqué. En effet et compte tenu des remarques précédentes, nous n'attendrions pas à des modifications importantes des valeurs correspondant aux différents paramètres analysés.

*Tableau III.B.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau "Aval du barrage" (printemps 2008)*

| Date du prélèvement : 28/04/2008    |        |         |  |                                     |        |         |
|-------------------------------------|--------|---------|--|-------------------------------------|--------|---------|
| Eau                                 | Brute  | traitée |  | Eau                                 | Brute  | traitée |
| pH                                  | 8.70   | 8.36    |  | Cl <sup>-</sup> (mg/l)              | 56.15  | 53.57   |
| T (°C)                              | 20.4   | 20.4    |  | Nitrite (mg/l)                      | 0.007  | 0.001   |
| Cond (µs/cm)                        | 1078   | 1072    |  | Nitrate (mg/l)                      | 0.43   | 0.40    |
| Turb (NTU)                          | 2.83   | 0.93    |  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l) | 0.083  | 0.00    |
| TA (mg/l)                           | 0.00   | 0.00    |  | Salinité ‰                          | 0.5    | 0.5     |
| TAC (mg/l)                          | 151.28 | 148.84  |  | Ca <sup>2+</sup> (mg/l)             | 116.23 | 116.23  |
| TH (mg/l)<br>CaCO <sub>3</sub>      | 468    | 444     |  | Mg <sup>2+</sup> (mg/l)             | 43.25  | 37.42   |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l) | 195.30 | 288.24  |  | Fe <sup>++</sup> (mg/l)             | 0.009  | 0.00    |

En effet, une simple comparaison des résultats rassemblés dans le tableau III.B.2, montre que, d'une façon générale, le traitement appliqué à l'eau brute ne fait pas changer sa qualité d'une manière notable. Ce résultat confirme donc nos suppositions. Cependant, nous constatons une élimination significative des matières en suspension ; la turbidité passe de 2,83 à 0,93 NTU seulement, alors que la conductivité reste importante.

### III.B.3 Prélèvements en amont et en aval

Dans le but de compléter et de mieux caractériser l'eau étudiée, nous avons effectué une série de prélèvements, printemps et automne 2008, en amont et en aval du barrage. Le tableau III.B.3 suivant rassemble les résultats obtenus.

**Tableau III.B.3 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau "Aval et Amont" du barrage (a : Printemps 2008, b : Automne 2008)**

| a) Date du prélèvement : 14/05/2008 |        |        |  |                                     |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--|-------------------------------------|--------|--------|
| Eau                                 | Aval   | Amont  |  | Eau                                 | Aval   | Amont  |
| pH                                  | 8.46   | 8.71   |  | Cl <sup>-</sup> (mg/l)              | 53.03  | 56.87  |
| T (°C)                              | 20.4   | 20.4   |  | Nitrite (mg/l)                      | 0.007  | 0.009  |
| Cond (µs/cm)                        | 1054   | 1078   |  | Nitrate (mg/l)                      | 0.43   | 0.28   |
| Turb (NTU)                          | 2.83   | 6.23   |  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l) | 0.083  | 0.119  |
| TA (mg/l)                           | 0.00   | 0.00   |  | Salinité ‰                          | 0.5    | 0.5    |
| TAC (mg/l)                          | 151.28 | 150.06 |  | Ca <sup>2+</sup> (mg/l)             | 116.23 | 113.82 |
| TH (mg/l)<br>CaCO <sub>3</sub>      | 468    | 412    |  | Mg <sup>2+</sup> (mg/l)             | 43.25  | 31.10  |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l) | 195.30 | 127.47 |  | Fe <sup>++</sup> (mg/l) *           | 0.009  | 0.00   |

\* Dosage par la méthode colorimétrique

| b) Date du prélèvement : 02/12/2008 |      |       |  |                |       |       |
|-------------------------------------|------|-------|--|----------------|-------|-------|
| Eau                                 | Aval | Amont |  | Eau            | Aval  | Amont |
| pH                                  | 7.90 | 7.92  |  | Nitrate (mg/l) | 0.113 | 0.319 |
| T (°C)                              | 14   | 15.7  |  | K (mg/l) *     | 6.015 | 7.651 |

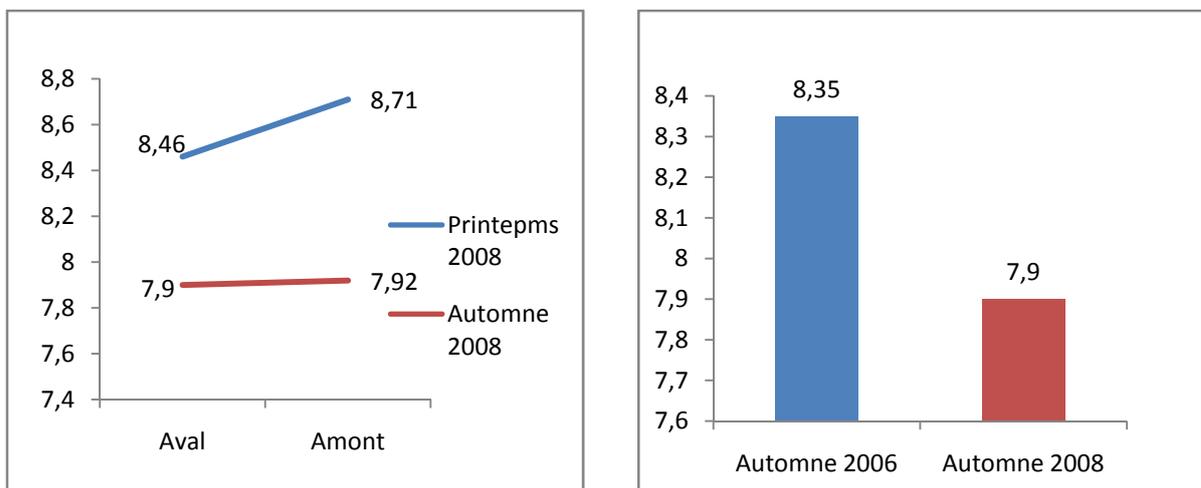
|  |       |       |                    |         |       |
|--|-------|-------|--------------------|---------|-------|
| <b>Cond</b> ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )  | 1055  | 1098  | <b>Pb</b> (mg/l) * | < LD ** | 0.009 |
| <b>Turb</b> (NTU)                        | 2.75  | 5.40  | <b>Mn</b> (mg/l) * | < LD    | 0.028 |
| <b>Salinité</b> ‰                        | 0.5   | 0.5   | <b>Ni</b> (mg/l) * | < LD    | 0.024 |
| <b>Cl<sup>-</sup></b> (mg/l)             | 44.7  | 48.8  | <b>Cr</b> (mg/l) * | < LD    | 0.009 |
| <b>TH</b> (mg/l)                         | /     | /     | <b>Al</b> (mg/l) * | < LD    | 0.054 |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> (mg/l) | 201.8 | 302.7 | <b>Cd</b> (mg/l) * | < LD    | < LD  |

\* Eléments analysés par la SAA

\*\* LD : Limite de détection

### ❖ pH

L'acidité de l'eau a été donc mesurée par le pH, qui est un paramètre déterminant de la qualité de l'eau. Dans notre cas et comme le montre la figure III.B.1, les valeurs moyennes du pH varient de 8.35 à 8.71 (valeurs recensées entre 2006 et 2008), mais qui peuvent légèrement diminuer pour atteindre 7.9 (automne 2008). Nous pouvons donc considérer, du point de vue acidité, que l'eau du barrage peut satisfaire à tous les usages. Dans ce contexte, nous rappelons que les normes de l'OMS 1993 et les directives Européennes préconisent des valeurs de pH de 6,5 - 8,5 pour les eaux brutes destinées à la production d'eau de consommation.

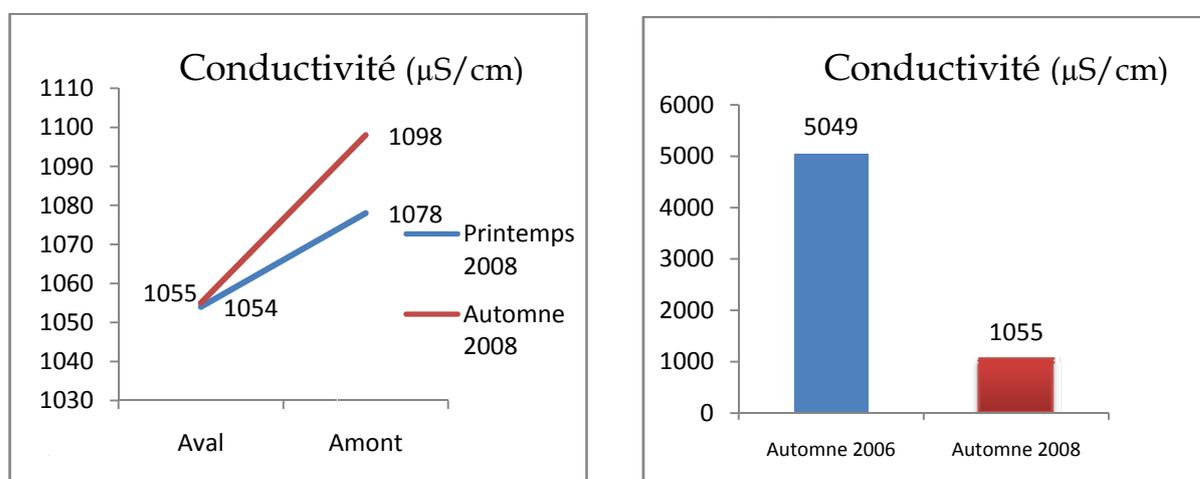


**Fig. III.B.1 : Variation du pH en Amont et en Aval du barrage (2006-2008)**

### ❖ Conductivité

La figure III.B.2 montre clairement la diminution considérable de la conductivité de l'eau, qui traduit sa minéralisation totale, durant la période d'étude. En effet, les valeurs décelées sont passées de **5049  $\mu\text{S}/\text{cm}$**  en 2006 (indice d'une minéralisation très excessive) à **1055  $\mu\text{S}/\text{cm}$**  seulement en 2008, mais cette dernière valeur, qui a tendance à se stabiliser, reste toujours importante.

En conséquence, un traitement poussé est nécessaire afin de rendre cette eau suffisante pour la production d'eau potable.

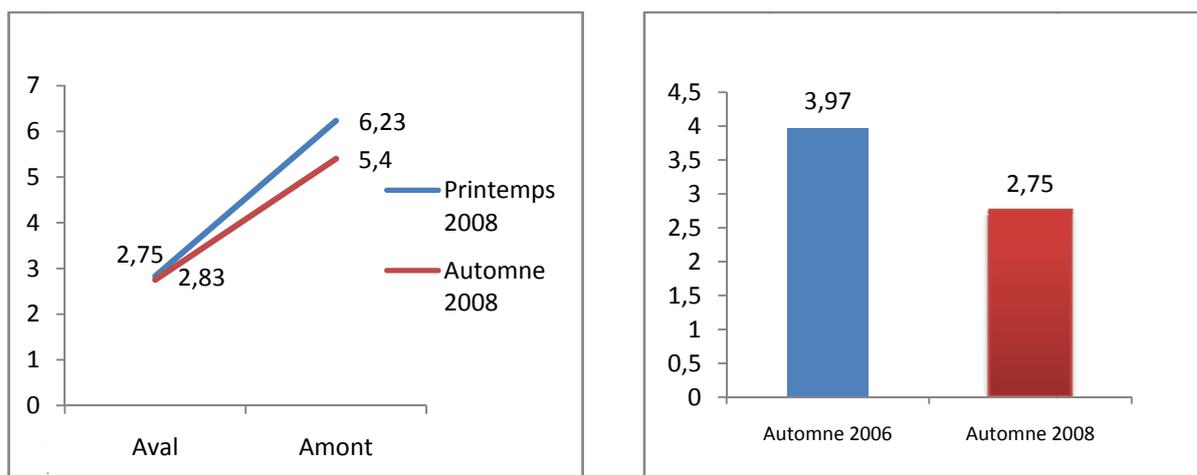


*Fig. III.B.2 : Variation de la conductivité en amont et en aval du barrage (2006-2008)*

### ❖ Turbidité

La turbidité d'une eau étant le paramètre qui définit sa transparence. Au départ c'était un critère esthétique, sa signification sanitaire directe n'a été prouvée que très récemment. Cependant, la seule mesure de la turbidité ne permet pas d'apprécier la nature et les caractéristiques des matières en suspension.

Dans notre cas, la turbidité de l'eau brute passe de **6.23** (amont) à **2.75 UNT** (aval) soit une variation de 56 %, puis devient inférieur à l'unité (**0.93 UNT**) après le traitement appliqué (figure III.B.3). Ces valeurs sont considérées faibles par rapport à la valeur maximale tolérée pour l'eau de consommation qui est de **5 UNT** (OMS, 2002), ceci prouve une fois encore la bonne qualité de l'eau de consommation sur le plan sanitaire mais indique aussi l'efficacité des méthodes de traitement.



*Fig. III.B.3 Variation de la Turbidité en amont et en aval du barrage (2006-2008)*

#### ❖ Les sulfates

L'ion sulfate est l'un des anions les moins toxiques, toute fois des concentrations élevées peuvent entraîner une déshydratation et une inflammation gastro-intestinale. La présence des sulfates dans l'eau de boisson peut aussi lui donner un goût perceptible et contribuer à la corrosion du réseau de distribution. Les seuils de détection gustative sont de **200-250 mg/l** pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , **250-900 mg/l** pour  $\text{CaSO}_4$  et **400-600 mg/l** pour  $\text{MgSO}_4$  (OMS, 1985).

En 2006, la concentration des sulfates était de **536 mg/l**, valeur obtenue par la méthode titrimétrique. Cette valeur est très élevée par rapport aux résultats trouvés par l'ANRH de Constantine et l'ADE de Batna qui ne dépassaient pas les **340 mg/l**. C'est pour cette raison qu'en 2008 nous avons adopté la méthode colorimétrique. Les nouveaux résultats obtenus étaient dans la plage **228 - 302 mg/l**, teneurs en dessous des limites admissibles.

#### ❖ Les chlorures

Les concentrations des chlorures dans l'eau analysée, varient de **44,07 à 56,87 mg/l**. Ils sont largement en dessous de la norme de l'OMS relative à l'eau potable (**200 mg/L**).

❖ **Autres ions**

Les concentrations des ions nitrate, nitrite et ammonium sont en dessous des valeurs admissibles ainsi que les métaux lourds pour les deux points de prélèvement.

En conclusion de cette première étude, l'eau du barrage semble être conforme avec les directives et les normes de qualité pour les eaux de surface destinées à la production d'eau potable. On peut donc avancer que, du point de vue qualité physico-chimique, cette eau est apte à satisfaire la plupart des usages.

### III.C/ Analyse de la matière organique

Cette partie de notre étude porte sur la caractérisation de la matière organique de l'eau brute. Outre les paramètres globaux de caractérisation qui sont des outils analytiques généralement utilisés dans ce type d'approche, demande chimique et biologique en oxygène, indice de permanganate, azote Kjeldahl, absorbance dans l'ultraviolet, potentiels de réactivité avec le chlore, cette partie de notre recherche présente les différentes analyses effectuées sur les eaux brutes collectées et les extraits issus de la concentration de ces eaux. Il s'agit essentiellement des méthodes spectroscopiques (UV-visible, IR) et chromatographique (CCM, HPLC, GC, GC-MS).

#### III.C.1 Paramètres globaux de caractérisation de la matière organique (MO)

Cette caractérisation a nécessité des prises d'essai, en amont et en aval, étalées sur plus de quatre ans (de 2006 à 2009). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III.C.1 : Paramètres de caractérisation de la MO  
"Aval et Amont" du barrage*

|                           | Indice $\text{KMnO}_4$<br>(mg/l d'O <sub>2</sub> ) |      | DCO<br>(mg/l d'O <sub>2</sub> ) |       | DBO <sub>5</sub><br>(mg/l d'O <sub>2</sub> ) |      | Azote Kjeldahl<br>(mg/l d'N) |      |
|---------------------------|--|------|---------------------------------|-------|--|------|------------------------------|------|
|                           | Amont  | Aval | Amont                           | Aval  | Amont  | Aval | Amont                        | Aval |
| <b>Printemps<br/>2006</b> | 6.7  | 3.9  | 32.12                           | 29.76 | 3.9  | 3.4  | 5.0                          | 4.6  |
| <b>Hiver 2008</b>         | 3.7  | 3.1  | 13.6                            | 9.60  | 3.1  | 3.0  | 3.9                          | 3.7  |
| <b>Printemps<br/>2008</b> | 3.8  | 3.5  | 24                              | 19    | 3.2  | 3.0  | 4.2                          | 3.5  |
| <b>Eté 2008</b>           | 4.6  | 3.9  | 28                              | 23.95 | 3.5  | 3.4  | 4.5                          | 4.0  |
| <b>Printemps<br/>2009</b> | 2.7  | 2.4  | 17.6                            | /     | /  | /    | /                            | /    |

Comme précédemment et a fin de mieux visualiser l'évolution des différents paramètres et d'en tirer les remarques et conclusions, nous avons portés les variations obtenues en fonction des périodes de prélèvement.

a) Oxydabilité au  $KMnO_4$

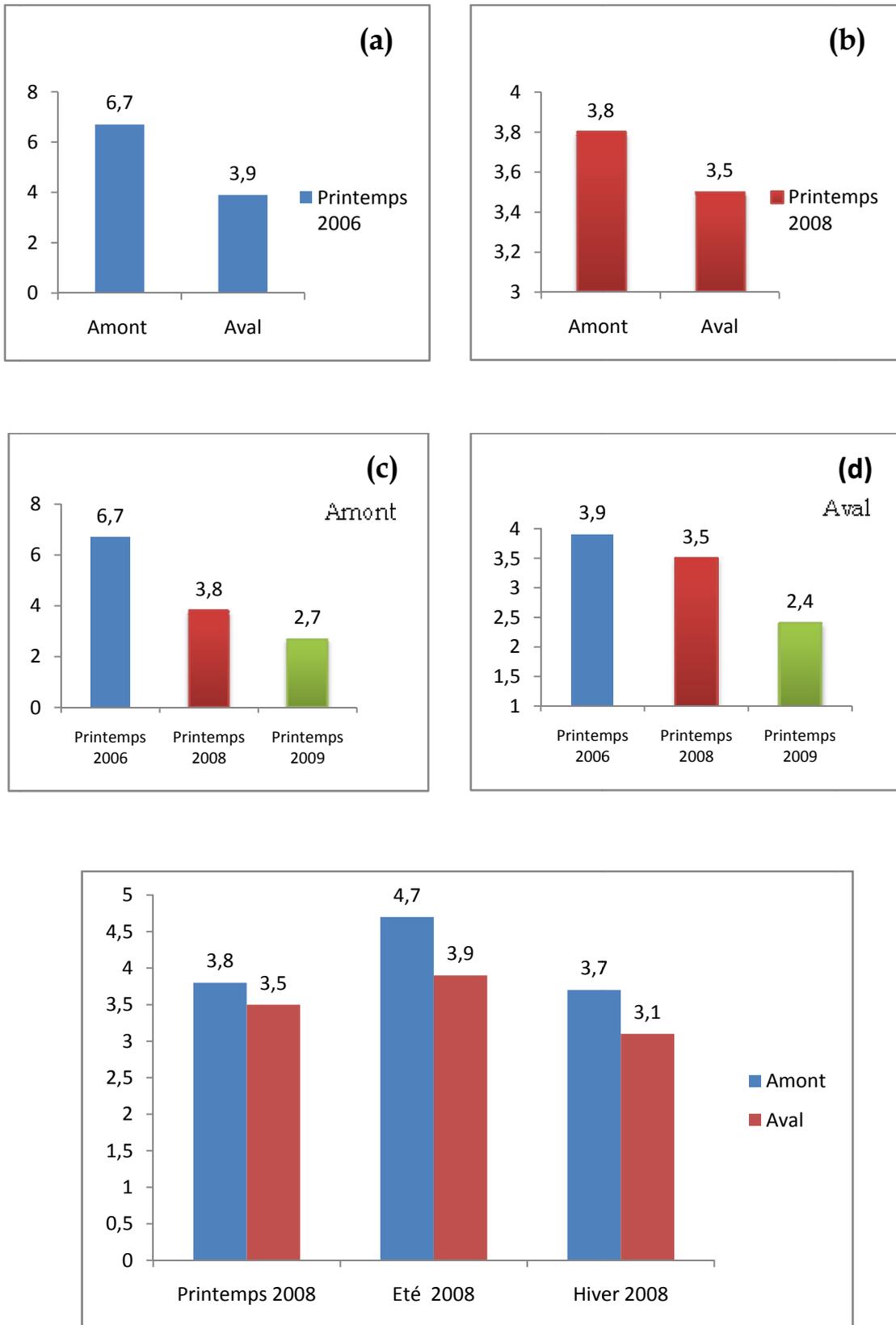


Fig. III.C.1 Evolution de l'oxydabilité au permanganate de potassium de l'eau du barrage

Les figures **III.C.1a** à **III.C.1e** permettent de constater ce qui suit :

- ✓ Comme attendu, l'amont du barrage présente toujours une oxydabilité au permanganate supérieur à celle de l'aval. Ce résultat est essentiellement dû au fait que l'aval est plus loin des sols agricoles et des ressources en eau.
- ✓ durant l'année 2006, l'oxydabilité décroît de 6,7 à 3,9 mg d'O<sub>2</sub>/L soit une réduction de 42 % en passant de l'amont à l'aval (fig. **a**). Pour les autres campagnes de prélèvement, une évolution similaire est obtenue mais la différence entre les deux valeurs (amont-aval) est moins prononcée (seulement 8 % et 11% de réduction en 2008 (fig **b**) et 2009 respectivement). Le taux de décroissance élevé enregistré durant la première année peut être attribué à une charge en matière organique en amont qui n'a pas eu le temps de bien diffuser dans le reste du barrage ou qui a subi des réactions de complexation puis précipitation ou des réactions de dégradation.
- ✓ soit en aval ou en amont, les valeurs obtenues diminuent significativement avec le temps (fig. **c** et **d**). Ceci devrait se traduire par une nette amélioration de la qualité de l'eau. En effet, on constate que l'eau brute est moins chargée en matière organique en 2009 qu'en 2006.
- ✓ durant une même année, à titre d'exemple 2008, l'effet de la saison de prélèvement est évident. En effet, la fig.e montre clairement que l'eau de barrage est caractérisée par une oxydabilité supérieur en saison estivale tant qu'en amont qu'en aval. Il s'en suit donc une charge en matière organique plus importante durant l'été. Ce résultat est tout à fait normal, compte tenu du phénomène d'évaporation directement proportionnel à la température de l'eau.
- ✓ quelque que soit le temps et le point de prélèvement, à part la campagne du printemps 2006, l'eau brute présente un indice de permanganate de 2,4 à 4,7 mg d'O<sub>2</sub>/L, valeurs beaucoup plus inférieurs à la norme et la concentration admissible même pour les eaux de consommation (5 mg d'O<sub>2</sub>/L,

voir tableau III.C.2). Ce résultat est donc d'une importance capitale dans l'estimation du degré de pollution de l'eau du barrage.

Enfin, malgré que la méthode à l'oxydabilité au permanganate de potassium, qui semble-t-il n'oxyde pas ou peu les formes oxydables particulières, il nous est logiquement possible de conclure, à partir de ces données, sur la teneur en polluants organiques car ce sont bien les formes dissoutes de la MO qui présentent un réel problème pour la fourniture en eau potable et il semble bien qu'elles soient détectées par la méthode d'oxydabilité au permanganate de potassium. Nous pouvons donc conclure que l'eau analysée n'est pas très chargée en cette MO dissoute.

**Tableau III.C.2 : Système d'Évaluation de la Qualité de l'eau (SEQ-eau, 2000)**

| Indice de qualité                        | 80         | 60    | 40      | 20       |
|--|------------|-------|---------|----------|
| Qualité                                  | Très bonne | Bonne | Moyenne | Mauvaise |
| KMnO <sub>4</sub> (mg/l O <sub>2</sub> ) | 3          | 5     | 8       | 10       |
| DCO (mg/l O <sub>2</sub> )               | 20         | 30    | 40      | 80       |
| DBO <sub>5</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )  | 3          | 6     | 10      | 25       |
| NTK (mg/l- N)                            | 1          | 2     | 4       | 6        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)      | 0.5        | 1.5   | 2.8     | 6        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)      | 2          | 10    | 25      | 50       |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)     | 0.1        | 0.5   | 1       | 2        |

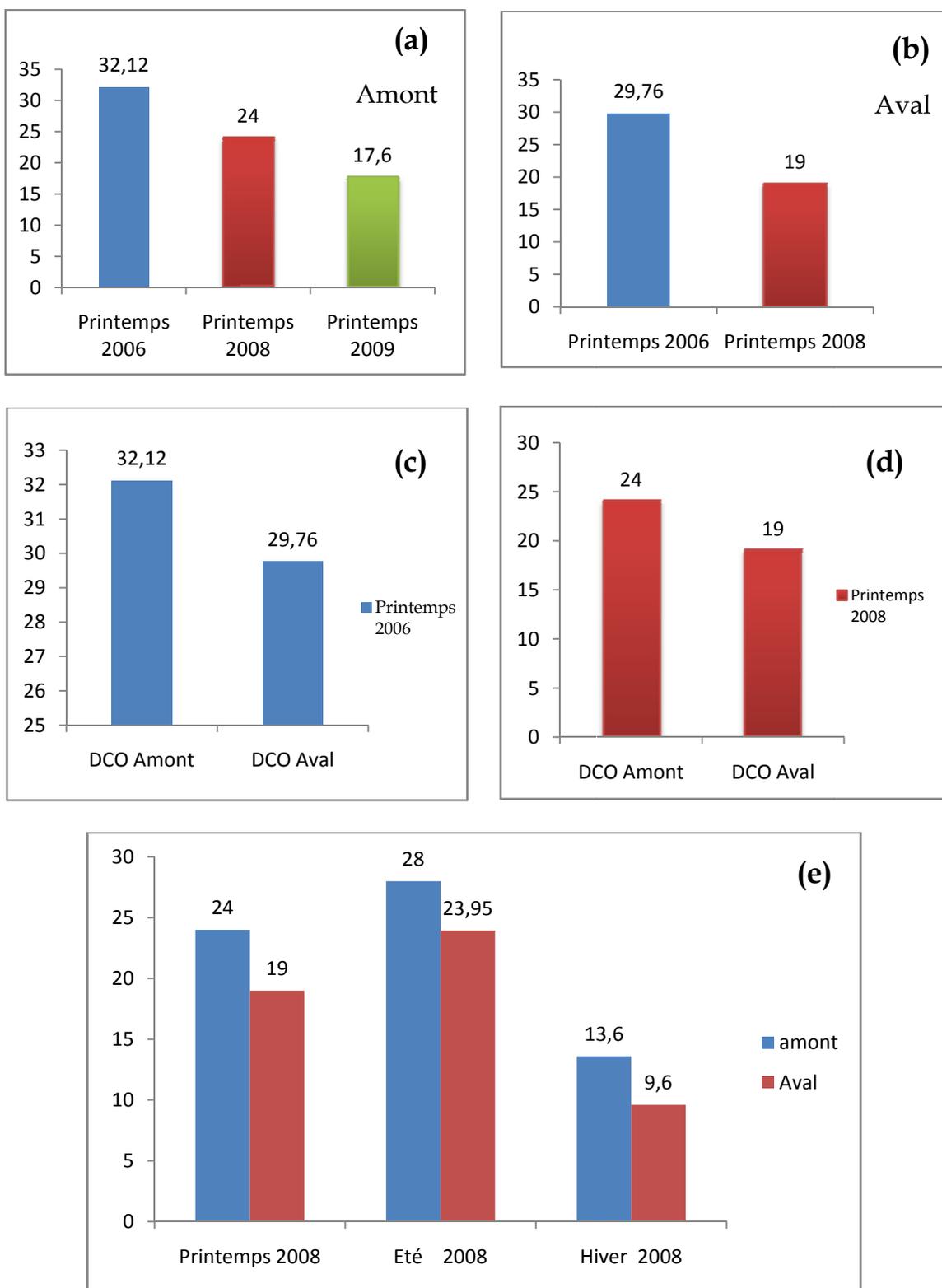
*Indice de qualité =0 (couleur rouge), Qualité : très mauvaise*

**b) Demande chimique en oxygène (DCO)**

La DCO étant une autre méthode d'oxydation chimique, mais elle est plus utilisée pour la caractérisation des eaux résiduaires car elle représente quasiment tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène dans l'eau, par exemple les sels minéraux en plus des composés organiques.

- Nous pouvons donc facilement prévoir, dans le cas de nos différents échantillons, des variations semblables à celles enregistrées lors de la détermination de l'indice de permanganate. Il est à noter par contre, que les

valeurs seront supérieures puisque la DCO mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables.



*Fig.III.C.2 Evolution de la demande chimique en oxygène de l'eau brute*

En effet, en amont comme en aval, en fonction du temps et des saisons de prélèvement, les données des figures **III.C.2a** à **III.C.2e**, concordent d'une manière quasi parfaite avec celles de la figure **III.C.1**. Il s'en suit, par conséquent, des évolutions identiques.

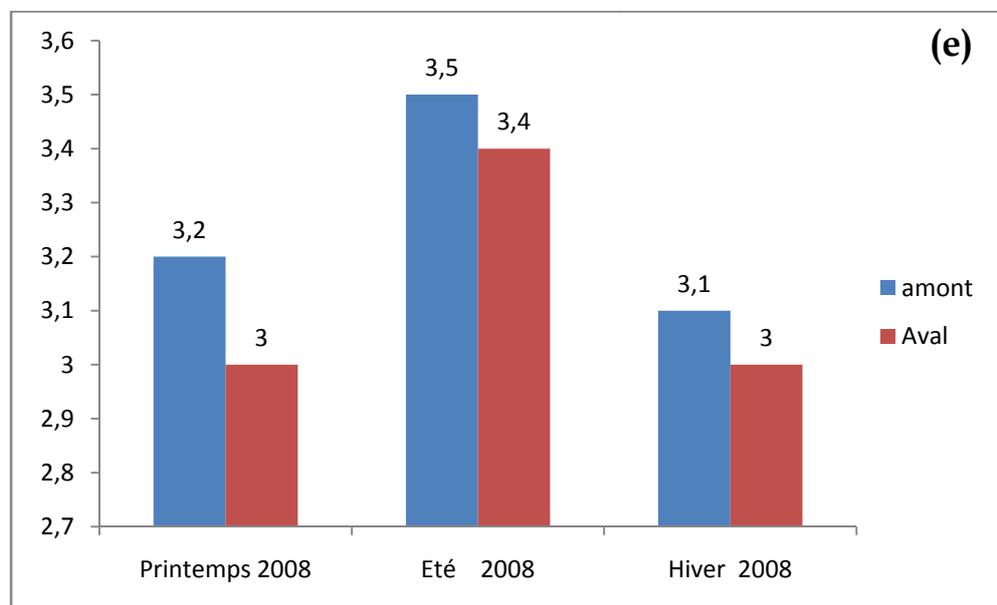
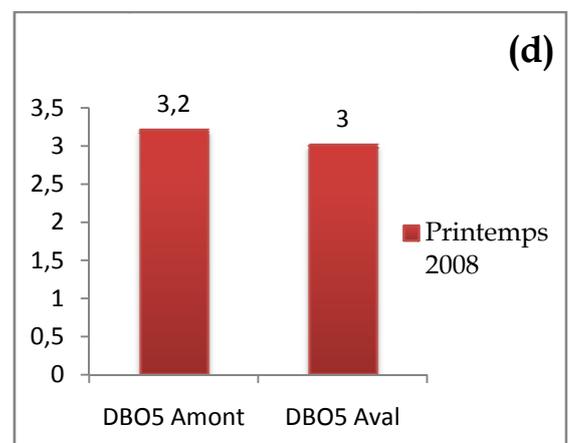
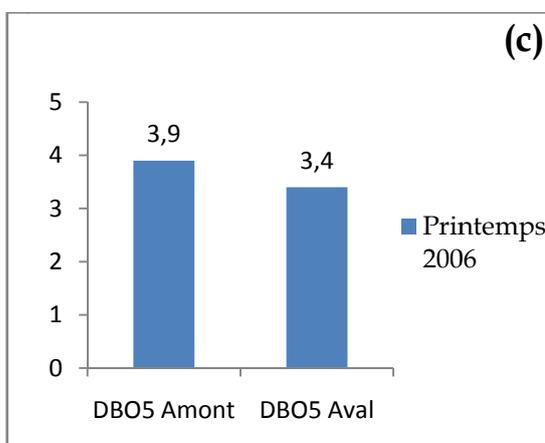
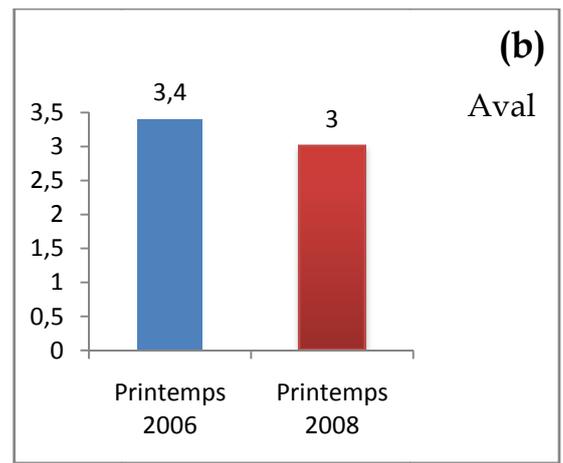
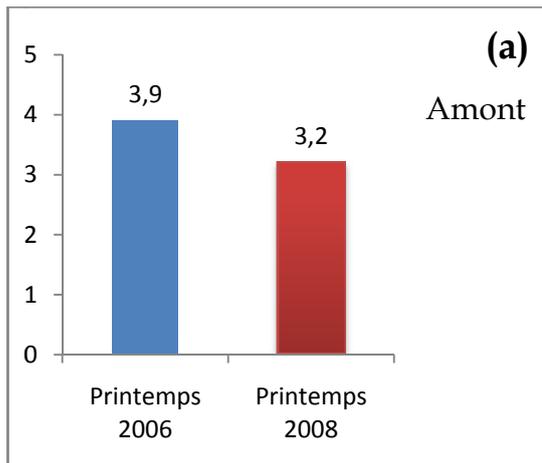
Par conséquent, les mêmes remarques et interprétations peuvent être avancées pour expliquer l'évolution de la DCO dans le temps et dans l'espace.

- Ainsi, les valeurs de la DCO obtenues s'étalent de 9,6 à 32,12 mg/L et témoignent encore une fois que l'eau du barrage peut être considérée comme "moyenne à très bonne" en se référant bien sur aux normes guides : 20 à 40 mg/L (Tableau III.C.2).
- De 2006 à 2009, c'est-à-dire en quatre ans, nous constatons également une baisse très significative de ce paramètre de près de 45 % (32,12 à 17,6 mg/L). L'abaissement observé est vraisemblablement liée à une dilution des eaux, l'apport par les rejets industriels étant absent, ce qui témoigne aussi d'une amélioration importante de la qualité du point de vue pollution organique.

c) *Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)*

La DBO<sub>5</sub> compte parmi les mesures globales qui permettent de caractériser les eaux résiduaires et les eaux de surface. La figure **III.C.3** rapporte les schémas comparatifs des diverses demandes en oxygène déterminées en aval et en amont du barrage de 2006 à 2009.

- Nous constatons, là encore, que la variation enregistrée suit la même évolution que celles de l'oxydabilité au KMnO<sub>4</sub> et de la DCO.
- Les teneurs en matières organiques biodégradables ne sont pas très variables : de 3 à 3,4 mg/L dans le cas de l'aval et de 3,9 à 3,1 mg/L en ce qui concerne l'amont (fig. **a** à **e**). Les eaux en aval ont donc une DBO<sub>5</sub> légèrement plus faibles que les eaux en amont. Notons également que, dans les deux cas, les valeurs maximales sont obtenues durant la période estivale.



*Fig.III.C.3 Evolution de la demande biochimique en oxygène de l'eau brute du barrage*

- La **fig.a** souligne la diminution très significative de cette variable en amont du barrage entre 2006 et 2008 : de 3,9 à 3,2 mg/L soit un taux de 18 %.
- Par comparaison de ces valeurs à celles de la DCO, nous observons clairement que la DBO<sub>5</sub> est inférieure à la DCO. Cet ordre est toujours respecté puisque :
  - la DBO<sub>5</sub> ne représente qu'une fraction de la demande biochimique en oxygène ( $DBO_5 < DBO_{\infty}$ ).
  - pratiquement, elle ne prend en compte que les composés carbonés ; la nitrification étant généralement faible en 5 jours.

Il est à noter par ailleurs, qu'il existe de très nombreuses corrélations ou tentatives de corrélations entre ces deux paramètres. Ainsi, la **relation empirique qui lie la DBO<sub>5</sub>, la DCO et la matière organique de l'échantillon (MO) :  $MO = (2 DBO_5 + DCO)/3$** , est quelquefois citée, alors que le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> qui permet d'évaluer la biodégradabilité de la matière organique dans un échantillon donné est largement utilisée. On désigne généralement les limites suivantes ( Arapoglou et al, 2003) :

- ▶  $DCO/DBO_5 < 2$  : le milieu est facilement biodégradable,
- ▶  $2 < DCO/DBO_5 < 3$  : milieu biodégradable avec des souches sélectionnées,
- ▶  $DCO/DBO_5 > 3$  : le milieu n'est pas biodégradable.

Dans notre cas, les rapports calculés sont supérieures à 3. Ces valeurs élevées indiquent qu'une grande partie de la matière organique présente dans les eaux du barrage de Timgad, qui d'après les résultats précédents se trouve en concentrations faibles, n'est pas biodégradable. Par conséquent, il est préférable d'envisager un traitement physico-chimique.

- Enfin, sachant que les concentrations maximales admissibles se situent entre 3 et 5 mg/L (Tableau III.C.2), les résultats obtenus viennent donc confirmer, à leur tour, la bonne qualité de l'eau du barrage. Cependant, l'aspect sanitaire nécessite analyse microbiologique plus spécifique de l'eau pour pouvoir conclure avec certitude sur sa qualité.

*d) Azote Kjeldahl (NTK)*

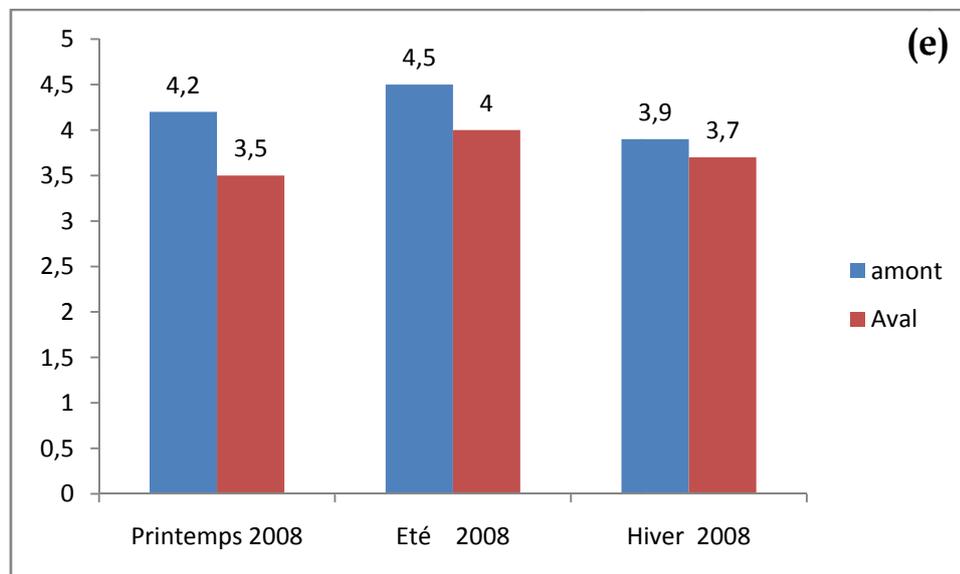
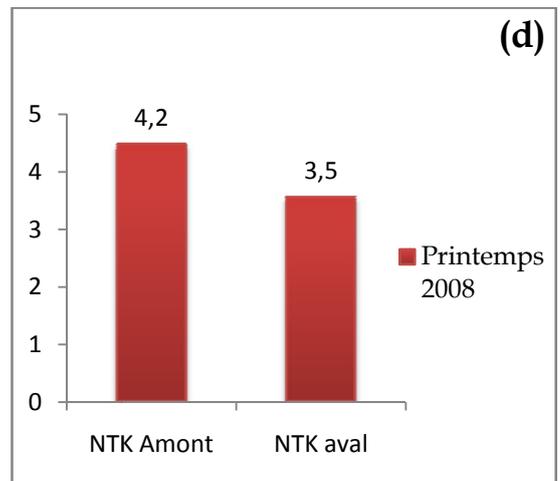
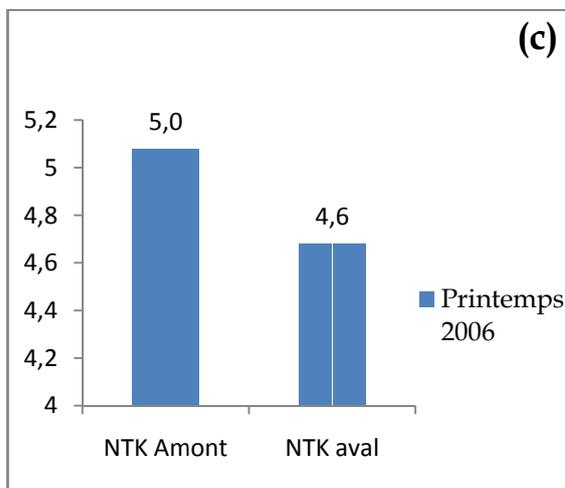
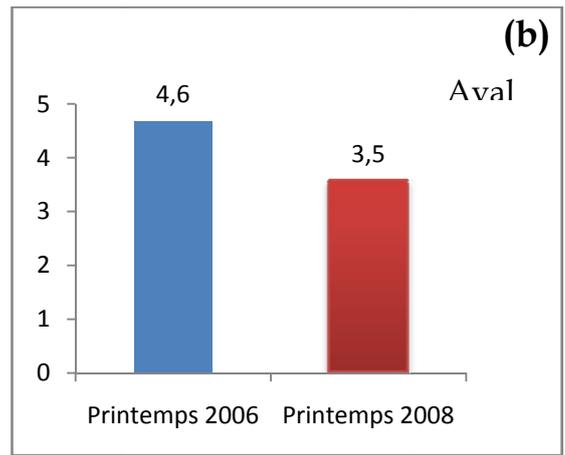
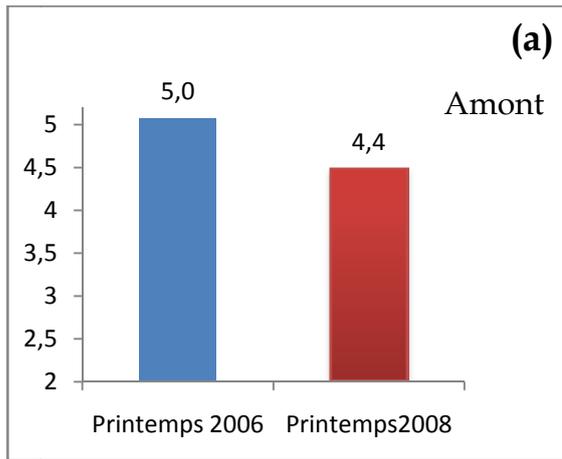
Les résultats obtenues, figure III.C.4, montrent que :

- ◆ Contrairement aux paramètres précédents, nous avons pu remarquer au cours de nos analyses que le NTK dépasse légèrement les normes caractérisant les eaux dites de qualité bonne. En effet et à titre d'exemple, l'année 2006 a enregistré les teneurs les plus élevées (fig.c); on s'est retrouvé avec des concentrations allant de 4,6 à 5 mg/L(N), autrement dit l'eau brute était d'une qualité moyenne à mauvaise.
- ◆ Cependant, heureusement d'ailleurs, cette situation n'a pas persisté et l'eau s'est vue sensiblement progresser vers la qualité supérieure, à savoir une eau moyenne comme le montre les résultats de l'année 2008 (fig. a et b).
- ◆ Il convient de rappeler ici que l'azote total est constitué des deux formes suivantes :
  - formes oxydées : exprimées par les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) et les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ )
  - formes réduites : représentées par l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) et l'azote présent dans les composés organiques, noté  $\text{N}_{\text{org}}$ .

Sachant que le paramètre NTK représente la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique, ce dernier peut donc être facilement calculé de la relation :  $\text{N}_{\text{org}} = \text{NTK} - \text{NH}_4^+$

Afin d'avoir un ordre de grandeur de l'azote organique et à titre d'exemple, nous allons effectuer un calcul simple en utilisant les analyses réalisées durant le printemps 2008. Les doses de  $\text{NH}_4^+$  sont de 0,083 et 0,119 mg/L en aval et en amont, alors que les concentrations de NTK correspondant sont de 3 et 3,2 mg/L respectivement. Donc, les valeurs de  $\text{N}_{\text{org}}$  sont de 2,917 et 3,081 mg/L pour l'aval et l'amont respectivement.

Il apparaît donc clairement que l'azote Kjeldahl est représenté majoritairement par l'azote organique.



*Fig. III.C.4 Evolution de l'azote Kjeldahl (NTK) de l'eau brute du barrage*

Enfin, l'étude des paramètres de caractérisation globale : indice de permanganate,  $\text{DBO}_5$ , DCO, et azote Kjeldahl, s'est avérée donc essentielle et a confirmé l'hypothèse avancée suite aux données des analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus, à l'exception de ceux de l'azote Kjeldahl qui sont légèrement supérieurs à la norme, présentent des valeurs satisfaisantes tant en amont qu'en aval du barrage, ce qui permet de conclure en toute confiance que cette eau est satisfaisante à la production de l'eau potable.

### III.C.2 Analyse par les méthodes spectroscopiques

- *III.C.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)*

Comme tous les liens d'une molécule organique interagissent avec la radiation infrarouge, le spectre infrarouge peut fournir une somme considérable de données structurales. Dans notre cas, les analyses IR effectuées sur les échantillons de l'eau brute durant l'année 2006, après leur concentration avec différents solvants organiques, ont permis de visualiser certaines bandes caractéristiques.

Pour interpréter ces spectres IR, on a fait recours aux informations disponibles dans la littérature (Hesse et al., 1997)

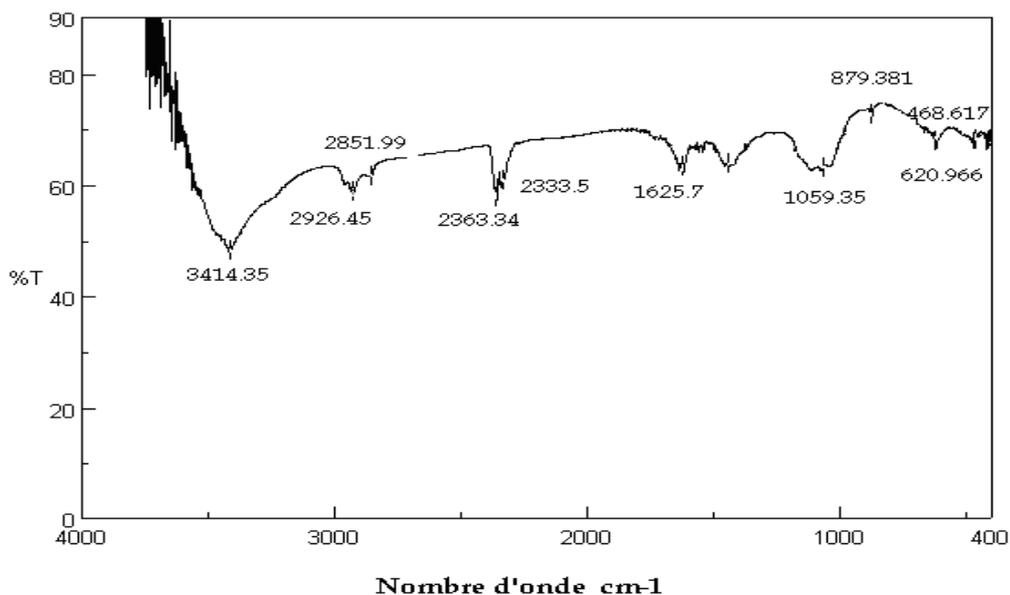
Nous avons procédé à l'analyse des spectres obtenus de la manière suivante :

- 1- Examiner les spectres en commençant par les plus grands nombres d'onde
- 2- Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables,
- 3- Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques

Par ailleurs, nous n'avons pas cherché à élucider toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitales ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ainsi, d'après la figure III.C.5, le spectre de l'extrait hexanique présente les bandes suivantes :

- $3414 \text{ cm}^{-1}$  : qui correspond à la position des vibrations d'élongation de l'hydrogène dans les groupements  $-\text{C}-\text{H}$ ,  $-\text{O}-\text{H}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  avec une intensité qui semble être forte.



*Fig.III.C.5 Spectre IR de l'extrait hexanique*

- 2852 à 2926  $\text{cm}^{-1}$  : les parties aliphatiques des molécules sont caractérisées par la présence des bandes d'absorption des vibrations des C-H dans cette région (3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ),
- 2333 à 2363  $\text{cm}^{-1}$  : bandes d'absorption pouvant caractériser les triples liaisons telles que  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  et  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .
- 1625  $\text{cm}^{-1}$  : position des vibrations d'élongation des doubles liaisons et des vibrations de déformation des doubles liaisons conjugués et dans les cycles  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$ ,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}-\text{NO}_2$ ),

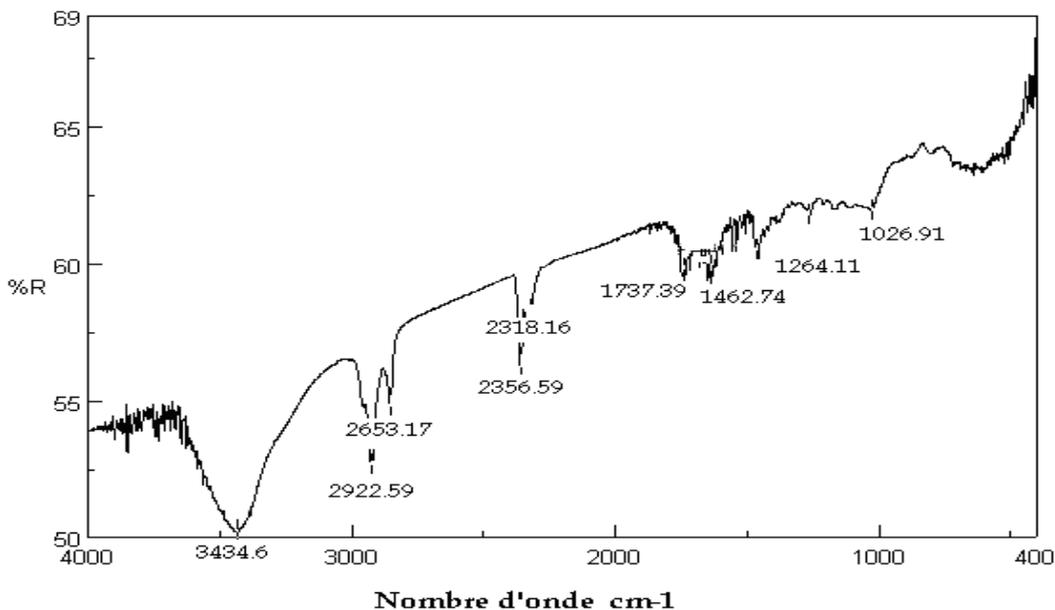
Ces différents groupements fonctionnels appartiennent certainement à des produits solubles dans l'hexane, possédant de ce fait un caractère apolaire dominant, et dont la structure chimique peut être simple ou complexe.

Cependant, nous constatons également que la transmittance enregistrée présente des pourcentages très faibles, ce qui peut être expliqué par une concentration faible de la matière organique ainsi présente dans l'échantillon.

D'autre part, le spectre de l'extrait dichlorométhanique (figure III.C.6) ne diffère pas beaucoup de celui de la figure III.C.5. Ainsi, les bandes enregistrées entre 2318 et 3434  $\text{cm}^{-1}$  correspondent vraisemblablement aux mêmes produits organiques

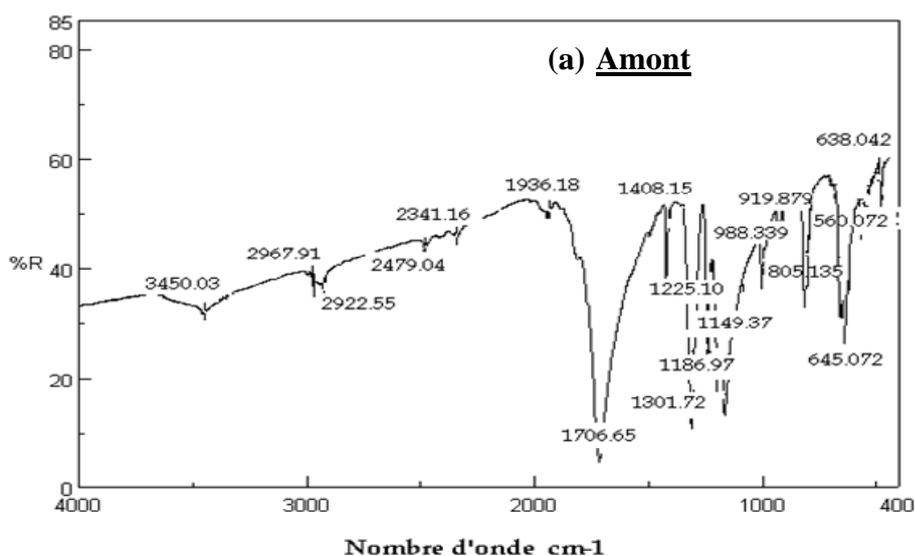
extraits avec l'hexane. En plus de ces bandes, on note l'apparition d'une autre bande à  $1737\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements carbonyle (C=O).

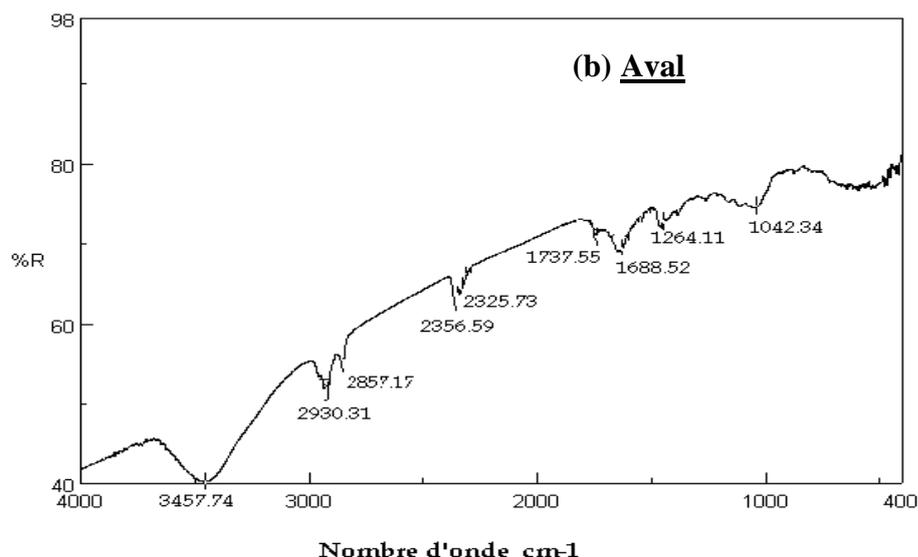
Il est à noter que le dichlorométhane plus polaire que l'hexane devrait permettre l'extraction des produits organiques à caractère polaire plus prononcé.



*Fig.III.C.6 Spectre IR de l'extrait dichlorométhanique*

Par ailleurs, et malgré la différence d'échelle, la comparaison des spectres des deux échantillons, aval et amont du barrage, permet de déduire la similarité des bandes d'absorption (Fig.III.C.7).

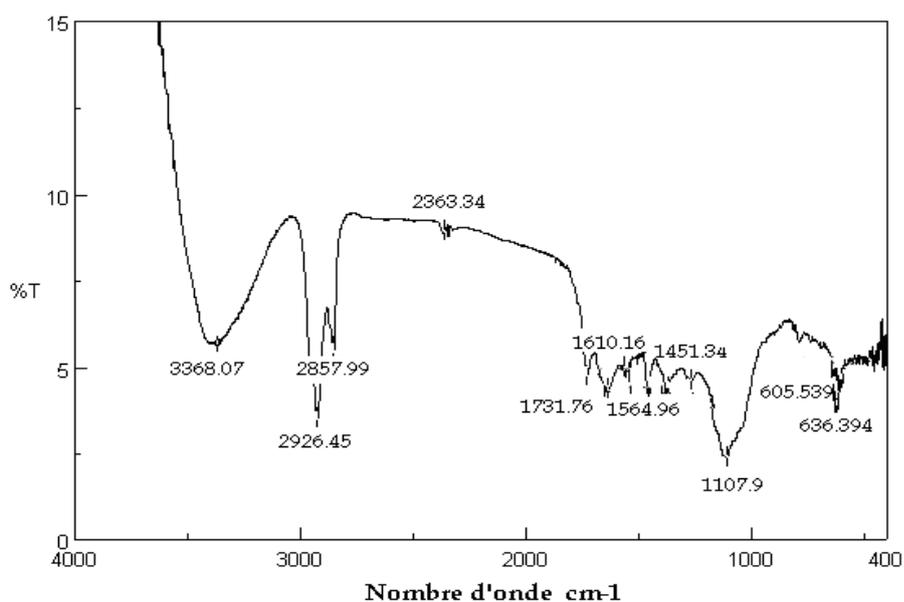




*Fig.III.C.7 Spectre de l'extrait chloroformique*

Du fait que l'échantillon de l'amont est plus riche en substances organiques, il présente donc des bandes plus intenses. C'est le cas par exemple de la bande à 1706 cm<sup>-1</sup> qui témoigne de la présence des groupements carbonyle (C=O).

Enfin, nous avons essayé de travailler avec un solvant plus polaire à savoir le butanol, mais le résultat des analyses IR était le même puisque nous avons obtenu un spectre, là encore, similaire aux spectres précédents (figure III.C.8).



*Fig.III.C.8 Spectre de l'extrait butanolique*

Les extraits étudiés comportent donc plusieurs bandes d'absorption révélant la présence de diverses fonctions dans la matrice organique. Le fait essentiel qui ressort de ces analyses IR, c'est la faible transmittance des bandes enregistrées. Ceci est vraisemblablement dû à la faible concentration de la matière organique contenue dans les différents échantillons analysés et par conséquent dans l'eau prélevée.

- **III.C.2.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible**

D'après la figure III.C.9, le spectre d'absorbance UV de l'eau du barrage se présente sous une forme hyperbolique avec un faible épaulement dans la plage 235-245 nm. A chaque longueur d'onde, l'absorbance est proportionnelle au nombre de molécules présentes dans l'échantillon qui contient différentes liaisons chimiques et en particulier les doubles liaisons conjugués. Ce nombre étant lui-même proportionnelle à la concentration en matières organiques contenues dans l'échantillon.

Nous constatons également que l'allure de la courbe est quasiment identique à celle des substances humiques (insertion) dans l'intervalle 200 à 400 nm. En effet, il est bien connu que ces dernières ne présentent pas de bandes d'adsorption spécifiques dans la région 200-400 nm et les spectres traduisent, dans la plupart des cas, une augmentation progressive de l'absorbance vers les faibles longueurs d'ondes.

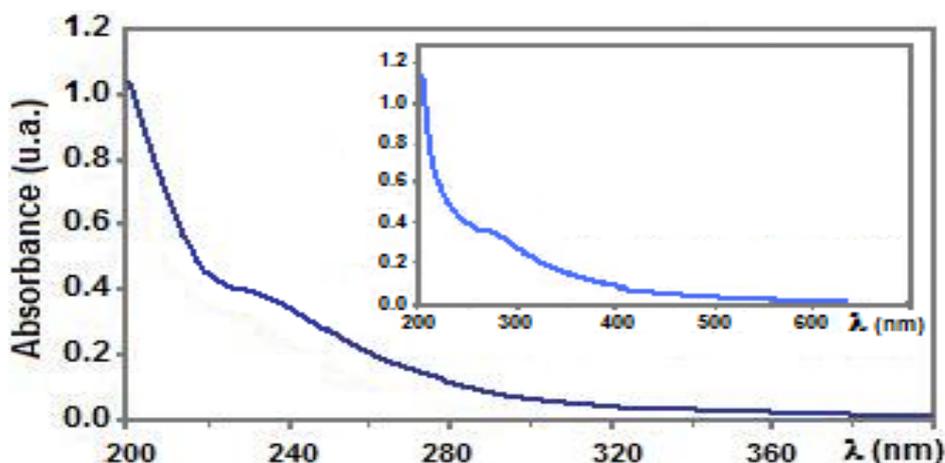


Fig.III.C.9 Spectre UV de l'échantillon d'eau (Amont du barrage -Printemps 2007)  
(Insertion : spectre UV-visible des Substances humiques, M. Fuentes et al, 2006)

Nous pouvons donc facilement conclure que l'absorbance enregistrée est essentiellement due à la présence de ces substances.

En traitement des eaux deux longueurs d'onde sont usuellement choisies pour le dosage de la MO (Chin *et al.*, 1994) :

- ◆ 254 nm, caractéristique des molécules ayant des atomes de carbone liés par des doubles liaisons conjuguées, comme ceux des noyaux aromatiques spécifiques par exemple des hydrocarbures aromatiques ou des acides humiques.
- ◆ 280 nm, qui permet quant à elle d'observer la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  des dérivés phénoliques, aniline, des acides benzoïques, des polyènes et des carbones du cycle aromatique.

Dans notre cas, les absorbances à 254 et 280 nm sont 0.25 et 0.14 respectivement, indiquant ainsi la présence d'une charge moyenne de composés aromatiques dans la matrice organique.

En ce qui concerne les substances humiques, nous verrons par la suite le rôle de leur présence dans l'évaluation de la matrice organique.

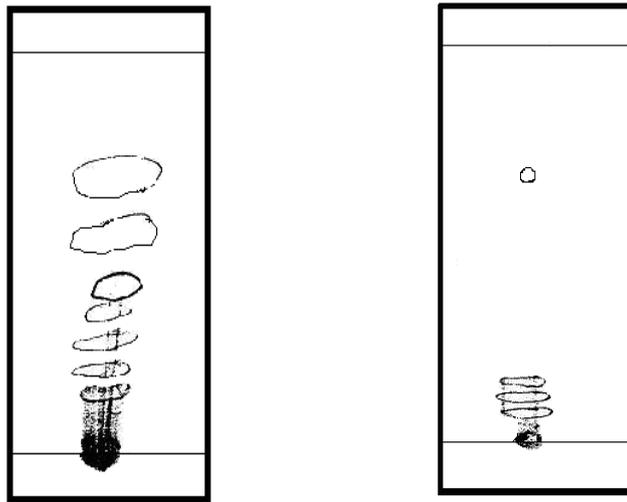
### III.C.3 Analyse par les méthodes chromatographiques

- **III.C.3.1 Chromatographie sur couche mince**

La chromatographie sur couche mince était le premier test réalisé sur les échantillons d'eau prélevée de l'amont et de l'aval du barrage. Le but du test était de vérifier la présence de la matière organique mais aussi de faire, en cas où le test était positif, une comparaison qualitative entre celle de l'amont et de l'aval. En fait, on a prévu une différence entre les deux sites du moment que l'amont est le plus exposé à la pollution surtout d'origine agricole.

Les plaques CCM obtenues sont schématisées sur la figure III.C.10.

- L'examen des deux chromatogrammes (a) et (b) de la figure III.C.10 montre clairement l'apparition de plusieurs taches sur les deux plaques. Ceci indique la présence de plusieurs produits organiques différents dans les deux extraits.



(a)

(b)

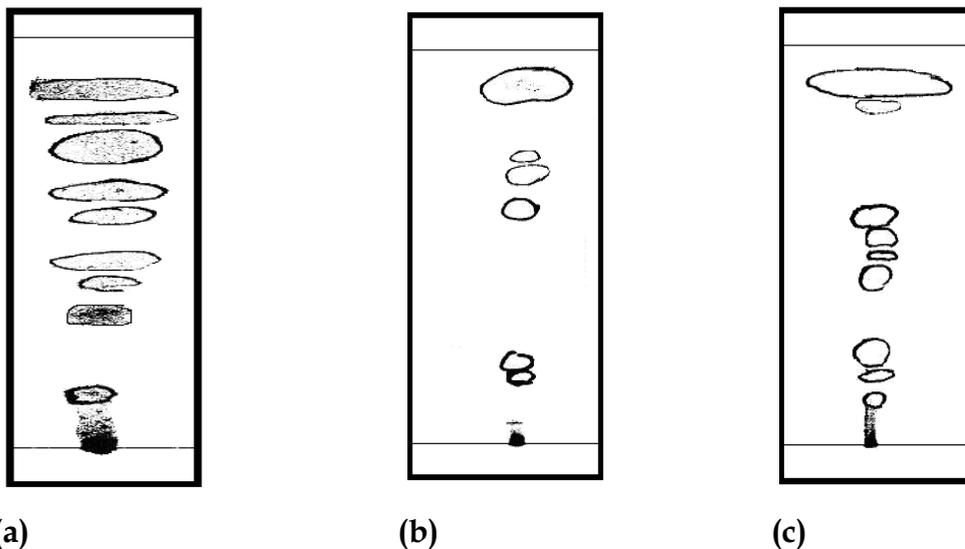
*Fig.III.C.10 CCM de l'extrait chloroformique*

*a) Amont ; b) Aval*

*(éluant : 50 %  $\text{CHCl}_3$ /50 % éther de pétrole)*

- Comme prévu, nous constatons que la plaque (a), correspondant à l'amont, contient au moins sept taches alors que sur celle de l'aval on n'en observe que quatre. Autrement dit, il y'a plus de substances organiques dans l'eau issue de l'amont du barrage que dans l'eau prélevée de l'aval.
- Les taches sur la plaque (a) montrent une résolution et une séparation supérieure à celle de la plaque (b). Compte tenu de la polarité moyenne de l'éluant utilisé, les substrats de l'extrait "amont" ont donc également des polarités moyennes mais décroissantes. En revanche, à part la première substance qui a une polarité faible vu qu'elle migre en premier, les trois autres substances de l'extrait "aval" semblent avoir des rétentions plus fortes mais très proches sur la silice puisque la séparation n'est pas bien nette et la migration est faible, ce qui permet donc de déduire qu'ils sont plutôt de nature polaires.

A travers le deuxième test, nous avons voulu étudier l'effet de la nature de l'éluant sur la séparation et la résolution des produits observés lors du premier test. Pour cela et puisqu'il semble contenir plus de produits, nous avons choisi de travailler sur l'extrait "amont". Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.C.11.



**Fig.III.C.11 : CCM de l'extrait de l'eau de l'amont du barrage : Effet de la modification de la composition de l'éluant sur la séparation des produits**

- a) extrait dichlorométhanique (éluant : 95% Hexane ; 5% acétate d'éthyle)
- b) extrait chlorformique (éluant : 80%  $\text{CHCl}_3$  ; 20% éther de pétrole)
- c) extrait hexanique (éluant : 95% éther de pétrole ; 5% acétate d'éthyle)

Il est à noter ici, que le pouvoir éluant d'un liquide dépend de sa propre polarité. Les liquides utilisés dans ce deuxième test sont classés ci-dessous par polarité croissante :

Hexane < Ether de pétrole < Ether éthylique < Chloroforme < Acétate d'éthyle

Ces différents solvants mélangés en proportions variables forment donc d'autres éluants, de polarité faible à moyenne, qui conviennent généralement dans le cas d'analyses de groupements fonctionnels courants.

Les multiples taches observées sur les trois plaques (a), (b) et (c) de la figure II.C.11 témoignent à leur tour de la présence de plusieurs produits chimiques dans l'extrait analysé. Nous constatons également que les trois phases mobiles utilisées conviennent très bien pour ce type de séparation ; ils entraînent tous les composants de l'échantillon analysé.

Concernant la comparaison des taches de l'une des plaques avec celles des deux autres, ce n'est pas suffisant et il n'est pas facile de confirmer, dans le cas où trois taches ont le même rapport frontal, qu'elles correspondent à un même produit organique. En effet, la matière organique des eaux de barrage étant composée de très

nombreux solutés, de volatilité, de solubilité et de polarité très divers. C'est pourquoi, comme lors du premier test, nous n'avons pas pu détailler cette étude notamment l'identification des différentes taches observées.

Ces tests permettent néanmoins de conclure, que l'eau de barrage contient quelques substances organiques de polarité différentes.

- ***III.C.3.2 Chromatographie en phase gazeuse***

Suite aux tests sur CCM, nous avons passé à la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode est surtout utilisée pour les composés volatils : elle est recommandée par toutes les normes pour la recherche de nombreux polluants. Le CPG est un appareil très sensible, et pour ne pas avoir un massif de pic au cours de l'analyse nous avons procédé à la séparation des composés organiques en faisant varier la valeur du pH du milieu avant leur extraction.

La figure **III.C.12** représente l'analyse par CPG, détection FID et ECD, de l'extrait hexanique des trois milieux : acide, neutre et basique.

L'examen de cette figure permet de déduire les remarques suivantes :

- ✓ Peu de pics significatifs apparaissent sur les trois chromatogrammes : 4, 6 et 2 pics pour les milieux a, b et c respectivement. Ce résultat était attendu puisqu'il confirme les données de la CCM.

En générale, les chromatogrammes des eaux de surface chargées en matières organiques se présentent sous la forme d'un massif de pics.

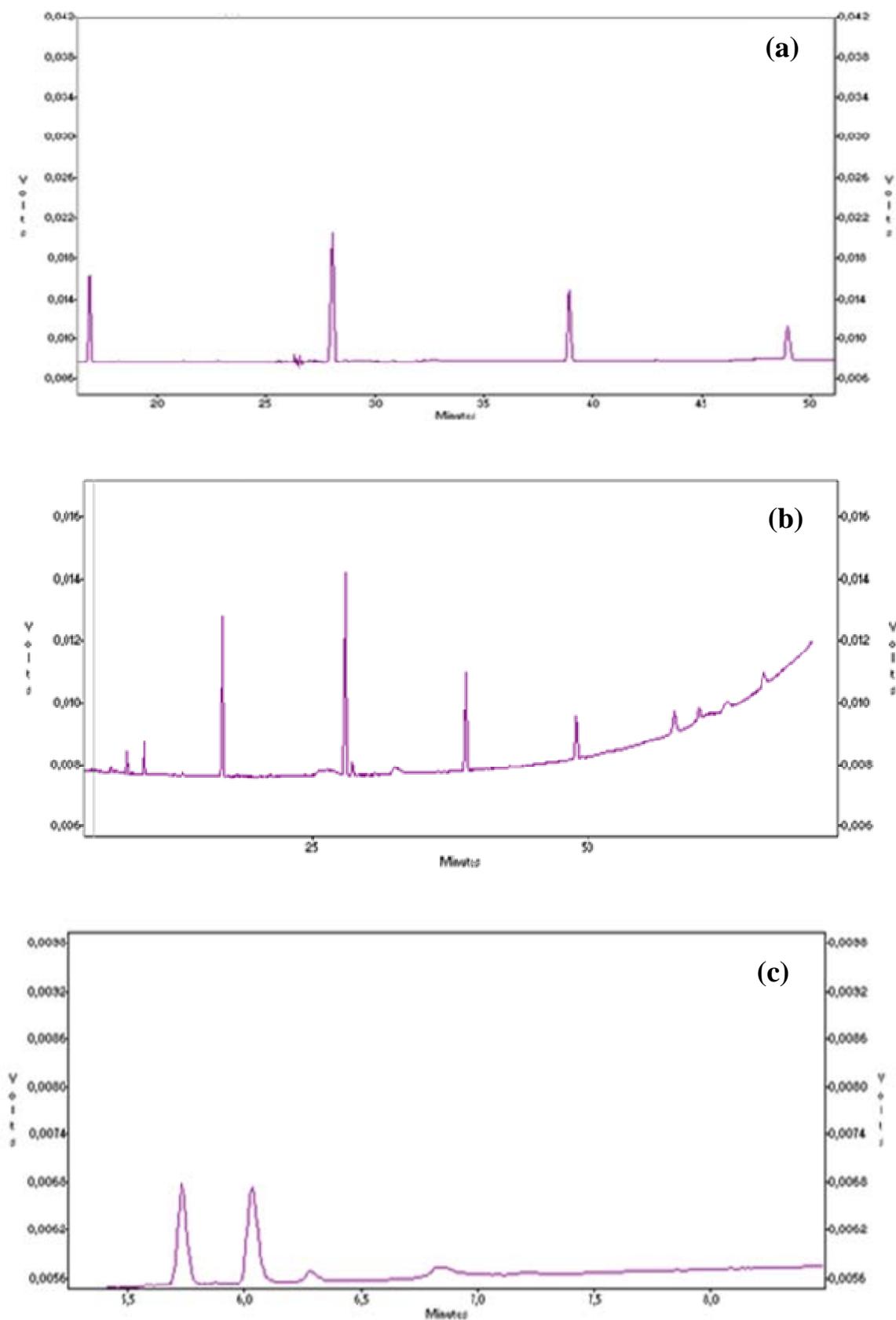


Fig.III.C.12 : Chromatogramme (CPG) de l'extrait hexanique (année 2006)  
*a) Mileu acide ; b) Milieu neutre ; c) Milieu basique*

- ✓ Les deux milieux acide et neutre (fig. **a** et **b**), présentent pratiquement les mêmes chromatogrammes. Nous pouvons donc facilement déduire que les produits organiques présentes dans l'extrait étudié ont des pKa supérieurs au pH de neutralité et, par conséquent, conservent leur structure chimique dans ces deux milieux. Il peut s'agir par exemple de produits contenant les fonctions phénoliques.
- ✓ En milieu basique, les temps de rétention très courts des deux uniques pics significatifs qui apparaissent sur la figure **III.C.12 c** témoignent de la présence d'au moins deux substances organiques de polarité élevée. Ces substances peuvent également être chargées. C'est le cas par exemple des produits ayant des groupements carboxylique, amine ou encore phénolique comme on le vient de voir. Mais puisque c'est le même extrait qu'on a fait changer le pH, il s'agit vraisemblablement de produits phénoliques.

Par ailleurs, on constate que les trois chromatogrammes ne contiennent que très peu de pics, qu'il est d'ailleurs impossible de déterminer et d'identifier puisqu'ils semblent être en quantité faible et équivalente, mais surtout par manque de produits de référence.

En fait, nous avons injecté quelques composés purs, notamment des pesticides, disponibles dans les laboratoires où nous avons travaillé, mais malheureusement les résultats étaient négatifs, aucun des pics de la figure III.C.12 ne correspondait à celui de la substance injectée. C'est le cas par exemple du Fénitrothion et de la Trifluraline.

**a) Recherche des substances humiques dans l'eau du barrage  
Détermination du potentiel de formation des trihalométhanes (THM)**

Nous avons vu, en premier chapitre, que la pollution organique est très diversifiée et que les concentrations varient avec la nature de la ressource en eau et sont fonction du type de composés. Mais il est actuellement bien établi que les substances humiques représentent 40 à 60 % du carbone organique dissout et que la

chloration, souvent pratiquée en tête de traitement, conduit à la formation de composés organochlorés indésirables (voir partie bibliographique).

Par conséquent, les sous-produits de la désinfection (SPD) et plus particulièrement les trihalométhanes sont classés parmi les paramètres de qualité de l'eau destinée à la consommation qui nécessitent le plus d'attention dans la mise à jour des normes.

Les THM sont donc identifiés comme étant des contaminants de l'eau traitée, les plus importants étant le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le bromodichlorométhane ( $\text{CHBrCl}_2$ ), le chlorodibromométhane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ).

Dans ce travail, et compte tenu des moyens disponibles très limités, il nous a été très difficile de rechercher et de quantifier les substances humiques de l'eau du barrage. Cependant, nous avons pu procurer les résultats de la détermination du potentiel de formation de THM obtenus par l'Algérienne des eaux (ADE). Les analyses ont été réalisées en Allemagne. Les conditions opératoires de ces essais et les résultats obtenus sont résumés sur le Tableau III.C.3.

**Tableau III.C.3 : Potentiel de formation de THM dans l'eau du barrage (2006)**

|                          | pH   | Dosage en chlore (mg/l) | Temps d'exposition (h) | teneur en chlore après exposition (mg/l) |
|--------------------------|------|-------------------------|------------------------|--|
| <b>Eau brute filtrée</b> | 8.13 | 2                       | 2                      | 0.12                                     |

| Trihalométhanes (THM)                             | Concentration ( $\mu\text{g/l}$ ) | Représentation Pie |
|---|-----------------------------------|--------------------|
| Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ )                   | 8                                 |                    |
| Monobromodichloromethane ( $\text{CHBrCl}_2$ )    | 10                                |                    |
| Dibromochlorométhane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) | 9.8                               |                    |
| Bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ )                    | 4.4                               |                    |
| <b>THM Total</b>                                  | <b>32.2</b>                       |                    |

Les résultats du tableau III.C.3 révèlent la formation des THM mais à des concentrations inférieures aux normes OMS (2002) :

- ▶ [CHCl<sub>3</sub>] = 8 µg/l < 200 µg/l
- ▶ [CHBrCl<sub>2</sub>] = 10 µg/l < 60 µg/l
- ▶ [CHBr<sub>2</sub>Cl] = 9.8 µg/l < 100 µg/l
- ▶ [CHBr<sub>3</sub>] = 4.4 µg/l < 100 µg/l

De plus, et afin de tenir compte de la présence simultanée de ces substances et de leur toxicité possiblement additive, la somme des rapports entre la concentration mesurée de chaque contaminant et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité (Norme OMS 2002).

c.à.d.

$$\frac{\text{CHCl}_3}{200} + \frac{\text{CHBrCl}_2}{60} + \frac{\text{CHBr}_2\text{Cl}}{100} + \frac{\text{CHBr}_3}{100} \leq 1$$

Dans notre cas, eau du barrage de Timgad, ce rapport est égal à 0.198.

$$\frac{8}{200} + \frac{10}{60} + \frac{9,8}{100} + \frac{4,4}{100} = 0.198 \leq 1$$

Cette valeur, largement en dessous de la norme guide, permet de conclure que les précurseurs des THM, principalement les acides humiques et fulviques, se présentent en quantités très faibles dans l'eau du barrage. C'est l'une des raisons pour lesquelles l'étape de pré-oxydation de l'eau du barrage par l'ozone n'est pas adoptée au niveau de la station de traitement.

- ***III.C.3.3 Analyses en HPLC***

Souvent, la complexité de la matrice organique dans les eaux de surface, rend son analyse directe par HPLC quasiment inexploitable. Dans notre cas, eaux apparemment moins chargées, les analyses ont nécessité la réalisation d'une série d'extraction sur 10 litres d'eau brutes filtrées selon le protocole décrit au chapitre II.

Les trois extraits obtenus ont été injectés en HPLC à barrette de diode (DAD) (voir les conditions d'analyse au § II.3.5). La figure III.C.13 présente les chromatogrammes obtenus sur lesquels on peut observer quelques pics chromatographiques, surmontés des temps de rétention, correspondant vraisemblablement aux mêmes produits détectés en CPG. Les autres étant des pics parasites ou des fluctuations dues au bruit de fond de l'appareil (fig. III.C.13 c). Cependant, on peut noter quelques différences entre les trois chromatogrammes.

- ◆ L'extrait hexanique, enregistré à 210 nm et sensé contenir les produits faiblement polaires, présente, en plus des quatre pics P<sub>1</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>5</sub> et P<sub>7</sub>, un pic (P<sub>9</sub>) assez important à 11,55 minutes avec un épaulement qui s'étend jusqu'à 15 minutes (Fig. III.C.13.a). Ce pic correspond sans doute à un mélange de produits de même polarité et de structures chimiques très voisines. L'extrait, contient également un autre produit qui apparaît à 3,371 minutes à d'autres longueurs d'onde, en particulier 230, 254 et 280 nm.
- ◆ Malgré la résolution qui était suffisante pour permettre un tracé convenable des spectres UV de tous ces pics, seul les deux pics P<sub>3</sub> et celui à 3,371 minutes semblent avoir des spectres significatifs (fig. III.C.14). Alors, que le deuxième est caractéristique des composés quinoniques, c'est-à-dire des structures chimiques contenant deux fonction >C=O en position para, puisqu'il présente une bande maximale large vers 260 nm, le produit P<sub>3</sub> présente des bandes maximales à 225 nm mais aussi au-delà de 300 nm.

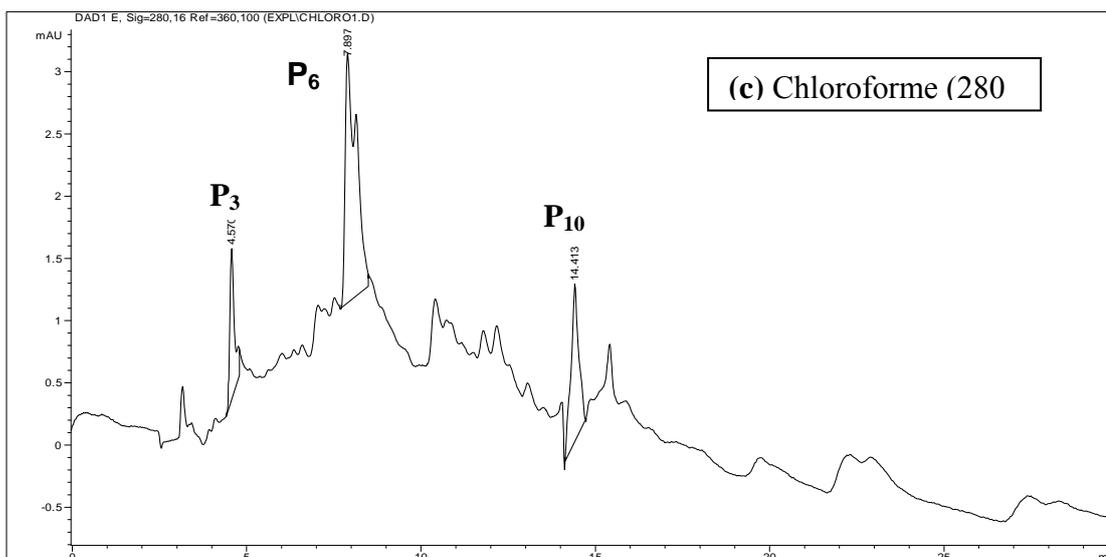
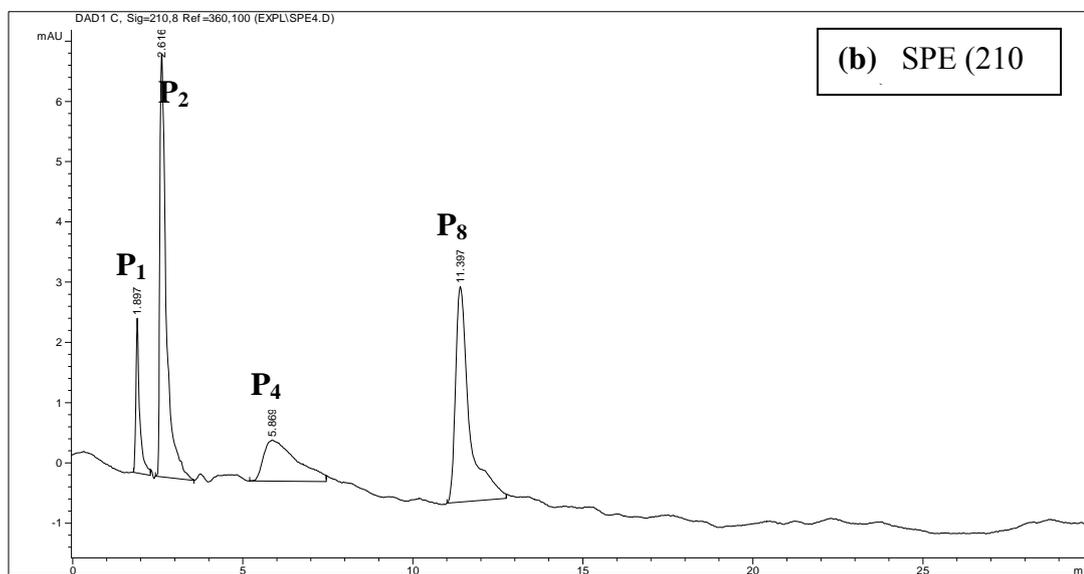
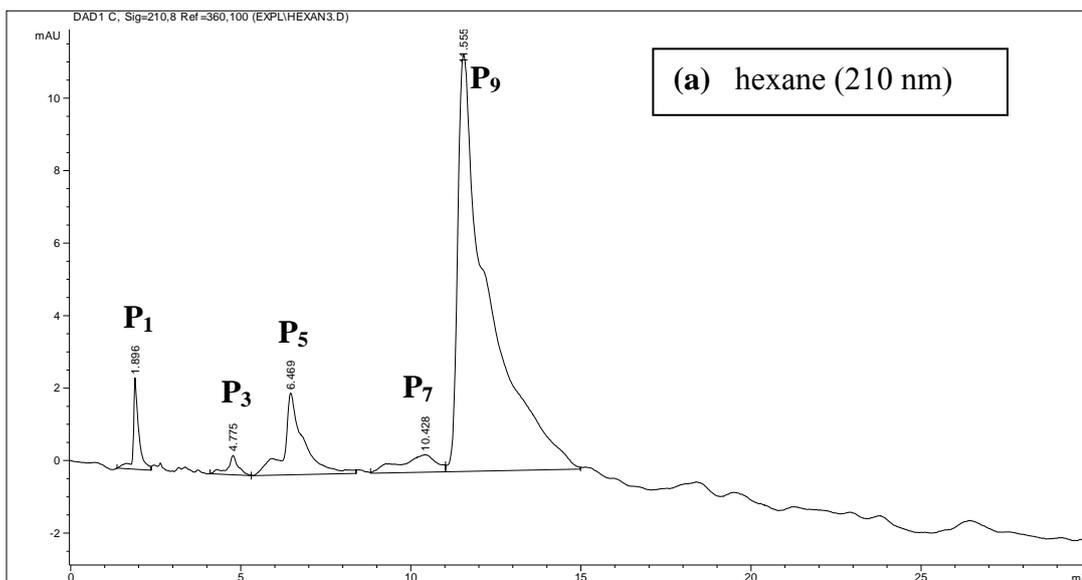
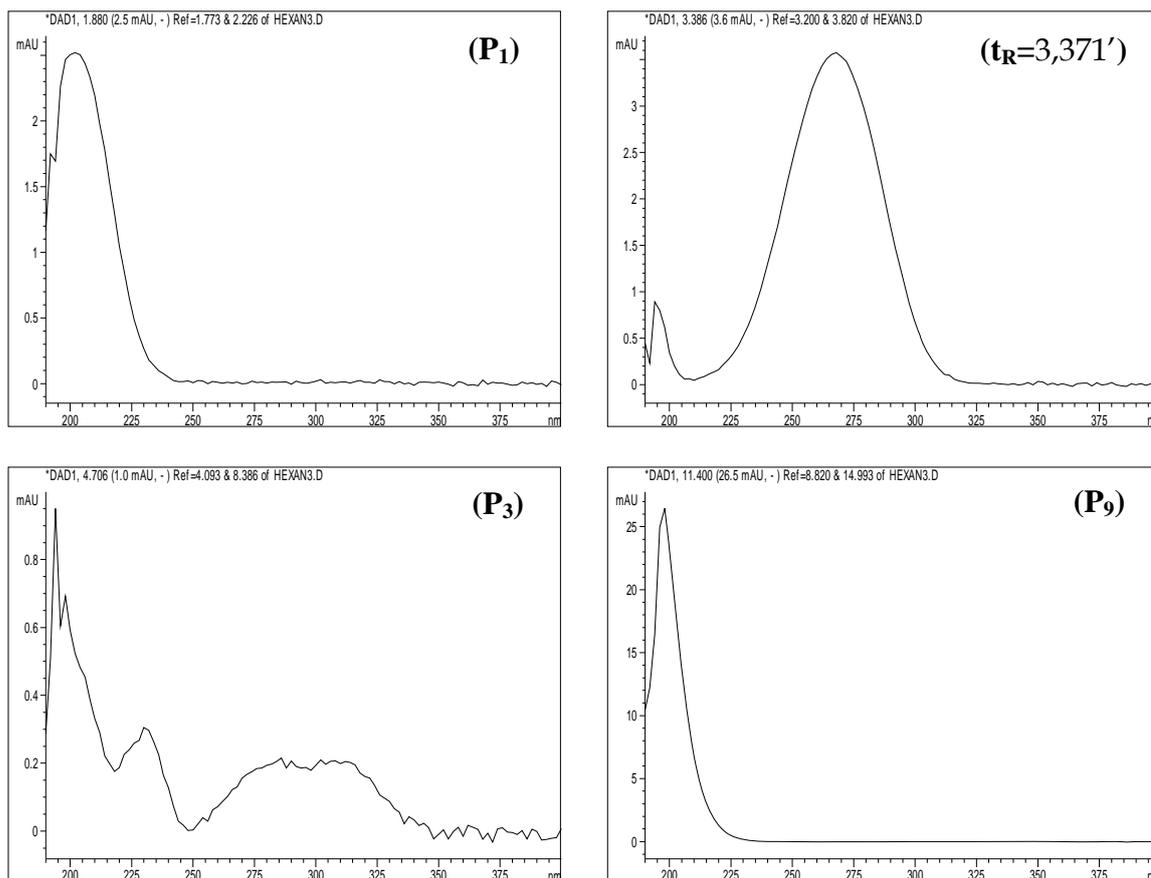


Figure III.C.13 : Chromatogrammes des trois extraits



**Figure III.C.14 : Spectres UV-visible des produits de l'extrait hexanique**

Le produit P<sub>3</sub> est certainement un composé aromatique contenant un chromophore responsable de l'apparition de la bande entre 300 et 325 nm.

Par ailleurs et d'après leur allure, les spectres des autres pics (P<sub>1</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>7</sub> et P<sub>9</sub>) n'ont aucune signification scientifique et témoignent des teneurs très faibles, voir en traces, des produits correspondant.

- ◆ l'utilisation des cartouches SPE a permis d'extraire trois autres produits, mais qui sont toujours en très faible concentration (fig. III.C.13.b). Comme précédemment, les produits P<sub>2</sub>, P<sub>4</sub> et P<sub>8</sub> présentent des spectres d'absorbances similaires à celui du produit P<sub>1</sub> autrement dit des spectres inexploitables.
- ◆ Deux autres produits, P<sub>6</sub> et P<sub>10</sub>, ont pu être détectés dans l'extrait chloroformique, qui est un solvant moyennement polaire (fig. III.C.13.c). Il s'en suit donc que le produit P<sub>10</sub> est le moins polaire dans la matrice organique.

Les spectres d'absorption UV des deux produits sont très similaires à ceux des produits P<sub>9</sub> et autres et qui ne présentent aucun intérêt. Ce sont donc, en plus du P<sub>3</sub>, des produits qui existent en très faible concentration.

En conclusion de cette partie, l'analyse des trois extraits obtenus à partir de 10 litres d'eau du barrage a montré que cette eau contient peu de produits organiques en très faibles concentrations. C'est donc une eau qui peu être considérée comme exempte de pollution organique notable.

- **III.C.3.4 Analyses en GC-MS (Recherche des pesticides dans l'eau)**

Dans les paragraphes précédents, on a vu que la chromatographie en phase gazeuse n'a pas permis à elle seule de séparer correctement les différents constituants du mélange, et qu'il était également délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine des composés, même avec les résultats des analyses en HPLC. Nous avons donc essayé de résoudre ce problème et, par conséquent, d'améliorer les analyses avec l'utilisation du spectromètre de masse en tant que détecteur chromatographique.

Pour cela, nous avons injecté dans l'appareil GC-MS les mêmes fractions utilisées en CPG, à savoir les trois extraits : chloroformique, hexanique et SPE. Il a malheureusement été impossible d'exploiter les résultats de l'analyse du dernier échantillon. La quantité injectée était insuffisante suite à l'évaporation très rapide de l'échantillon.

L'empreinte chromatographique des deux fractions hexanique et chloroformique et le suivi des aires des pics sont représentés dans les figures III.C.15 et III.C.16.

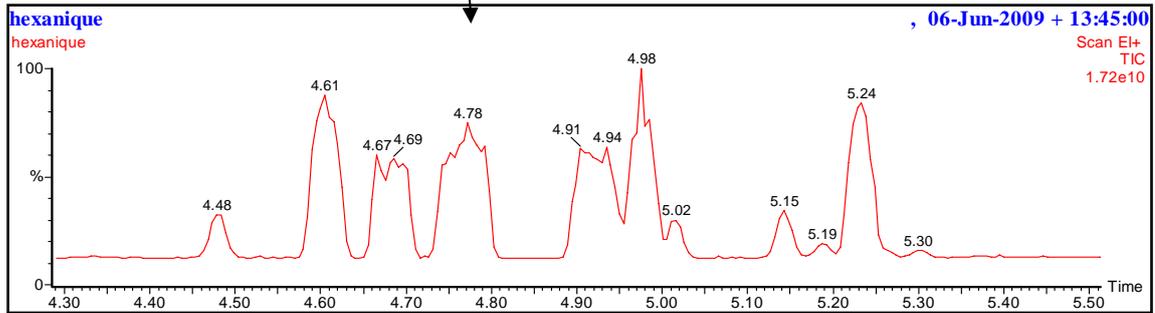
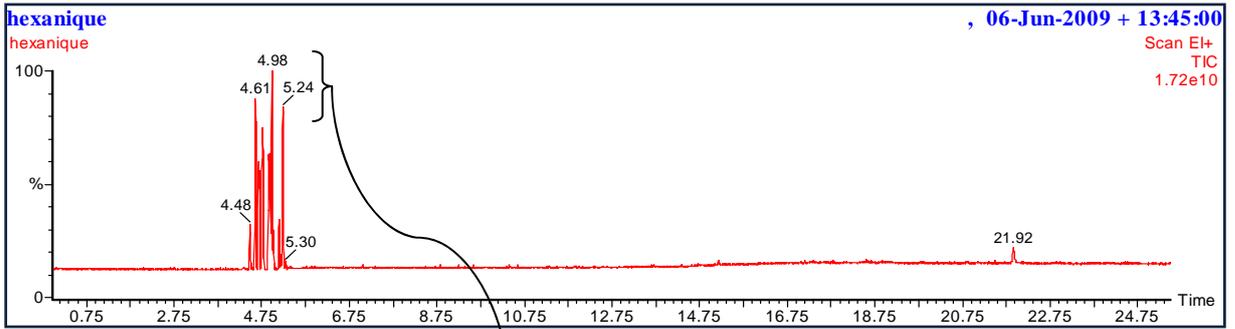


Figure III.C.15 : Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait hexanique

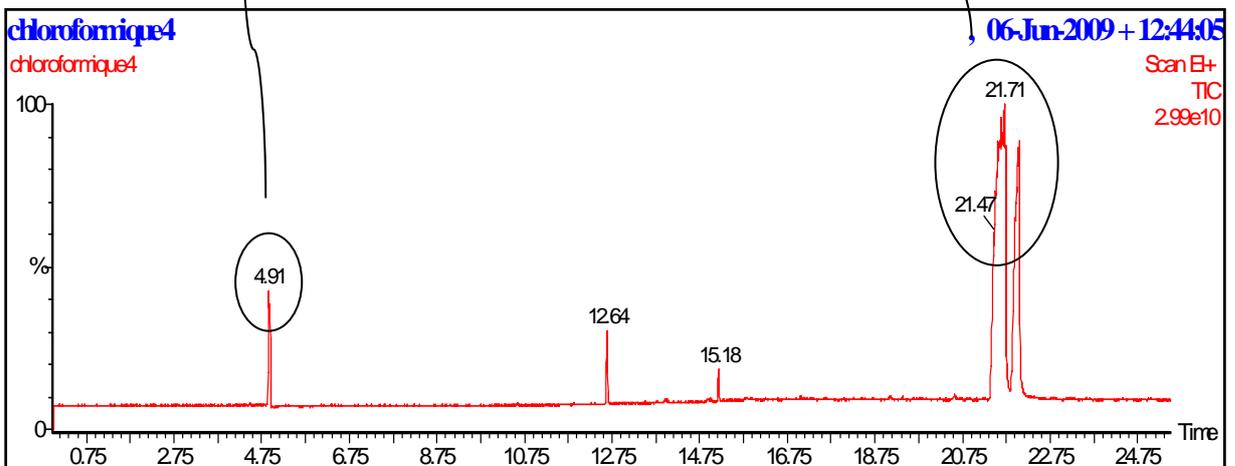
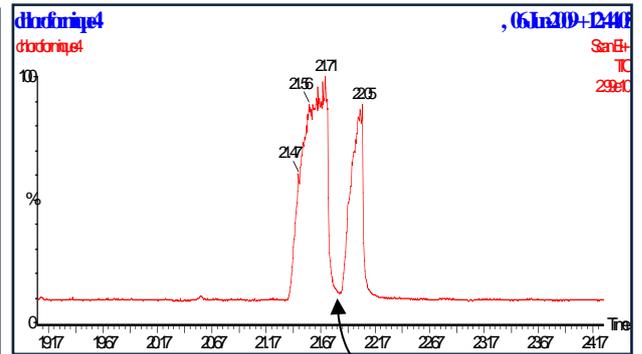
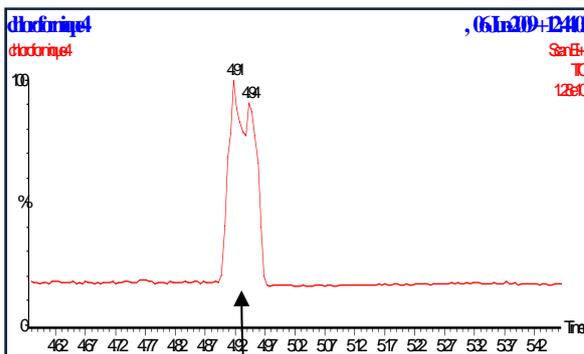
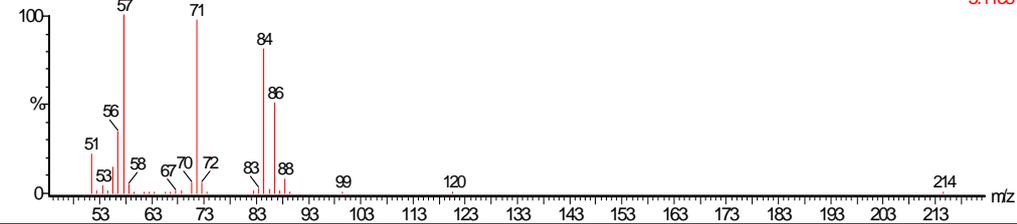
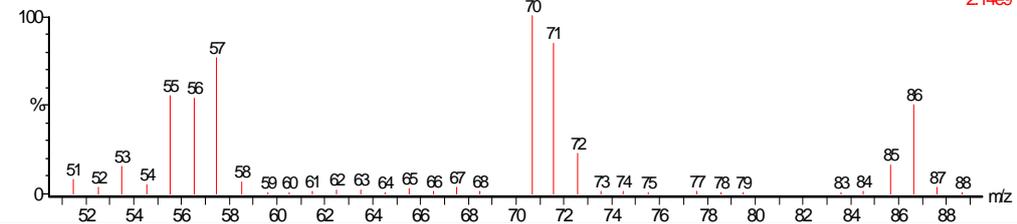
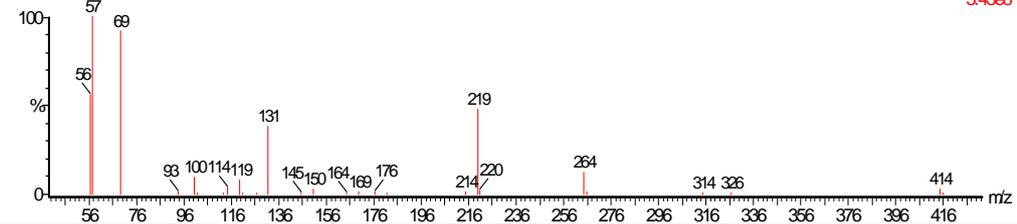
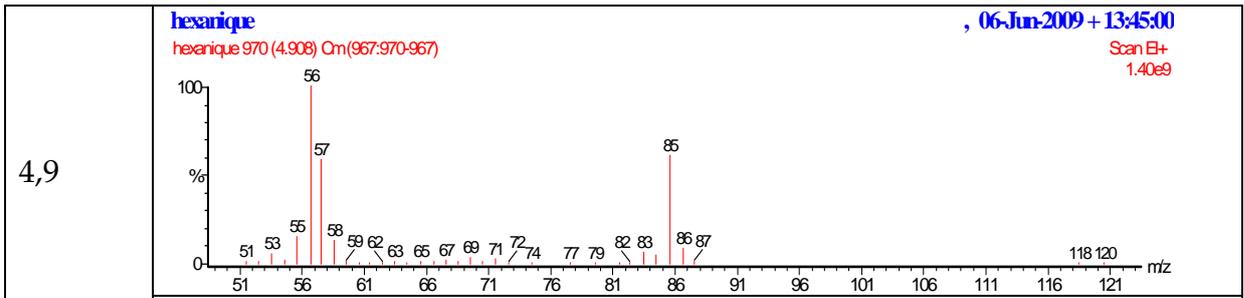


Figure III.C.16 : Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait chloroformique

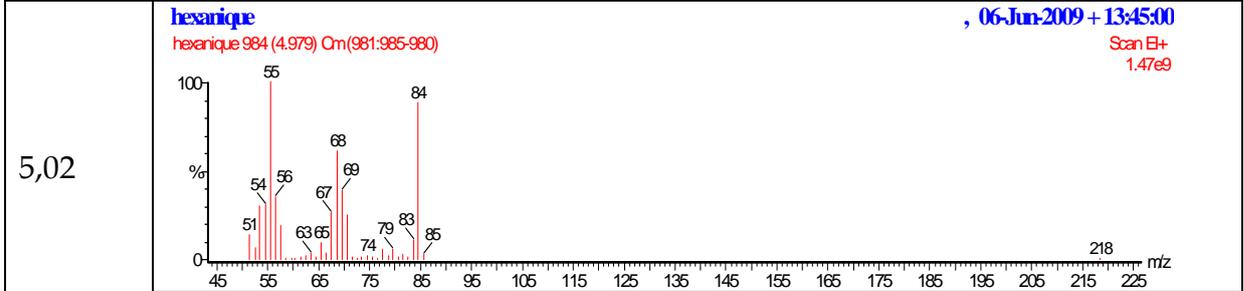
L'analyse de l'extrait hexanique fait apparaître plusieurs pics d'intensités faibles et dont le temps de rétention varie entre 4,48 et 5,30 minutes et un autre pic singulier à 21,92 minutes. L'agrandissement de la première zone révèle la présence de plusieurs pics. Leurs spectres de masse sont présentés dans le tableau III.C.4 avec le nom de la molécule proposée.

**Tableau III.C.4 : Spectres de masse des produits détectés dans l'extrait hexanique**

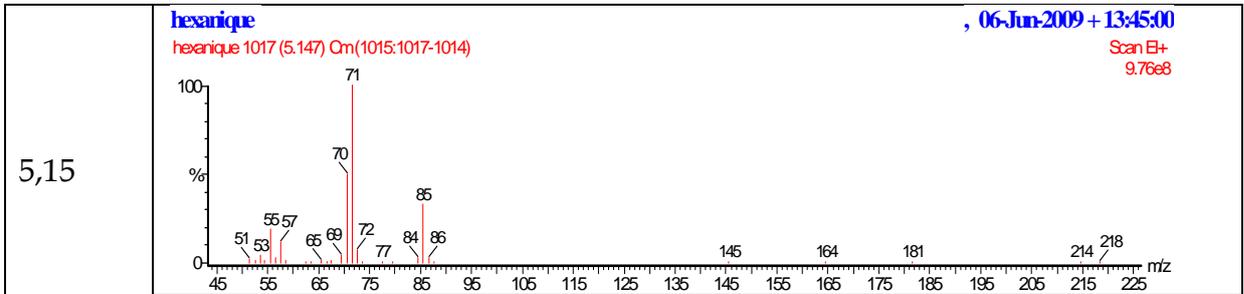
| T <sub>R</sub><br>(min) | Spectre de masse et nom du composé proposé   |
|-------------------------|--|
| 4,48                    | <p>hexanique <span style="float: right;">, 06-Jun-2009 + 13:45:00</span><br/> <span style="color: red;">hexanique 886 (4.483) Cm(883:887-882)</span> <span style="float: right; color: red;">Scan E+<br/>5.11e8</span></p>  <p>3-pentanone et hexane</p>        |
| 4,61                    | <p>hexanique <span style="float: right;">, 06-Jun-2009 + 13:45:00</span><br/> <span style="color: red;">hexanique 911 (4.609) Cm(907:913-905)</span> <span style="float: right; color: red;">Scan E+<br/>2.14e9</span></p>  <p>n-heptaldehyde (ou isomère)</p> |
| 4,73                    | <p>hexanique <span style="float: right;">, 06-Jun-2009 + 13:45:00</span><br/> <span style="color: red;">hexanique 936 (4.736) Cm(936-(940+935))</span> <span style="float: right; color: red;">Scan E+<br/>3.43e8</span></p>  <p>Inconnu</p>                   |



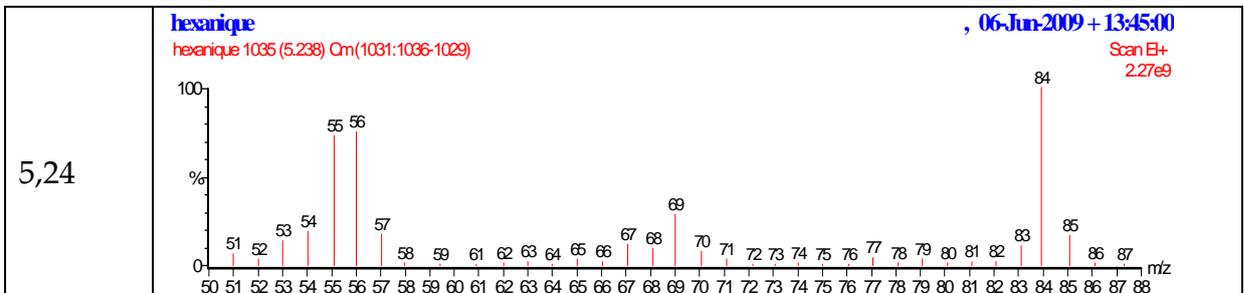
Hexane



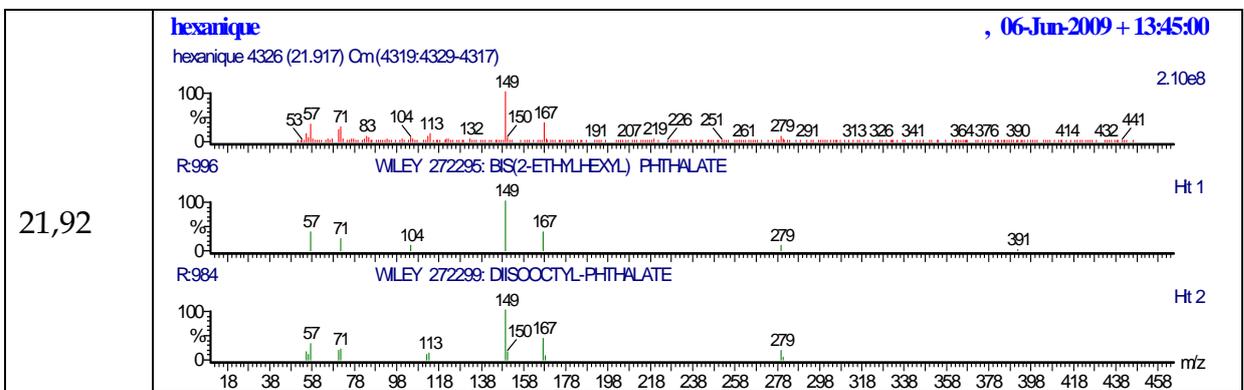
Cyclohexane



Hexane



Cyclohexane

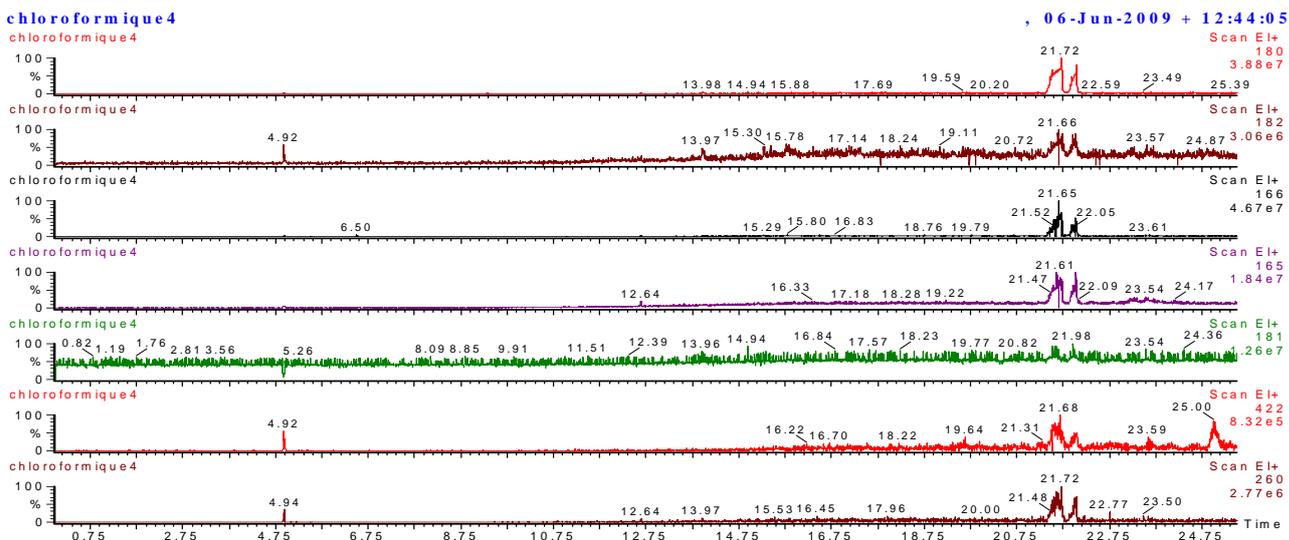


Phtalates de dibutyle

- ❖ Il est très clair, que seul le produit qui sort à 4,73 minutes, avec une masse moléculaire de 414, peut être considéré comme produit organique provenant de l'eau brute. Il est caractérisé par les fragments : 264, 219, 131, 69, 57. Les autres pics étant des pics issus du solvant d'extraction, dans ce cas l'hexane. D'autre part, le produit à 21,9 minutes n'est d'autre que le contaminant volatil : phtalate de dibuthyle qui provient certainement de la colonne chromatographique.
- ❖ Avec le chloroforme, les analyses en GC-MS n'étaient pas meilleures, puisque on retrouve, là encore, le pic du produit inconnu (M=414). Les autres pics observés sont ceux du solvant d'extraction et ses dérivés en plus, bien sûr, des phtalates (Tableau III.C.3).
- ❖ Les analyses en GC-MS des deux extraits issus de 10 litres d'eau de barrage n'ont pas donc permis de visualiser de nouveaux pics autres que ceux des deux solvants. Ceci est un résultat un peu logique compte tenu de ce qui a été trouvé lors des analyses précédentes, à savoir la DCO, l'indice permanganate, la DBO<sub>5</sub>. Il est donc évident que l'eau étudiée ne contient pas beaucoup de matières organiques mais aussi, comme on l'a vu d'après les résultats des autres analyses, ces matières sont présentes avec des teneurs très faibles.
- ❖ En revanche et dans le but de vérifier la présence, en trace, de certains pesticides, nous sommes allés chercher les pics moléculaires et les principales fragments des pesticides cités dans les tableaux III.C.6 et I.D.1 (chapitre I) dans les empreintes chromatographiques des deux extraits. Un exemple des profils chromatographiques obtenus est représenté sur la figure III.C.17.

**Tableau III.C.5 : Spectres de masse des produits détectés  
dans l'extrait chloroformique**

| T <sub>R</sub><br>(min) | Spectre de masse et nom du composé proposé  |
|-------------------------|---|
| 4,91<br>&<br>4,94       | <p><b>chloroforme4</b> , 06-Jun-2009 + 12:44:05<br/>chloroforme4 971 (4.913) Cm(968:972-967) Scan EI+ 1.60e9</p> <p>chloroforme</p>               |
| 12,64                   | <p><b>chloroforme4</b> , 06-Jun-2009 + 12:44:05<br/>chloroforme4 2498 (12.639) Cm(2494:2498-2492) Scan EI+ 1.60e9</p> <p>Phtalate de dibutyle</p> |
| 15,18                   | <p><b>chloroforme4</b> , 06-Jun-2009 + 12:44:05<br/>chloroforme4 2997 (15.167) Cm(2997-3000) Scan EI+ 3.52e6</p> <p>inconnu</p>                   |
| 21,47<br>&<br>22,05     | <p><b>chloroforme4</b> , 06-Jun-2009 + 12:44:05<br/>chloroforme4 4242 (21.486) Cm(4225:4242-4221) Scan EI+ 1.57e9</p> <p>Phtalate de dibutyle</p> |



**Fig. III.C.17 : Empreinte chromatographique en GC-MS de l'extrait chloroformique. Recherche des pesticides (cas du Bifenthrine)**

A travers cette recherche, nous avons pu détecter la présence de sept pesticides. Il s'agit du Malathion, Fénitrothion, Bifenthrine, thirame, Phosalone, Dichlorvos et Méthyle parathion. Le tableau III.C.6 répertorie les structures, les formules développées et les principaux ions observés dans les spectres de masse.

La non détection des autres pesticides n'exclut pas leur présence, mais indique seulement que :

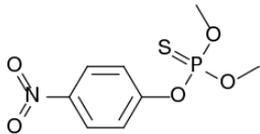
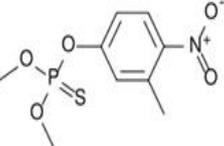
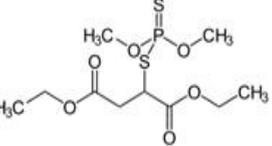
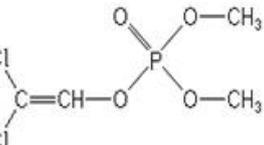
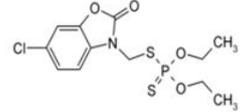
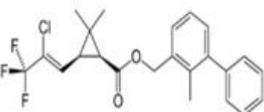
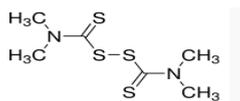
- s'ils sont présents, alors leurs concentrations sont en dessous de la limite de détection,
- ils sont moins stables, du point de vue persistance dans le milieu, que les pesticides détectés.

En fait, il n'est pas facile de discuter la présence ou l'absence d'un produit organique en générale et d'un pesticide en particulier à partir des analyses de l'eau seulement, parce que ça dépend fortement de son évolution dans le milieu aquatique, qui dépend à son tour de son état (dissous, colloïdal ou particuliers), de la répartition entre les différents compartiments biotiques (plantes et animaux) et abiotiques (eau, sédiments, particules) et des caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, salinité, température). Dans ce contexte, il est très important de rappeler que le produit organique, un pesticide par exemple, qu'il soit adsorbé, complexé ou

libre va être soumis à des phénomènes physiques (exemple : photolyse), chimiques (exemple : hydrolyse) et biologiques (exemple : biodégradation). Dans le cas le plus favorable, ces processus de dégradation peuvent conduire à une minéralisation du produit avec libération de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Sinon, la dégradation du polluant organique est partielle avec formation de produits dérivés (métabolites ou sous produits de dégradation).

En conclusion de cette dernière partie de notre étude, les analyses en GC-MS ont permis de mettre en évidence la présence en état de traces de quelques produits dans l'eau du barrage. Il s'agit du Malathion, Fénirothion, Bifenthrine, thirame, Phosalone, Dichlorvos et Méthyle parathion utilisés dans l'agriculture en tant que pesticides.

**Tableau III.C.6 Caractéristiques physico-chimiques des matières actives détectées dans les eaux du barrage**

| Matière active   | Formule développée  | Données de la SM (Ions à m/z)                                     | Classement chimique        | Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l) | Classement toxicologique selon l'OMS * |
|--|---|---|----------------------------|-------------------------------------|--|
| <b>Méthyle parathion</b><br>C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS              |    | <b>263 :</b><br>109, 125, 91, 79, 30,63,62, 47,263.               | Insec.<br>Organo-phosphoré | 55-60                               | IA                                     |
| <b>Fénitrothion</b><br>C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS                   |    | <b>277 :</b><br>277, 260, 125, 109, 93, 79, 63, 51, 47,278        | Insec.<br>Organo-phosphoré | 19                                  | II                                     |
| <b>Malathion</b><br>C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>         |   | <b>330 :</b><br>173, 158, 125, 127, 99, 93, 79, 29,27 63.         | Insec.<br>Organo-phosphoré | 145                                 | III                                    |
| <b>Dichlorvos</b><br>C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P        |  | <b>220 :</b><br>109, 15,185, 79,47,187,145 29, 83, 220            | Insec.<br>Organo-phosphoré | 1800                                | IB                                     |
| <b>Phosalone</b><br>C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClN-<br>O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> |  | <b>367 :</b><br>184, 182, 151, 153, 125, 121, 111, 97, 65, 367    | Insec.<br>Organo-phosphoré | 1.4                                 | II                                     |
| <b>Bifenthrine</b><br>C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>      |  | <b>422 :</b><br>181, 182, 180, 179, 178, 161, 166, 165, 151, 141. | Insec.<br>pyréthri-noïde   | 0.001                               | II                                     |
| <b>thirame</b><br>C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>             |  | <b>240 :</b><br>208, 120, 90, 89, 88, 73,77, 44, 42,240           | Fong.<br>Dithio-carbamate  | 16.5                                | III                                    |

\* **III** : Légèrement dangereux, **II** : Dangersité modérée, **IB** : Très dangereux, **IA** : Extrêmement dangereux

*Conclusion générale*  
&  
*perspectives*

## Conclusion générale et perspectives

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre générale de l'évaluation de la pollution des eaux, a eu pour objectif la contribution à l'analyse et la détermination de la matière organique de l'eau du barrage de Timgad.

Compte tenu de la multitude de micropolluants présents dans les eaux à potabiliser ainsi que la grande variabilité dans le temps des caractéristiques physicochimiques de ces eaux, plusieurs campagnes de prélèvement d'échantillons ont été effectuées (2006 à 2009). Les prélèvements ont été réalisés à trois niveaux différents du barrage : d'une profondeur d'environ 28 mètre, du milieu (16 m) et de la surface (0,5 m).

Dans le cas de la caractérisation de la matière organique, les échantillons concernent seulement les eaux de surface de l'aval et de l'amont du barrage.

Les résultats obtenus lors de l'analyse des paramètres physico-chimiques, durant les quatre ans d'étude, ont permis de décrire la qualité de l'eau du barrage :

- c'est une eau bien aérée, ou l'autoépuration est largement favorisée par les températures moyennes de 20°C,
- le pH compris entre 7,9 et 8,7 présente un bon indice du développement correct de la faune et de la flore,
- les mesures de turbidité, 2,74 à 4 et 5,4 en aval et en amont respectivement, témoignent également de la clarté de cette eau.

En ce qui concerne les paramètres d'analyse globale, les résultats fournis par les analyses CCM et IR ont permis de mettre en évidence la grande différence entre la nature de la matière organique de l'aval et de l'amont de la retenue. Ceci est expliqué par le fait que l'amont est plus proche des terrains agricoles qui ne cessent d'utiliser les produits phytosanitaires.

Dans ce contexte, les analyses préliminaires à savoir les mesures du NTK, de la DCO, de la DBO<sub>5</sub> et de l'oxydabilité au KMnO<sub>4</sub> ont montré que l'eau du barrage, en amont

et en aval, est de qualité « bonne » à « moyenne » et qu'elle est peu chargée en matières organiques.

En ce qui concerne l'évaluation de la matière organique naturelle, la chloration de l'eau brute du barrage a conduit à la formation de composés organohalogénés volatils représentés principalement par les trihalométhanes ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$  et  $\text{CHBr}_3$ ). Les faibles doses obtenues, très inférieures aux normes guides, montrent que les eaux du barrage ne sont pas riches en substances humiques. Il faut donc plus de temps pour leur accumulation dans le milieu aquatique.

Afin d'obtenir des concentrations suffisantes pour les analyses chromatographiques et spectrophotométriques, l'analyse d'une eau, avec de telles qualités, a nécessité de grandes volumes d'échantillons.

Cependant et en raison de la complexité et de la diversité de la matrice organique présente dans cette eau, les processus d'extraction et d'analyse n'étaient pas simples, que ce soit par extraction liquide-liquide ou liquide-solide : choix du solvant ou mélange de solvants et du support solide.

Les différentes analyses réalisées par HPLC et CPG et GC-MS sur les échantillons concentrés ont permis de montrer la présence de quelques pesticides utilisés dans la zone de Batna mais en très faibles teneurs. Il s'agit du Malathion, Fénitrothion, Bifenthrine, Thirame, Phosalone, Dichlorvos et Méthyle parathion. Ces données ont également confirmé le résultat précédent, c'est-à-dire que l'eau étudiée contient peu de composés organiques.

L'ensemble des données acquises au cours de ce travail nous a permis de dresser la conclusion suivante : L'eau du barrage de Timgad peut être considérée comme très peu chargée en matières organiques et par conséquent satisfaisante aux usages les plus exigeants en qualité.

Sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de ce travail indiquent que les méthodes d'analyse utilisées peuvent constituer une technique intéressante pour le suivi de l'évolution de la qualité de l'eau du barrage.

Par ailleurs et compte tenu des résultats obtenus, à savoir les caractéristiques physico chimiques très satisfaisants des eaux du barrage et des teneurs faibles en produits organiques, il sera intéressant d'encourager la préservation de cette qualité.

Enfin, des études complémentaires sont nécessaires et concernent en particulier :

- ❖ la réalisation des tests biologiques,
- ❖ l'identification et la quantification des composés organiques détectés par les méthodes chromatographiques et de leur sous produits de dégradation, après une étape de concentration d'un volume d'eau brute plus important (une centaine de litres),
- ❖ l'étude de la toxicité de ces composés.

*Références  
bibliographiques*

## Références Bibliographiques

- 1970** 1- O.M.S. (1970). Directives de la qualité de l'eau. Deuxième édition, Genève.
- 1971** 2- Martin, J.P., Haider, K. (1971). Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Sci.*, 111, 54-63.  
3- Pettyjohn, W.A. (1971). Water pollution by oil-field brines and related industrial wastes in Ohio. *J. Sci.*, 71 : 257.  
4- Ralston, J.G. (1971). De-icing salts as a source of water pollution. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto.  
5- Schnitzer, M., Ortiz de Serrá, M. (1971). The chemical degradation of a humic acid. *Can. J. Chem.* Vol. 51, pp. 1554-1566.
- 1972** 6- Hem, J.D. (1972). Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 140 : 17.  
7- McConnell, H.H., Lewis, J. (1972). Add salt to taste. *Environment*, 14 : 38.
- 1975** 8- Thomason, M., Shoults, M., Bertsch, W., Holzer, G. J. (1975). *Chromatographia*, 158, 437.
- 1977** 9- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M. (1977). "Information provided on humic substances by E4/E6 ratios." *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 352-358  
10- Collins, K.J., Williams, P. J. (1977). An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. *Mar. Chem.*, 5 : 123-141.
- 1978** 11- Santé Canada. (1978).  
[www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/iron-fer/index-fra.php](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/iron-fer/index-fra.php)
- 1979** 12- OMS. (1979). Organisation mondiale de la santé. Sodium, chlorures et conductivité dans l'eau potable. Rapport d'un groupe de travail de l'OMS. EURO rapports et études 2, bureau régional pour l'Europe, Copenhague.  
13- Santé Canada. (1979).  
[www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/zinc/index-fra.php](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/zinc/index-fra.php).
- 1980** 14- Wu, X.R. (1980). Chimie des eaux douces. E.A. Kuenming, p. 277.
- 1981** 15- Leenheer, J.A. (1981). Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578-587.
- 1982** 16- Stevenson, F. J. (1982). Humus Chemistry. New York, Wiley.
- 1983** 17- Murrayt, A.P, Gibbs, G.F., Kavanagh, P.E. (1983). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16, 167.  
18- Ramalho, R.S. (1983). Introduction to wastewater treatment process. 2e éd., Academic Press, Toronto, p. 541.  
19- Wetzel, R.G. (1983). Limnology. Saunders College Publishing, New York, p 767.

- 1984** 20- Cavelier , C. , Gilbert M., Vivier L., Lamblin P.( 1984). *Science de l'eau*, 3, 19.  
21- Thurman, E.M. (1984). *Organic geochemistry of natural waters*. Wileys and Sons, New York.
- 1985** 22- Bigley,F.P. , Grob,R.L. (1985 ). *J. Chromatographia*. p. 350-407.  
23- Edzwald, J.K., Becker, W.C., Wattier, K.L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *J. Am. Water Works Assoc.* 77 (4), 122-132.  
24- Montgomery,J. (1985). *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley & Sons, ISBN 0-471-04384-2, USA.  
25- Nielen, M.W.F, Brinkman,U.A.Th., Frei,R.W. (1985). *Ana. Chem.*, 57, 285.  
26- Thurman, E.M. (1985). *Developments in biochemistry: Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff M. & Junk W. (Eds). Dordrecht.
- 1986** 27- Olivier, B.G., Nicol, K.D. (1986). *Intern.J. Environ. Anal. Chem.* 25, 275.  
28- Steinheimer, T.R., Ondrus, M. G. J. (1986 ). *Chromatographia*. 58, 1839.  
29- Tronczynski, J., Marty, J. C., Scribe, P., Saliot, .A.(1986). *Intern.J. Environ. Anal. Chem.* 23, 169.
- 1987** 30- Lopez-Avila,V., Heath, N., Hu,A. (1987). *J. Chromatographia*. 25, 356.  
31- Santé Canada. (1987).  
[www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/manganese/index-fra.php](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/manganese/index-fra.php)
- 1989** 32- Hayes, M.H.B., Mac Carthy, P., Malcolm, R.L. (1989). *Humic Substances II - In Search of Structure*. Swift, R. S. (eds.), Wiley, Chichester.
- 1990** 33- Legube, B., Lefebvre, E. (1990). Coagulation par le Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Wat. Res.*, 24(5), 591-606.  
34- MacCarthy, P., Clapp, C.E., Malcom, R.L., Bloom, P.R. (1990). *Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings*. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America.  
35- Taylor, A.W., Spencer, W.F. (1990). Volatilization and vapor transport processes. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling*. Soil Science Society of America Book Series, n°2, Cheng H.H., 213-270.
- 1991** 36- Duchaufour, P. (1991). *Pédologie, sol, végétation, environnement*, 3ième édition, Masson Co. EC, European Commission 2001 Extensive wastewater treatment.  
37- Gallo, M.A, Lawryck, N.J. (1991). Organic Phosphorus Pesticides. In : Hayes WJ, Laws ER, eds. *Handbook of Pesticide Toxicology*. San Diego : Academic Press. 917-1123.
- 1992** 38- Aiken, G.R. (1992). Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environ. Sci. Technol.*, 26(12), 2435-2439.  
39- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A. , Thurman, E.M. (1992). Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins.

- Org. Geochem., 18, 567-573.
- 40- Buffle, J. , Perret, D. , Newman, M. (1992). The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules. Buffle, J. et van Leeuwen, H.P. *Environmental Particles*. Boca Raton, Lewis Publishers. 1: pp. 171-230.
- 41- Santé Canada. (1992).  
www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/copper-cuivre/index-fra.php.
- 1993**
- 42- Bontoux, J. (1993). Introduction à l'étude des eaux douces pp. 10.
- 43- Hedges, J.I. (1993). Comparative analyses of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Mar. Chem.*, 41(1-3), 121-134.
- 44- Schulten, H.R. , Schnitzer, M. (1993). A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80 : 29-30.
- 1994**
- 45- Chin, Y.P., Aiken, G. , O'Loughlin, E. (1994). Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 28(11), 1853-1858.
- 46- Stevenson, F.J. (1994). Humus chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- 1995**
- 47- Ivar, L., Kreuger, J. (1995). Conseil de l'Europe. Pesticides et eaux de surface pp 9.
- 1996**
- 48- Almendros, G., Guadalix, M.E., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., (1996). Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Org. Geochem.* 24, 6/7, 651-659.
- 49- Rodier, J. (1996). L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, aux résiduaires, eaux de mer. 8ème édition, Dunod, Paris.
- 50- Senesi, N., Miano, T.M., Brunetti, G. (1996). Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances, in: A. Piccolo (Eds.), Humic substances in terrestrial ecosystems, 531-593.
- 51- Van Der Werf, H. M. G. (1996). Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, ecosystems and environment.* 60, 81-96.
- 1997**
- 52- Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux. ISBN 978-2-553-00643-2. , 2ème édition.
- 53- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (1997). Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Editeur : Masson. pp. 37-81.
- 54- Skoog, West, Holler. (1997). Chimie analytique. ISBN 2-8041-2114-3.
- 1998**
- 55- Antonot, E. , Marchal, R. (1998).  
<http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/CHIM/Chromato01>.
- 56- Gillis, A. (1998). Livre bleu. [www.belgaqua.be](http://www.belgaqua.be).
- 57- O.M.S. (1998). Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève.
- 1999**
- 58- Kylefors, K., Ecke, H. , Lagerkvist, A. (1999). Relevancy of discharge limit of COD for landfill leachates. In: *Proceeding of Sardinia 99, 7th International Landfill Symposium*. Christensen T.H., Cossu R., Stegmann R. (Eds). Vol IV.
- 59- US EPA. (1999) Guidance manual for compliance with the interim enhanced surface water treatment rule: turbidity provisions. United States

Environmental Protection Agency (EPA 815-R-99-010).

- 2000**
- 60- Brière, F.G. (2000). Distribution et collecte des eaux. Presses intl Polytechnique, ISBN 2553007752, 9782553007750. 2<sup>ème</sup> édition.
  - 61- Colin, F. (2000). Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires cas de l'atrazine dans le bassin versant du sousson (Gers, France). Thèse de doctorat, Université Paris 6.
  - 62- Lagier, T. (2000). Etude des macromolécules de lixiviat, caractérisation et comportement vis à vis des métaux. Thèse de doctorat - Université de Poitiers.
  - 63- Leenheer, J.A., Croué, J.P., Benjamin, M., Korshin, G.V., Hwang, C.J., Bruchet, A., Aiken, G.R. (2000). Comprehensive Isolation of Natural Organic Matter from Water for Spectral Characterizations and Reactivity Testing.
  - 64- Leticia, C. C. (2000). Caractérisation de la matière organique particulaire et dissoute dans un fleuve méditerranéen, le Tech. Thèse de Doctorat, Université de Perpignan.
  - 65- SEQ - Eau douce. (2000).  
[www.ifremer.fr/delcc/cycleau/reglementation/sequeau.htm](http://www.ifremer.fr/delcc/cycleau/reglementation/sequeau.htm).
- 2001**
- 66- Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A. (2001). Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4805-4816.
  - 67- Blifert, C., Perraud, R. (2001). Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets. De Boeck diffusion s.a., 2001, ISBN 2-7445-0086-0.
  - 68- Gonzalez-Vila, F.J., Lankes, U., Ludemann, H.D. (2001). Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59, 349-359.
  - 69- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H. (2001). Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers and other organic matter sources. *Wat. Res.* 35, 4019-4028.
  - 70- Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Wat. Res.* 35, 985-996.
  - 71- Testud, F., Garnier, R., Delemotte, B. (2001)<sup>a</sup>. eds. Toxicologie humaine des produits phytosanitaires. Paris : Eska - Lacassagne, 67-90.
  - 72- Testud, F., Marcotullio, E. (2001)<sup>b</sup>. Les Dithiocarbamates. In : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds. Toxicologie humaine des produits phytosanitaires. Paris : Eska - Lacassagne, 149-159.
- 2002**
- 73- Wallace, B. (2002). TOC determination in brine samples: Sample load performance evaluation. *Application note Tekmar-Dohrmann*, 22-24.
  - 74- OMS. (2002). Directive de qualité pour l'eau de boisson Genève.
- 2003**
- 75- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A., Karlis, P. (2003). Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation. *J. Haz. Mat.*, 98, 191-199.

- 76- Eljarrat, E. , Barcelo, D. (2003). Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 10, 655-665.
- 77- Jarde, E., Mansuy, L., Faure, P. (2003). Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68-69, 331-350.
- 78- Leenheer, J.A. , Croué, J.P. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 37(1), 18A-26A.
- 79- Menv, (2003). Ministère de L'environnement du Québec. Critères de qualité de l'eau de surface au Québec. [www.menv.gouv.qc.ca/eau/criteres\\_eau/](http://www.menv.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/).
- 2004**
- 80- Mauguin, G., Delion, N., Corsin, P. (2004). INIST-CNRS, INIST : 17590.
- 81- Stenersen, J. ( 2004). chemical pesticides mode of action and toxicology.
- 82- UIPP Union des Industries de Protection des Plantes. Archive (2004). [www.uipp.org/Chiffres-cles/Bilan-de-l-annee-civile-2007](http://www.uipp.org/Chiffres-cles/Bilan-de-l-annee-civile-2007).
- 2005**
- 83- Bouvier, G. (2005). Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides. Doctorat 3ème cycle. Université Reine Descartes.
- 84- Marhaba, T. F. (2005). *Journal of Hazardous Materials*.B120 (2005) 229-236.
- 85- Tiri, A. (2005). Etude spatio-temporelle des écoulements de surface et leur qualité biochimique «cas du bassin versant de l'oued Reboa à Koudiat Medouar».Mémoire de magister. Département de l'hydraulique, Université de Batna.
- 2006**
- 86- Boudoukha, A. (2006). Caractérisation de la pollution urbaine et industrielle et interaction eau de surface, eau souterraine dans un bassin de l'est algérien: cas de la région de Batna. Rapport final d'un projet de recherche C N E P R U. Université de Batna.
- 87- Fuentes, M., Gonzalez- Gaitano, G. , José, M. ,Garcia, M. (2006). L'utilité de la spectroscopie UV-visible et spectroscopie de fluorescence pour l'étude de la nature chimique des substances humiques des sols et des composts. Publication, Labo protee.univ-tln.fr/MasterCharme.
- 88- Hernández, L. (2006). Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- 2007**
- 89- Paquerot, S. (2007). [www.lex-electronica.org/articles/v12-2/paquerot](http://www.lex-electronica.org/articles/v12-2/paquerot).

# *Annexes*

## Annexe 1 Méthodes d'analyses

### 1/ DETERMINATION DES IONS SULFATES (Méthode Allemande)

#### Principe :

Les ions Sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  sont précipités et passés à l'état de Sulfates de Baryum en présence de  $\text{BaCl}_2$

#### Réactifs :

##### *\*Solution Stabilisante :*

- Acide Chlorhydrique pur.....15 ml
- Ethanol.....50 ml
- Chlorure de Sodium.....37.5 g
- Glycérol.....25 ml
- Eau distillée.....q.s.p 250 ml

##### *\*Solution de Chlorure de Baryum :*

- Chlorure de Baryum.....30 g
- Acide Chlorhydrique.....1 ml
- Eau distillée.....q.s.p 100 ml

#### Mode opératoire :

Prendre 20 ml d'eau à analyser puis compléter à 100 ml d'eau distillée.

Ajouter 5 ml de la Solution Stabilisante et 2 ml de Chlorure de Baryum, puis agiter énergiquement pendant 1 mn. Lire au spectrophotomètre à la longueur d'onde 530 nm.

Expression des résultats :

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ (mg/l)} = \text{D.O.}_{530} \times \text{facteur de dilution.}$$

---

**2/ DETERMINATION DE L'AZOTE AMMONIACAL (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**  
*(Méthode ISO 7150)*

**Principe :**

Mesure spectrophotométrique du composé bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et Hypochlorite en présence de Nitroprussiate de Sodium.

**Réactifs :**

**Réactif I :**

- Acide dichloroisocyanurique..... 2 g
- Hydroxyde de sodium (NaOH)..... 32 g
- Eau distillée.....q.s.p 1000 ml

**Réactif II (coloré) :**

- Tri citrate de Sodium.....130 g
- Salicylate de Sodium.....130 g
- Nitroprussiate de Sodium.....0,97 g
- Eau distillée .....q.s.p 1000 ml

**Mode opératoire :**

Prendre 40 ml d'eau à analyser. Ajouter 4 ml du réactif I puis 4 ml du réactif II. Ajuster à 50 ml avec l'eau distillée et attendre 1 h. L'apparition de la coloration bleuâtre indique la présence de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La lecture se fait à 655 nm.

**Expression des résultats :** Le résultat est donné directement en mg/l.

---

**3/ Dosage du fer -Méthode spectrométrique à la**  
*phénanthroline-1,10 (Méthode ISO 6332)*

**Principe :**

Le complexe Fe (II)- phénanthroline-1,10 est stable dans l'intervalle de pH de 2.5 à 9 et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de Fer (II)

présente. La relation entre la concentration et l'absorbance est linéaire jusqu'à une concentration de 5mg de fer/L. Le maximum d'absorbance se situe à environ 510nm. Le fer a été dosé par spectrophotométrie à la phénantroline-1-10, dont le principe est la formation d'un complexe rouge orangé, en milieu tamponné, entre le fer, maintenu ou amené à l'état de fer (III), et la phénantroline-1,10. La mesure par spectrophotométrie de l'absorbance du complexe formé se fait à la longueur d'onde de 510 nm.

#### **Réactifs :**

- L'eau distillée exempt de fer
- Tampon d'acétate : Dissoudre 40g d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) dans l'eau et ajouter 50ml d'acide acétique.

#### ▶ Chlorhydrate d'hydroxylamine

- Solution à 100 mg/l
- Dissoudre 10g de chlorhydrate d'hydroxylamine ( $\text{NH}_4\text{OCl}$ ) dans l'eau distillée et compléter à 100ml. Cette solution reste stable pendant une semaine au moins.

#### ▶ Solution de phénanthroline-1,10

Dissoudre 0.5 mg de phénanthroline-1,10 monohydraté ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100ml d'eau distillée contenant 2gouttes d'acide chlorhydrique. Cette solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à l'obscurité et au frais.

#### **Mode opératoire :**

Prendre 50 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 100 ml, ajouter 1ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et mélanger soigneusement. Ajouter ensuite 2ml de tampon acétate et 2 ml de la solution 1,10 de phénantroline. Conserver la solution à l'obscurité pendant 15min. Lire au spectrophotomètre à la longueur d'onde 510 nm.

## Annexe 2 Paramètres de caractérisation

### 1/ Oxydabilité au permanganate de potassium

#### Principe :

L'opération consiste à mesurer, en milieu acide ou en milieu alcalin, la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du permanganate de potassium par les matières organiques d'origine animale ou végétale contenues dans une eau.

#### Réactifs :

- Solution d'acide sulfurique à 50%
- Solution de permanganate de potassium N/80
- Solution de sulfate ferreux ammoniacal :
  - Sulfate ferreux ammoniacal ..... 10 g
  - Acide sulfurique (d= 1.84)..... 10 g
  - Eau distillée .....q.s.p.1000 ml

#### Mode opératoire :

Introduire dans un matras de 1 litre, 200 ml d'eau à analyser et 10 ml d'acide sulfurique dilué à 50 %.

Dans un matras de 500 ml, introduire 100 ml d'eau à analyser et 5 ml d'acide sulfurique dilué à 50 %.

Ajouter dans chacun des deux récipients 10 ml de solution de permanganate de potassium N/80. Porter les deux matras à ébullition pendant 10 min à partir du moment où les bulles en formation au fond du ballon viennent crever la surface du liquide. Laisser refroidir pendant 30 min. Ajouter dans chaque fiole 10 ml de solution de sulfate ferreux ammoniacal pour décolorer. Revenir immédiatement à la teinte rose faible mais persistante en introduisant dans les deux essais, à l'aide d'une burette graduée, la solution de permanganate de potassium N/80. Les différences volumétriques de solution de permanganate de potassium trouvée entre les deux essais, représentent le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par litre d'eau.

---

## 2/ Demande chimique en oxygène

### Principe :

La matière organique oxydable est oxydée par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate est dosé par le sulfate ferreux ammoniacal.

### Réactifs :

- Eau distillée
- Sulfate de mercure cristallisé
- **Solution de sulfate d'argent :**
  - Sulfate d'argent cristallisé..... 6,6 g
  - Acide sulfurique (d = 1.84).....q.s.p 1000 ml
- **Solution de sulfate ferreux ammoniacal 0.25 N :**
  - Sulfate de fer et d'ammonium.....97 g
  - Acide sulfurique (d = 1.84).....20 ml
  - Eau distillée.....q.s.p 1000 ml

Le titre de la solution doit être vérifié tous les jours.

- **Solution de dichromate de potassium 0.25 N**
  - Dichromate de potassium.....2,25 g
  - Eau distillée.....q.s.p 1000 ml
- **Solution de ferroïne :**
  - 1.10-phénanthroline .....1,48 g
  - Sulfate de fer .....0,7 g
  - Eau distillée..... q.s.p 100 ml

### Mode opératoire :

#### ► Vérification du titre

Pour vérifier le titre de la solution de sulfate d'ammonium ferreux, mettre dans un bécher 25 ml de solution de dichromate de potassium 0.25 N et compléter à 250 ml par l'eau distillée. Ajouter ensuite 75 ml d'acide sulfurique. Laisser refroidir. Ajouter une goutte d'indicateur puis titrer avec la solution de sulfate de fer et d'ammonium. Le point de virage est atteint lorsque la coloration change du bleu-vert au rouge-violacé.

$$T = \frac{\text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,25}{\text{ml Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2}$$

► **Manipulation**

- Préparation de la solution témoin
  - o prendre 20 ml d'eau distillée
  - o ajouter 10 ml de solution de dichromate de potassium 0,25 N
  - o ajouter 0,4 g de sulfate de mercure cristallisé
  - o ajouter 40 ml de solution d'acide sulfurique de sulfate d'argent.
- Même préparation pour l'eau à analyser.
  
- mettre ensuite les deux matras contenant les deux solutions dans le digesteur à 150°C pendant 2 heures de temps.
- laisser refroidir,
- ajouter 50 ml d'eau distillée,
- ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne,
- titrer avec du sulfate de fer et d'ammonium jusqu'au changement de la couleur au rouge violacé.

► **Expression des résultats**

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à :

$$\text{DCO} = \frac{T(V_0 - V_1) \times 8000}{V}$$

T : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

V<sub>0</sub> : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

V<sub>1</sub> : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V : Volume de la prise d'essai.

---

### 3/ L'azote Kjeldahl

#### **Principe :**

L'azote organique rencontré dans l'eau est principalement constitué par des composés tels que les protéines, les polypeptides, les substances humiques et les acides aminés. L'azote organique est calculé par la différence entre l'azote dit total et l'azote ammoniacal.

Après minéralisation de l'azote organique, l'ammoniac déplacé par une solution de lessive de soude est entraîné par un courant de vapeur d'eau puis dosé par volumétrie.

#### **Matériel spécial :**

- matras type Kjeldahl,
- appareil de distillation à entraînement par la vapeur,
- agitateur magnétique.

#### **Réactifs :**

- acide sulfurique pur (d= 1,84),
- catalyseur de minéralisation :
  - sulfate de potassium ..... 32 g
  - sulfate mercurique ..... 5 g
  - sélénium en poudre..... 1 g

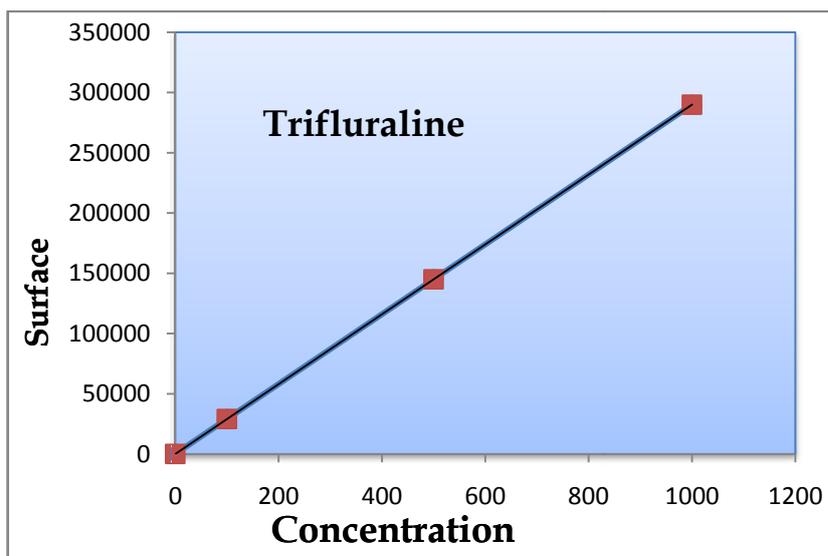
#### **Mode opératoire :**

- concentrer au demi 500 ml d'eau à analyser,
- ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré,
- ajouter 3 g de catalyseur de minéralisation,
- chauffer fortement jusqu'à limpidité absolue de la solution,
- laisser refroidir puis rincer le col et la boule de fermeture avec de l'eau distillée,
- ajouter 80 ml de lessive de soude 10 N, tout en agitant doucement le matras et en vérifiant l'alcalinité avec la phénolphtaléine,
- placer le matras sur l'appareil d'entraînement de la vapeur,
- l'ammoniac entraîné par la vapeur d'eau est piégé dans une solution contenant 25 ml d'acide borique,
- effectuer le dosage par la soude 0.1 N.

### Annexe 3 Courbes d'étalonnage

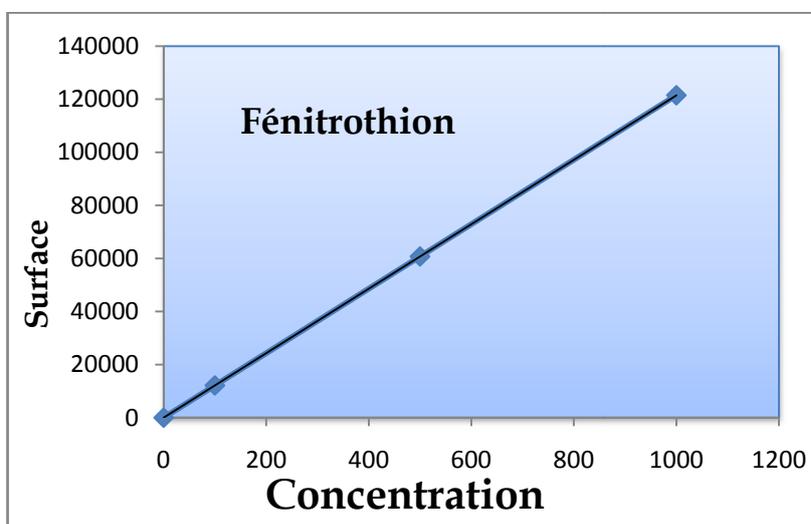
Pesticide : **Trifluraline**  $R^2= 0.999$   $Y=(289.917) X$

|   | X ( $\mu\text{g/l}$ )<br>Concentration du pesticide | Y<br>Air du pic |
|---|---|-----------------|
| 1 | 100   | 28991.726       |
| 2 | 500   | 144958.629      |
| 3 | 1000  | 289917.258      |



Pesticide : **Fénitrothion**  $R^2= 0.998$   $Y=(121.472) X$

|   | X ( $\mu\text{g/l}$ )<br>Concentration du pesticide | Y<br>Air du pic |
|---|---|-----------------|
| 1 | 100   | 13300.162       |
| 2 | 500   | 62781.770       |
| 3 | 1000  | 120334.809      |



## Résumé

Cette étude a eu pour but la contribution à la détermination et l'analyse de la matrice organique de l'eau du barrage de Timgad. Pour atteindre cet objectif, plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées de 2006 à 2009 en des points différents.

Les analyses préliminaires à savoir les mesures du pH, la turbidité, le NTK, la DCO, la DBO<sub>5</sub> et l'oxydabilité au KMnO<sub>4</sub> ont montré que l'eau du barrage et de qualité « bonne » à « moyenne » et qu'elle est peu chargée en matières organiques.

L'étude de l'indice de la chloration sur la formation de trihalométhanes (THM), a montré que l'eau brute n'est pas riche en matières organiques naturelle notamment les substances humiques.

Afin d'obtenir des concentrations suffisantes pour les analyses chromatographiques et spectrophotométriques, l'analyse d'une eau, avec de telles qualités, a nécessité de grandes volumes d'échantillons. Cependant et en raison de la complexité et de la diversité de la matrice organique présente dans cette eau, les processus d'extraction et d'analyse n'étaient pas simples, que ce soit par extraction liquide-liquide ou liquide-solide.

Les différentes analyses réalisées par CCM, IR, HPLC et CPG sur les échantillons concentrés ont permis de confirmer le résultat précédent, c'est-à-dire que l'eau étudiée contient peu de composés organiques, alors que les analyses en GC-MS ont permis la détection de sept pesticides présents à l'état de trace.

L'ensemble des données acquises au cours de ce travail nous a permis de dresser la conclusion suivante. L'eau du barrage de Timgad peut être considérée comme très peu chargée en matières organiques et par conséquent satisfaisante aux usages les plus exigeants en qualité.

Enfin, des études de suivie avec des techniques analytiques plus appropriées, telle que la chromatographie liquide à détection par spectrométrie de masse, doivent être effectuée de façon régulière.

**Mots clés :** Eau du barrage, caractéristiques physico-chimiques, Matières organiques, Substances humiques, NTK, indice permanganate, DCO, DBO<sub>5</sub>, UV, IR, CCM, HPLC, CPG, GC-MS.

