

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'ETUDES UNIVERSITAIRES APPLIQUEES (D.E.U.A)

Sujet :

# EVALUATION DE LA POLLUTION DES PRINCIPAUX REJETS DU LITTORAL ALGEROIS

Présenté par :

CHABAB Nourelhouda

SELMI Hadjer

Promoteur:

M<sup>r</sup> ROUBAH Mohamed

JUIN 2012

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'ETUDES UNIVERSITAIRES APPLIQUEES (D.E.U.A)

Sujet :

# EVALUATION DE LA POLLUTION DES PRINCIPAUX REJETS DU LITTORAL ALGEROIS

Présenté par :

CHABAB Nourelhouda

SELMI Hadjer

Promoteur:

M<sup>r</sup> ROUBAH Mohamed

JUIN 2012

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Parce qu'elle est source de vie, l'eau est fragile*

*Parce qu'elle est source de prospérité, l'eau est convoitée*

*Parce qu'elle semble inépuisable, l'eau est gaspillée*

*Parce qu'elle semble inaltérable, l'eau est polluée*

# Remerciement

Au terme de ce travail, nous remercions notre Bon Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la santé, le courage et la volonté, pour réaliser ce modeste travail

On exprime toute notre gratitude à notre encadreur Mr Rouibah Mohammed pour ses précieux conseils, sa confiance qu'elle a toujours témoigné et la sollicitude dont elle nous a entouré, et ce tout au long de l'élaboration du présent travail. Nous tenons également à lui exprimer toute notre reconnaissance pour sa grande disponibilité, notre vifs, haute considération et sincères remerciements aux membres de laboratoire de l'ENSSMAL, en particulier Monsieur MATOUK Youcef et leur assistance Melle Lakhebate Manel pour leurs serviabilités et leurs gentillesse, pour leurs conseils, beaucoup d'aides, et temps.

Notre remerciements à tous les professeurs de l'ENSSMAL que nous avons l'honneur de les rencontrés et être parmi eux pendant notre études.

Enfin, nous ne pouvons-nous empêcher de remercier, et sans exception, tous nos collègues de notre promotion de fin d'études, pour les encouragements et l'intérêt qu'ils ont montré pour nous voir mener à terme de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes

# Dédicace

Tout d'abord, je remercie ALLAH pour m'avoir donné le courage et la patience nécessaire afin d'achever ce travail dans tes meilleures conditions.

Je dédie ce mémoire à

A ce qu'on m'a entouré de s'amour, sa soutien et toujours été là pour moi, qui m'a transmis un magnifique modèle de labeur et de persévérance, pour ma permettre d'atteindre cette étape de ma vie. À ma très chère mère 'REGUAGA' que Allah la garde Pour moi.

A ce qu'on m'a soutenue et encouragé et qui a tout fait pour mon bien en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation. A très mon chère père 'BENCHOHRA' que Allah le garde pour moi.

Merci mes parents

A mes très très chères frères et sœurs : AOUAL, BENYAGOUR, ABDELKADER, DJAMILA et HAMIDA Pour leur compréhension et leur patience. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A la troche et le délice de ma famille, à mon petit poussin, mon adorable frère

'AHMED KHEJR ELDDINE'

A ma binôme et très chère amie 'HADJER SELMI' pour sa collaboration, sa compréhension et son amitié. Je te dédie ce travail avec tout mon amour. Un grand merci à toute sa famille.

A mes meilleures et très chères intimes : HANANE BOUKHORS, CHATJA HADJ AMER et HAYATE BENYAHJA Pour ses soutiens et ses attentions, ses sincérités, ses présences dans les bons comme dans les mauvais moments. Bref, la complice de mes plus beaux moments de ma vie universitaires. Je vous dédie ce travail avec tout mon amour.

A ma grand-mère et mon grand père et à tous mes oncles et tantes sans exception et toutes leurs familles.

A mes très chères amies : AIDA, KHALDJA, BAKHTA, KHADSDJA, ILHAME, SOMJA, SAMRA, FADHILA, MARGA, HADJIRA, FATIMA, OUNISSA. Que ALLAH protège et garde pour moi.

A mes camarades d'études en particulièrement : MOHAMED, AISSA et LAHCEN

A toutes les personnes que je ne peux citer et qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Un grand merci.

NOURELHOUDA  
'HANAN'

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire à*

*Mes parents 'TAGEL' et 'NADJA'.*

*Mon frère 'AHMED' et mes sœurs 'ROMANSSA' et 'KAOUTHER'.*

*A mon mari 'KAMEL' et mon future bébé.*

*A mes beaux-parents 'HALIM' et 'FATMA'.*

*A mes beaux-frères 'M'HAMED' et 'ASSA'.*

*A mes belles sœurs 'RANGA', 'FERDEL' et 'HANAN'.*

*A mon binôme 'NOURELHOUDA'.*

*Je n'oublie pas mes chères amies : 'HANAN', 'FATMA' et 'ZAHRA', 'NESSRINE'  
et 'MADINA'.*

*Hadjer*

# Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

## Chapitre I : Généralités

I-Généralités .....	2
I-1- Type de pollution.....	2
I-2- Indicateurs généraux de la pollution.....	3
I-2-1- Les pluies acides.....	3
I-2-2- Les matières en suspension (MES).....	3
I-2-3- Matière organique.....	4
I-3- Les pollutions chimiques.....	5
I-3-1- Eutrophisation et risques toxicologiques.....	5
I-3-2- Les hydrocarbures.....	10
I-3-2-1- Nature et origine des hydrocarbures.....	10
I-3-2-2- Source des hydrocarbures.....	10
I-3-2-2- Différentes classes des hydrocarbures.....	11
I-3-2-3- Impacts de la pollution par les hydrocarbures sur le vivant.....	12
I-3-3- Les métaux lourds et leurs toxicités.....	14
I-3-3-1- Généralités.....	14
I-3-3-2- Origine et principaux métaux lourds étudiés .....	14
I-4- Conséquences de la pollution.....	16

## Chapitre II : Méthodologie et zone d'étude

II- Méthodologie et zone d'étude.....	18
II-1- Présentation de la zone d'étude.....	18
II-2- Méthodologie.....	21
II-2-1- Prélèvement de l'eau.....	21
II-2-2- Mesure des paramètres physico-chimiques.....	22
II-2-3- Mesure de la matière en suspension (MES).....	23
II-2-4- Mesure de la matière organique.....	24
II-2-5- Détermination de la demande chimique en oxygène.....	25
II-2-6- Dosage des sels nutritifs.....	25
II-2-6-1- Les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).....	26
II-2-6-2- L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ).....	26
II-2-6-3- Les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ).....	26
II-2-6-4- Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) .....	27

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>III-Résultats et discussion.....</b>	<b>29</b>
<b>III-1- Les paramètres physico-chimiques.....</b>	<b>29</b>
<b>III-2- Les matières en suspension (MES).....</b>	<b>29</b>
<b>III-3- La matière organique et demande chimique en oxygène.....</b>	<b>29</b>
<b>III-4- Les sels nutritifs.....</b>	<b>32</b>
<b>III-4-1- Les sels azotés.....</b>	<b>32</b>
<b>III-4-2- Les phosphates.....</b>	<b>32</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>35</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>36</b>
<b>Liste des tableaux et des figures</b>	

**Annexes**

---

# INTRODUCTION

---

## ***Introduction :***

La pollution de l'écosystème marin est l'un des problèmes majeurs posés pour l'environnement. Les facteurs qui en sont responsables ne cessent de s'accroître et de le déséquilibrer, surtout par l'action de l'homme (rejets industriels et agricoles). Ces apports altèrent les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau et des sédiments et affectent le biotope. L'eutrophisation des eaux se manifeste par la prolifération algale pouvant conduire, lors de leur dégradation sous l'action bactérienne, à la désoxygénation catastrophique pour la faune.

Le présent mémoire sur la qualité des eaux au niveau des principaux rejets du littoral algérois s'inscrit dans l'étude de la fertilisation et la pollution des eaux côtières.

Ce document comporte dans le premier chapitre, un aperçu général sur la pollution et ces conséquences sur l'environnement marin. Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré aux caractéristiques de chaque oued et les méthodes d'analyse employées. Enfin le dernier chapitre clôturé par une conclusion générale présente les résultats obtenus.

---

# ***CHAPITRE I***

## ***Généralités***

---

## I- Généralités :

### I-1- Types de pollution :

L'eau, qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriels, agricoles, urbains...), qui est majoritairement anthropique, **on distingue** :

- a) **Selon le produit rejeté** : Les pollutions peuvent donc être de nature chimique, physique ou encore biologique.
- b) **Selon la gravité** : Selon **Le Pimpec et al., 2002 on distingue** :
  - **Pollution aigue ou accidentelle** : Elle se caractérise par sa soudaineté et occasionne souvent des dégâts spectaculaires (mortalité massive de poissons par exemple). Les pollutions dites « volontaires » sont très fréquentes : actes de malveillance, vidanges de citernes et déversement délibérés de toutes sortes de produits aussi bien par les professionnels que par les particuliers (industries, agricultures, collectivités, artisans ...). Viennent ensuite, les pollutions dites « involontaires » : rupture de canalisation, fausses manœuvre, pannes de station d'épuration, fuites de cuves, travaux et accidents intervenant pendant le transport.
  - **Pollution chronique** : La pollution provient d'un déversement plus ou moins permanent entraînant une modification progressive du milieu : changement d'aspect de l'eau, envasement du fond de rivière, dégradation de la faune et de la flore et dépeuplement.  
Ce type de pollution peut prendre un caractère aigu dans certaines conditions (débits d'étiage, orage, ...) occasionnant une raréfaction de l' $O_2$  dissous, ou une atteinte de concentrations toxiques.
  - **Pollution différée** : Elle résulte de l'accumulation dans les sédiments ou dans les végétaux qui peuvent les utiliser, de certaines substances toxiques ou indésirables.

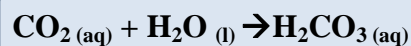
## I-2- Indicateurs généraux de la pollution :

### I-2-1- Les pluies acides :

Elles sont principalement causées par les émissions excessives de dioxyde de soufre et de dioxyde d'azote d'actions humaines. En fait bien que le terme de pluies acides soit utilisé depuis d'un siècle, le terme scientifique le plus approprié devrait être dépôt acide, car la forme sèche de ces précipitations est tout aussi néfaste pour l'environnement que leur forme humide.

L'acidification est due à des émissions locales de polluants, mais aussi à des polluants transportés sur des centaines, voire des milliers de kilomètres. À l'origine des pluies acides, on trouve essentiellement les oxydes de soufre (SO<sub>2</sub> & SO<sub>3</sub>) et d'azote (NO et NO<sub>2</sub>). Ces polluants réagissent dans l'atmosphère avec le dioxygène et l'eau pour former respectivement de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>. D'autres acides peuvent intervenir dans une moindre mesure : acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, ammonium, acide formique, acide acétique...

Dans des conditions normales, le pH de l'eau de pluie se situe autour de 5,6 : elle est donc naturellement légèrement acide, en raison essentiellement de la solvatation de dioxyde de carbone atmosphérique, qui forme de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> selon la réaction :



Les polluants acides peuvent parcourir de grandes distances (plus de 2000 km) dans l'atmosphère avant de se déposer ou d'être lessivés par la pluie (**Delphine, 1999**).

Le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote sont généralement des résidus de combustion de charbon, de pétrole et de gaz (dioxydes de soufre), de carburants et d'engrais (oxydes d'azote). Plus précisément, ils proviennent des centrales thermiques qui utilisent du charbon, des fonderies de nickel et de cuivre et des véhicules automobiles.

### I-2-2- Matière en suspension (MES) :

**Selon Ivanoff, 1972** : « En plus des substances dissoutes, les eaux de mer contiennent des matières en suspension de toutes tailles et de toutes formes, minérales ou

organiques, vivantes ou détritiques, de nature, soit biogénique (bactéries, phytoplancton, zooplancton, poissons), soit terrigène (apports fluviaux, produits de l'érosion des côtes, détritiques déversés par l'homme), soit éolienne (particules transportées par les courants atmosphériques et tombant dans la mer), soit enfin météorique ».

Des teneurs élevés en matières en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous et limiter alors le développement de la vie aquatique et créent un déséquilibre entre diverses espèces. La matière en suspension influence la qualité d'une eau par des phénomènes d'adsorption notamment de certains éléments toxiques, ou elle construit une voie de pénétration des éléments toxiques (**Rodier, 1997**).

### **I-2-3- Matière organique :**

Constituant ubiquiste, la matière organique est, par sa nature et sa réactivité, un composant tout à fait singulier. Elle participe au recyclage géochimique de nombreux éléments (C, N, O, S, P, cations). Elle a un rôle fondamental dans les phénomènes de diagenèse et elle est à l'origine de la formation des combustibles fossiles, de nombreux minerais métalliques sédimentaires (Zn, Pb, Fe, Cu, U, V) et de phosphorites. Elle contient de précieuses informations sur les environnements passés de la terre. La matière organique est également au cœur de nombreuses questions de sociétés en tant qu'acteur majeur du cycle du carbone (**Baudin et al., 2007**).

Il existe 02 formes de la matière organique : la matière organique non dégradable et la matière organique dégradable : Cette dernière dans un cours d'eau va provoquer, à l'aval du point de rejet une modification du milieu naturel. Cette modification se traduira notamment par une baisse de l'oxygène dissous liée à la dégradation de la matière organique. La charge en matière organique est déterminée par :

**a) Demande biologique en oxygène (DBO) :** Les phénomènes d'autoépurations dans les eaux superficielles résultent par la dégradation des charges organiques polluantes par les micro-organismes, qui tend à consommer de l'oxygène. C'est cette diminution de l'oxygène dans le milieu qui est mesurée par le DBO<sub>5</sub>.

**b) Demande chimique en oxygène (DCO) :** La DCO constitue la mesure de tout ce qui est susceptible de demander de l'oxygène en partie les sels minéraux oxydables, les sels de métaux et la majeure partie des composés organiques. Elle permet donc d'évaluer la

quantité totale de pollution organique (**Burns et Villeneuve, 1982; Volhardt et Schore, 1995**). Généralement, la DCO vaut de 1.5 à 2 fois la DBO<sub>5</sub> pour les eaux usées domestiques.

**c) Carbone organique total (COT) :** Il correspond à la quantité totale de matières organiques présentes dans une eau. On la mesure par détection infrarouge de la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée par gazéification de la matière organique portée à 900°C (**RAMADE, 2000**). Le carbone organique trouvé dans les eaux est composé en majeure partie de substances humiques, de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que de substances organiques à plusieurs états d'oxydation provenant de divers effluents municipaux et industriels, en particulier les usines de pâtes et papiers.

### **I-3- Les pollutions chimiques :**

#### **I-3-1- Eutrophisation et risques toxicologique :**

##### **a) Généralités :**

L'eutrophisation des eaux est une fertilisation artificielle des eaux résultant de pollutions agricoles et urbaines. Il en résulte une prolifération des algues avec diminution de la teneur en oxygène dissous dans les couches profondes par suite de la décomposition des matières organiques mortes ainsi produites et une sédimentation accrue. L'eutrophisation provoque donc un vieillissement accéléré des eaux superficielles continentales.

Plus brièvement d'après **Bombace (1995)**, l'eutrophisation est le processus d'enrichissement d'une masse d'eau en sels minéraux et en matières organiques. La dégradation de ce matériel végétal provoque une diminution des réserves en oxygène des plans d'eau (tableau n°1), qui en retour induit des problèmes secondaires, tels que la mortalité des poissons, la libération de gaz corrosif et autres substances indésirables (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S), des substances organoleptiques et des toxines, etc....

En réalité, la cause est l'hyperfertilisation des eaux résultant de toute substance induisant l'eutrophisation (nutriments et/ou matières organique). La conséquence de la pollution par l'hyperfertilisation, correspond à une forte accumulation de biomasse qui ne pouvant être consommée (chaîne alimentaire locale), ni exportée (milieu confiné).

**Tableau n°1 : Problèmes liés à l'eutrophisation des plans d'eaux (Lacaze, 1996).**

<b>Problèmes</b>	<b>Prolifération des micros algues planctoniques</b>	<b>prolifération des macrophytes et algues littorales</b>
<b>1- Altération de la qualité d'eau :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gout et odeur, couleur, filtration, floculation, sédimentation et autres difficultés de traitement.</li> <li>• Désoxygénation, formation de fer, manganèse, CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S.</li> <li>• Corrosion de tuyaux et d'autres réalisations humaines.</li> </ul>	<p>+++</p> <p>++</p> <p>++</p>	<p>+</p> <p>+</p> <p>+</p>
<b>2- Altération des usages récréatifs de l'eau :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aspect inesthétique.</li> <li>• Danger pour les baigneurs</li> <li>• Risques sanitaires.</li> </ul>	<p>++</p> <p>-</p> <p>+</p>	<p>++</p> <p>++</p> <p>+</p>
<b>3- Altération des pêches :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mortalité des poissons.</li> <li>• Production d'espèces moins « nobles »</li> </ul>	<p>+</p> <p>++</p>	<p>-</p> <p>++</p>
<b>4- Altération de la capacité de résistance des matériaux et des installations :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Envasement, colmatage des tuyaux et des filtres, réduction du débit.</li> </ul>	<p>+</p>	<p>+</p>

+++ : Très fréquent.

++ : Fréquent.

+ : Quelques fois.

Les apports d'azote et du phosphore n'ont pas tout à fait les mêmes conséquences sur les écosystèmes aquatiques, du fait des différences existantes entre les cycles biogéochimiques de ces deux éléments (**tableau n°2**).

Le phosphore d'origine agricole et industrielle (contenu dans les phosphates, présent dans les lessives, les détergents, les engrais et les déjections notamment) et à l'azote d'origine agricole (contenu dans l'ammonium et les nitrates présents dans les engrais).

**Tableau n° 2** : Différence entre les cycles de l'azote et du phosphate (**Lacaze, 1996**).

	<b>Azote</b>	<b>Phosphore</b>
<b>Etat</b>	Plusieurs, surtout abondant à l'état moléculaire et gazeux.	Une seule forme minérale : le phosphate.
<b>Cycle</b>	Une boucle entre la biosphère et l'atmosphère.	Pas de boucle, un système ouvert.
<b>Comportement dans le sol et le sédiment</b>	Très mobile.	Fortement retenu.
<b>Origines des apports</b>	Effluents agricoles (ils sont un apport N/P élevé, supérieur à 10 donc P limitant).	Effluents domestiques (ils ont un apport N/P faible, inférieur à 7 donc N limitant).
<b>Moyens de lutte</b>	Nitrification.	Déphosphoration.
<b>Vitesse de minéralisation</b>	Lente (plusieurs étapes bactériennes).	Rapide (phosphatase acide).
<b>Toxicologie</b>	Danger de nitrite et de l'ammoniac.	Pas de toxicité.
<b>Types de pénurie</b>	Difficulté d'assimilation d'un élément.	Rareté effective.
<b>Rôles dans l'eutrophisation</b>	Important : (lorsque le rapport N/P est faible, inférieur à 7 : N limitant).	Important : (lorsque le rapport N/P est élevé, supérieur à 10 : P limitant).

**b) Sels azotés et phosphate :**

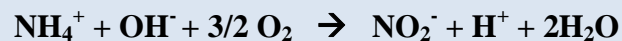
Les trois principales formes inorganiques de l'azote (ammonium, nitrites et nitrates) et les phosphates, présentent des niveaux de toxicité très différents, tant pour les organismes aquatiques que pour l'homme :

\_ **Azote ammoniacal** : Il est présent sous deux formes en solution l'ammoniac et l'ammonium dont les proportions relatives dépendant du *pH*, de la température et de la salinité (**Aminot et al ; 1983**). La forme d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  est non toxique,  $\text{NH}_3^+$  est la forme toxique (**Gaujous, 1995**).

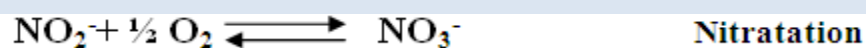
L'azote ammoniacal est issu de la décomposition des déchets azotés (urée, azote organique), les engrais et l'industrie textile (blanchissement).

\_ **Nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )** : Dans le cycle de l'azote, les ions nitrites sont des intermédiaires entre l'azote ammoniacal et ions nitrates.

Les nitrites résultent de l'oxydation de l'ammonium par la réaction nitrosation qui est exothermique opérée par des bactéries (Nitrosomonas).



La réduction des nitrates dans les milieux anoxiques ou pauvres en oxygène dissous, opérée par les bactéries anaérobiques, selon la réaction suivante :



Les nitrites sont également issus des industries : traitement de surface, chimie, colorants ...etc. Ils constituent un poison dangereux pour les organismes aquatiques, même à de très faibles concentrations. Sa toxicité augmente avec la température.

**\_Nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) :** L'ion nitrate est une forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Il ne présente pas de faculté de complexations ou d'adsorption. Il entre dans le cycle de l'azote comme support principale de la croissance phytoplancton. Lorsque la vitesse de régénération est inférieure à la vitesse d'utilisation, les ions nitrates sont un facteur limitant de la croissance des algues (**Aminot et al ; 1983**).



Les nitrates sont issus des activités agricoles (levage industriel et surtout fertilisation azotée dans les grandes cultures), des eaux usées domestiques, des engrais azoté des résidus d'animaux...etc. Ils ne sont pas toxiques ; mais des teneurs élevées provoquent une prolifération algale qui contribue à l'eutrophisation du milieu.

**\_Phosphate :** Le phosphore dans l'eau de mer existe sous forme dissoute et particulaire, organique (les phospholipides, ADN, ARN, ATP) et inorganique présentés essentiellement par les ions orthophosphates, qui se trouvent sous formes PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (10%) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (90%) et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1%).

Ces différentes formes sont issues de la dissociation de l'acide orthophosphorique selon les équilibres suivants :



Dans la zone superficielle, le phosphore est très consommé par le phytoplancton au point que ses concentrations peuvent être non mesurables (bloom printanier) (**Copin-Montégut ; 1996**).

Agents d'eutrophisation gênant dans le milieu naturel, les phosphates n'ont pas d'incidence sanitaire et les polyphosphates sont autorisés comme adjuvants pour la prévention de l'entartrage dans les réseaux (**BONTOUX, 1993**).

### **I-3-2- Les hydrocarbures :**

#### **I-3-2-1- Nature et Origine des hydrocarbures :**

Les hydrocarbures sont des composés chimiques formés uniquement de carbone et d'hydrogène (d'où leur nom) et dont l'importance économique et politique n'a cessé de croître avec le développement relativement récent des produits pétroliers, ils sont essentiellement utilisés comme comburants, comme combustibles et comme bases pour la fabrication des huiles lubrifiantes. Ils constituent aussi la matière première des synthèses pétrochimiques.

#### **I-3-2-2- Source des hydrocarbures :**

Il est bien connu que les principales sources actuelles d'hydrocarbures sont :

\_ **Le pétrole brut** : comprend généralement plus de 90 % d'hydrocarbures, le reste étant constitué de composés contenant de l'oxygène (2%), de l'azote (0.05 à 0.8 %), de soufre et des métaux tel que le nickel et le vanadium (**Lacaze, 1980**).

\_ **Les gaz naturels** : que l'on peut rattacher au pétrole brut par leur origine géologique constituant eux aussi une ressource importante en hydrocarbures.

\_ **Les sables et les schistes** : bitumineux actuellement peu exploités constituent des réserves d'hydrocarbures dont l'exploitation peut être rentable dans certaines circonstances économiques.

\_ **Les êtres vivants, animaux et plantes** : constituent une dernière source pour certains hydrocarbures particuliers.

### I-3-2-3- Différentes classes des hydrocarbures :

\_ **Les hydrocarbures aliphatiques ou paraffinés:** constituent une série d'hydrocarbure allant du méthane (CH<sub>4</sub>) et de l'éthane jusqu'aux des composés ayant 60 atomes de carbone (C<sub>60</sub>). Ils représentent environ 30 à 70 % en poids, dans le pétrole brut, ils peuvent avoir une fluorescence verte. **(Dekker, 1993).**

La formule générale est C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Ces composés sont appelés aussi paraffines qui signifie littéralement peu d'affinité. Ils peuvent être à chaîne droite ou, communément, à chaîne ramifiée.

\_ **Les hydrocarbures naphténiques:** de formule générale C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, Ils sont généralement peu toxiques. Ils renferment des formes monocycliques saturées ayant 5 ou 6 atomes de carbone, tel que le cyclopentane ou le cyclohexane. Ce sont des groupes d'hydrocarbures de couleur bleu, saturés semblables aux alcanes mais à chaîne fermées dont les extrémités se joignent aux structures cycliques. Ces groupes représentent en moyenne 40 à 50 % des pétroles bruts **(Del Rocio Morales-Loo, 1988).**

\_ **Les hydrocarbures aromatiques :** Caractérisés par des noyaux benzéniques à six atomes de carbones avec trois liaisons doublés carbone -carbone. Ils sont considérés comme étant les plus toxiques. C'est un groupe d'hydrocarbures comprenant le benzène et ses dérivés et représente 20 à 40 % en poids dans le pétrole brut **(Lacaze, 1980, Mille, 1982).**

\_ **Les asphaltènes :** Ils font partie des hydrocarbures dont la couleur varie du Jaune ambré au noire opaque, ils représentent moins de 30 % du poids total du pétrole brut.. Ce sont des composés ayant un poids moléculaire très élevé, supérieur à 100 000. Leurs structures sont souvent inconnues, ils sont associés au soufre, à l'azote, à l'oxygène, au nickel et au vanadium.

\_ **Les résines :** Un groupe (hétéro-atomes) représentant 5 à 25 % en poids dans le pétrole brut. Il est composé à base de molécules contenant un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre. Ces hétéro-atomes donnent la naissance à des propriétés superficielles responsables d'émulsion inverse avec l'eau de mer.

En fin, il faut signaler l'absence d'une famille des alcènes (oléfines) dans le pétrole brut, mais ils sont présents dans les produits raffinés, ils sont relativement instables et s'oxydent facilement.

Lors d'un versement des hydrocarbures, plusieurs facteurs déterminent leurs impacts sur la faune et la flore: La particularité du pétrole, les quantités introduites, le mode d'introduction, la nature et le lieu de versement ainsi que la susceptibilité des organismes. Il est admis que les hydrocarbures aromatiques sont les plus toxiques, suivi dans l'ordre par les oléfines, naphènes et paraffines, dans chaque série les molécules de faible poids moléculaires sont les plus toxiques.

La commission européenne a publié en 2003 (**tableau n° 3**) dans un rapport intitulé « Système de référence d'impact », dans lequel ils ont conclu que les propriétés générales des hydrocarbures déterminent leur impact écologique.

Les effets des hydrocarbures sur l'environnement sont variés et complexes. Certains se manifestent immédiatement, d'autres après une période plus longue. Ils affectent à des titres divers le règne animal et végétale de la surface et à l'intérieur de la mer. **Le tableau n° 4** résume ces effets sur certaines populations marines caractéristiques.

**Tableau n° 3 :** Classification des hydrocarbures en fonction des propriétés générales qui déterminent leurs impacts écologiques (CEE, 2003).

Type d'hydrocarbure	Volatilité	Solubilité dans l'eau	Dispersion naturelle	Viscosité	Nocivité biologique
Léger volatil	Elevée	Elevée	Bonne dispersion	Nulle	Hautement toxique
Moyen à lourd	Jusqu'à 50%	Moyenne	Seulement de quelques composés	Légère à moyenne	Toxicité variable
Lourd	Volatilité < 20%	Faible	Faible dispersion	Très visqueuse	Etouffement, encrassement
Résiduaire	Nulle	Très faible	Nulle	Très visqueuse à solide	Etouffement, faible toxicité

**Tableau n° 4 :** Effets à court et à long terme d'une pollution par les hydrocarbures sur les organismes et les peuplements (Fattal, 2008).

<b>Population</b>	<b>Sensibilité</b>	<b>Effets à court terme</b>	<b>Effets à long terme "Rétablissement"</b>
<b>Algues</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Engluement ou nécrose des tissus.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne restauration.</li> </ul>
<b>Flore des Marais marins et estuarienne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variables suivant les espèces, l'état de développement des plantes et la période de l'année.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Engluement des parties aériennes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Restauration languie.</li> <li>• Erosion du marais.</li> <li>• Modification de a diversité spécifique.</li> </ul>
<b>Mollusques dans les zones intertidales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Généralement élevée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suffocation et intoxication.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accumulations par les organismes filtreurs.</li> <li>• Altération de la reproduction et de la croissance.</li> </ul>
<b>Ecosystèmes benthiques rocheux.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forte en général</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Asphyxie ou contamination.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépend de la durée de contact.</li> <li>• Dans la zone battue, l'effet est faible.</li> </ul>
<b>Poissons</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible pour les pélagiques.</li> <li>• Elevée pour les benthiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Asphyxie par engluement sur les branchies.</li> <li>• Plaies chez les poissons fouisseurs dans des sédiments faiblement pollués.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désaffection de la zone polluée.</li> </ul>
<b>Oiseaux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variables (élevée pour les oiseaux plongeurs).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Engluement du plumage et contamination.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désaffection des zones polluées</li> </ul>

### I-3-3- Les métaux lourds et leur toxicité :

#### I-3-3-1- Généralités :

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes<sup>1</sup> caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique (Miquel, 2001). On distingue deux types de métaux :

- 1/ **métaux non essentiels** : ce sont des métaux toxiques et qui n'ont aucun rôle biologique.
- 2/ **métaux essentiels** : il s'agit d'éléments qui sont normalement dans l'eau à des concentrations très faibles, ils sont appelés aussi des « oligo-éléments » et deviennent des polluants quand leur concentration augmente.

#### I-3-3-2- Origine et principaux métaux traces étudiés:

Les métaux traces présents dans le milieu marin sont soit d'origines naturelles ou anthropiques (Tableau n°5).

**Tableau n° 5 : Origines des métaux traces dans le milieu marin**

<b>. Origine naturelle</b>	<b>Origine anthropique.</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'érosion et le lessivage des sols par les eaux des pluies et les fleuves ;</li> <li>- Transport par voie atmosphérique ;</li> <li>- Les activités sismiques et volcaniques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- l'emploi des produits dans l'agriculture (pesticides) ;</li> <li>- Des rejets domestiques ;</li> <li>- des déversements industriels.</li> </ul>

**a) Plomb (Le Pb) :** Le plomb peut se présenter sous de nombreuses espèces chimiques, soit minérales comme le plomb élémentaire ( $Pb^0$ ), soit sous forme ionisée cationique. L'espèce la plus courante étant le cation divalent ( $Pb^{++}$ ). Dans le milieu marin les formes chimiques les plus courantes du plomb sont :  $PbCO_3$ ,  $PbCl^+$  et  $PbCl_2$  et en eau douce :  $PbOH^+$  et  $Pb^{++}$ .

Le plomb présente également une forte affinité pour les matières en suspension, surtout en eau douce. En eau de mer à peine 10% du plomb se trouve sous forme particulaire, il est essentiellement sous forme de complexes organiques labiles (**Marchand et Kantin, 1997**).

Dans les sédiments, le plomb peut être remis en solution par dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle il est associé. Cette solubilisation s'observe également en subsurface par réduction des oxydes de fer et de manganèse (**Cossa et al., 1993 ; Marchand et Kantin, 1997**).

**b) Cadmium (Cd) :** Le cadmium ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent  $Cd^{++}$ , dans les milieux aquatiques. Il peut exister sous forme dissoute, colloïdale et particulaire, en eau douce l'ion  $Cd^{++}$  constitue l'espèce dominante alors qu'en milieu marin, les chlorocomplexes ( $CdCl^+$ ,  $CdCl_2$ ) prédominent (**Marchand et Kantin, 1997**).

Le cadmium est un métal lourd très toxique, qui est aussi dangereux pour l'environnement que pour les êtres vivants. Le cadmium à l'état élémentaire n'est pas toxique pour les organismes vivants, mais le devient après ionisation en  $Cd^{+2}$ .

**c) Mercure(Hg) :** Le seul métal liquide à température ordinaire, il peut exister sous trois formes différentes dans la nature : le mercure élémentaire ( $Hg^0$ ), les cations mercurieux ( $Hg^+$ ) et le cation mercurique ( $Hg^{++}$ ). Dans le milieu aquatique il peut être sous forme dissoute ou particulaire avec la dominance de la forme particulaire.

Le pouvoir adsorbant du mercure sur les particules en suspension est responsable de la prédominance du mercure sous la forme particulaire. En plus, le mercure possède la propriété de former des composés covalents avec le carbone, principalement du méthylmercurique ( $CH_3-Hg^+$ ) et du diméthylmercurique (**Marchand et Kantin, 1997**).

C'est le seul élément dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné la mort d'hommes. Dans le sédiment marins non contaminés, les teneurs en mercure sont de l'ordre de 20 à 60 ng/g (Cossa *et al*, 1997).

**d) L'Arsenic :** A l'état naturel, les émissions volcaniques entretiennent 90% des rejets d'arsenic. Il se trouve également dans presque tous les sulfures métalliques naturels. Les émissions, dues à l'activité humaine, proviennent du brûlage de charbon et du fuel qui rejettent une quantité non négligeable dans l'environnement.

Tous les composés sont toxiques mais les formes inorganiques sont particulièrement pernicieuses et c'est surtout dans les écosystèmes aquatiques qu'ils représentent un danger. Une fois transformés par des bactéries et des levures en dérivé gazeux comme le dyméthylarsine, ils s'accumulent dans la flore marine (les algues en particulier concentrent l'arsenic 1000 à 10 000 fois).

#### **I-4 Conséquence de la pollution :**

##### **a) Conséquences sanitaires :**

Les conséquences sanitaires sont donc celles prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poissons, mais aussi au simple contact avec le milieu aquatique (cas des nombreux parasites). A noter qu'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiats, les conséquences sanitaires pouvant intervenir au travers de phénomènes complexes.

##### **b) Conséquences écologiques :**

C'est-à-dire qui ont trait à la dégradation du milieu biologique. Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état de milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait été sans pollution.

##### **c) Conséquences esthétiques :**

On peut inclure, dans cette catégorie, les problèmes de goût de l'eau. Les conséquences esthétiques sont, par définition, les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience.

**d) Conséquences industrielles :**

La qualité requise de l'eau pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problèmes de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). Le développement industriel peut donc être stoppé par la pollution.

**e) Conséquences agricoles :**

La texture du sol, sa flore bactérienne, les cultures et le bétail, sont sensibles à la qualité de l'eau. De même, les boues issues du traitement des eaux usées pourront être, si elles contiennent des toxiques (métaux lourds) à l'origine de la pollution des sols.

---

# CHAPITRE II

## *Méthodologie*

## *Et Zone d'étude*

---



2012/03/10 09:45:10

### II- Méthodologie et zone d'étude :

#### II-1- Présentation de la zone d'étude :

La côte algéroise est soumise à trois types de rejets (urbains, industriels) et le choix des stations est déterminé par les sources principales de pollution.

La zone d'étude s'étend sur 80Km de long, de l'oued Mazafran (2°48'E) à l'ouest jusqu'au marais Reghaia (2°20'E) à l'Est. Elle englobe la baie de Bou Ismail, la baie d'El-Djamila et la baie d'Alger.

#### \* Les principaux oueds du réseau hydrographique :

**A- Oued Béni Messous :** Se situe entre El Djamila et Club des Pins au niveau d'une plage appelée « les dunes » qui fait partie de la baie de Sidi Fredj. Ses eaux sont chargées des rejets domestiques et industriels du fait qu'il traverse les communes de Chéraga et Béni Messous d'une longueur de 11.5Km. Il débouche dans la baie d'El-Djamila et son débit liquide est estimé en moyenne de  $0.245\text{m}^3/\text{s}$  en 1989 (**Figure n°1**).



**Figure n°1 :** Photo de l'oued Beni Messous

**\*Caractéristiques :** Selon la direction de l'hydraulique et de l'économie de l'eau de la wilaya d'Alger (DHEEWA), ses caractéristiques sont :

- Débit moyen des eaux urbaines :  $8336\text{ m}^3/\text{j}$ .
- Débit moyen des eaux industrielles :  $940\text{ m}^3/\text{j}$ .

- Débit moyen des eaux total : 9276 m<sup>3</sup>/j.
- Débit moyen horaire des eaux : 387 m<sup>3</sup>/j.
- Débit de pointes des eaux usées : 773 m<sup>3</sup>/j.
- DBO<sub>5</sub> : 5439 Kg/j
- DCO (charge journalière) : 8640 Kg/j.
- Phosphore : 174 Kg/j.
- Azote : 1571 Kg/j.

**B- Oued Mazafran :** Possède un bassin versant de 1850 km<sup>2</sup>. Il est situé à 30 Km de l'ouest d'Alger et prend naissance à la jonction de l'oued Chiffa, Djer et Bouroumi. Il débouche au niveau d'une plage sablonneuse entre Douaouda et Zéralda avec un débit moyen de 11.50m<sup>3</sup>/s. L'oued reçoit des eaux usées des rejets d'origine domestique et industriel et aussi des terres agricoles qui sont situées près des principaux oueds qui alimentent l'oued Mazafran

L'oued possède un bassin versant de 1850 km<sup>2</sup>, avec un débit solide estimé entre 1400 et 1800 t/km<sup>2</sup>, et un débit liquide de 43.8 millions m<sup>3</sup>/an. À son embouchure le débit solide est d'environ 3millions t/an (**Figure n°2**).



**Figure n°2 :** Photo de l'oued Mazafran

**\*Caractéristiques :**

- DBO<sub>5</sub> : 10 880 T/an.
- DCO : 47 146 T/an.

- Azote total : 5440 T/an.
- Phosphore total: 1 813 T/an.

**C- Oued El-Harrach :** De longueur de 67Km, l'oued El-Harrach prend source de l'atlas blidéen (Hammam Melouane). Il traverse la plaine de Mitidja puis la zone industrielle d'Alger. Il est formé par la confluence de deux oueds principaux: l'oued Akacha et l'oued Mekka. L'oued prend l'aspect d'un égout à ciel ouvert. Son débit est estimé à  $675 \text{ m}^3/\text{s}$  et ses eaux sont chargées des déchets domestiques et industriels. Le secteur industriel compte plus de 200 unités industrielles qui contribuent à la pollution de l'oued El-Harrach (**Figure n°3**).



**Figure n°3 :** Photo de l'oued El Harrach

**\*Caractéristiques :**

- $\text{DBO}_5$  : 41 292 T/an.
- DCO : 123 456 T/an.
- Azote total : 3 193 T/an.
- Phosphore total : 2 342 T/an.

**D- Oued El Hamiz :** Il reçoit des affluents d'origine urbaines et industrielles et des produits phytosanitaires tels que, les pesticides et les engrais utilisés en agriculture. Il déverse à l'est de la baie d'Alger et son débit est régularisé par un barrage. Son embouchure est mal aménagée

et les rejets affectent directement la surface de la mer. Il couvre une superficie de 270Km<sup>2</sup>, et les principaux affluents sont :

- Oued Segia (Oued Bouira) avec un bassin versant de 54Km<sup>3</sup>.
- Oued Barek (délivré artificiellement de l'oued El-Hamiz) avec un bassin versant de 58Km<sup>3</sup>. La présence du barrage d'El-Hamiz réduit considérablement ses apports solides vers la mer (**Figure n °4**).



**Figure n°4** : Photo de l'oued El Hamiz

### **\*Caractéristiques :**

- DBO<sub>5</sub> : 41 196 T/an.
- DCO : 123 465 T/an.
- Azote total : 3 193 T/an.
- Phosphate total : 2 342 T/an.

## **II-2- Méthodologie :**

### **II-2-1- Prélèvement de l'eau :**

Les prélèvements d'eau ont été effectués le 18 et le 29 avril dans les principaux oueds du littoral Algérois (Mazafran, Béni Messous, El-Harrach, El-Hamiz). Deux stations (oued et mer) pour chaque oued ont été prospectées (**Figure n°5**)

Manuellement, on a prélevé l'eau dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés et rincés à l'eau distillée puis rincés sur place avec l'eau prélevée. Les échantillons sont ensuite mi dans une glacière puis congelés au laboratoire.





Figure n°7 : photo d'un conductimètre en situ PSU

### II-2-3- Mesure de la matière en suspension :

**\*Principe de la méthode :** Elle consiste à filtrer l'eau à travers une membrane filtrante, afin de retenir les particules de tailles supérieures à  $0.45\mu\text{m}$  (**figure n°8**).



Figure n°8 : photo d'un filtre à membrane filtrante

\*Mode opératoire : voir annexe A.

\*Calcul de la teneur en MES :

$$MES \text{ (mg/l)} = (P_2 - P_1) / V.$$

$P_1$  : poids du filtre avant filtration (mg).

$P_2$  : poids du filtre après filtration (mg).

$V$  : volume d'eau filtrée (L).

#### II-2-4- Mesure de la matière organique particulaire:

\*principe de la méthode :

Selon Aminot et Kerouel (2004), la méthode décrite par Rodier (1984), consiste à brûler les filtres contenant les MES dans un four à moufle (Figure n°9).



Figure n°9 : Photo d'un four à moufle

\*Mode opératoire : voir annexe B

\*Calcul du pourcentage de la MOP dans les MES:

$$MOP \text{ (mg/l)} = P_2 - P_3$$

$$MOP \text{ (%) } = MOP * 100 / MES$$

$P_3$  : Poids du filtre après calcination

**MOP** : Matière organique particulaire (mg/l).

**MES** : Teneur en matière en suspension (mg/l).

### II-2-5- Détermination de la demande chimique en oxygène :

Selon la méthode de dichromate de potassium (Aminot et Kerouel, 2004) :

#### \*Principe de la méthode :

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par le dichromate de potassium, en milieu acide en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

#### \*Calcul de la DCO :

La DCO est exprimée en milligramme d'oxygène par litre d'échantillon.

$$\text{DCO (mg/l)} = [8000 * (V_1 - V_0) * T] / V$$

$V_0$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

$V_1$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai blanc (ml)

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

$V$  : Volume de la prise d'essai (ml).

#### \*Réactifs et mode opératoire voir annexe C

### II-2-6- Dosage des sels nutritifs :

Selon (Aminot A. et Chaussepied M., 1983).

Les sels nutritifs ont été mesurés au laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS (SHIMADZU) type MINI 1240 d'une précision de  $\pm 0.01$  (figure n°10). On a effectué une série de standard pour l'étalonnage de l'appareil (figure n°11) afin de déterminer les concentrations en se basant sur l'équation de la courbe d'étalonnage de l'ordre I :  $Y = a X$ .



Figure n°10 : photo d'un spectrophotomètre UV/VIS (SHIMADZU) type MINI 1240

### II-2-6-1-Les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) :

#### \*Principe de la méthode :

Le dosage des phosphates s'effectue selon la méthode de (**Murphy et Riley, 1962**). Le principe de cette méthode : les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en présence d'antimoine, pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique. Cette forme réduite de coloration bleue, a un maximum d'absorption à 885nm.

\*Réactifs utilisés et mode opératoire : voir annexe D.

### II-2-6-2- L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) :

#### \*Principe de la méthode :

Le dosage s'effectue selon la méthode de (**Koroleff, 1969**). Dans un milieu alcalin, l'ammonium forme une monochloramine avec l'hypochlorite. Cette dernière réagit avec le phénol en présence d'un excès d'hypochlorite pour former le bleu d'indophénol absorbant à 630nm. La réaction est accélérée par le nitroprussiate.

\*Réactifs et mode opératoire : voir annexe E.

### II-2-6-3- Les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) :

#### \*Principe de la méthode :

Le principe de base est la réaction de Griess où le nitrite réagit avec une première amine aromatique pour former un diazoïque qui est couplé à une seconde amine aromatique

pour former une coloration rose. (Benschneider et Robinson, 1952) ont réexaminé cette réaction et proposé une version optimisée dans laquelle la sulfanilamide réagit d'abord avec le nitrite en milieu acide, puis le diazoïque avec le N-naphtyl-éthylènediamine.

**\*Réactifs et mode opératoire : voir annexe F.**

### II-2-6-4- Dosage des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) :

L'analyse des nitrates se fait par leur réduction quantitative (>95%) en nitrite (Wood et al., 1967). On mesure en réalité la somme des concentrations des ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Par réduction de la concentration en nitrite, déterminée sans réduction, on obtient la concentration en nitrate.

**\*Calcul de la concentration :**

$$[\text{NO}_3^-]_{\mu\text{mol/l}} = C * 1/R - [\text{NO}_2^-] * r/R$$

**C** : Concentration totale en nitrites après passage de l'échantillon sur la colonne.

**R** : Rendement de réduction des ions nitrates.  $R \leq 1$ . Pour calculer R on utilise une solution de 20  $\mu\text{mol/l}$  (étalon nitrate) dont la concentration est [C] à une absorbance obtenue après avoir tracé la courbe d'étalonnage.

$$R = [C]/20 = 0.278$$

**r** : Fraction des ions nitrites non réduites par la colonne.  $r \leq 1$ . Pour calculer le r, on utilise une solution de 20  $\mu\text{mol/l}$  (étalon nitrite) dont la concentration est [C'] à une absorbance obtenue après avoir tracé la courbe d'étalonnage.

$$r = [C']/20 = 1$$

La réduction est effectuée par passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium traité au cuivre.

La méthode décrite ici comporte seulement une petite modification par rapport à la méthode d'origine. On a utilisé du chlorure d'ammonium au lieu de l'EDTA 5 (Grasshoff., 1964).

**\*Réactifs et mode opératoire : voir annexe G.**

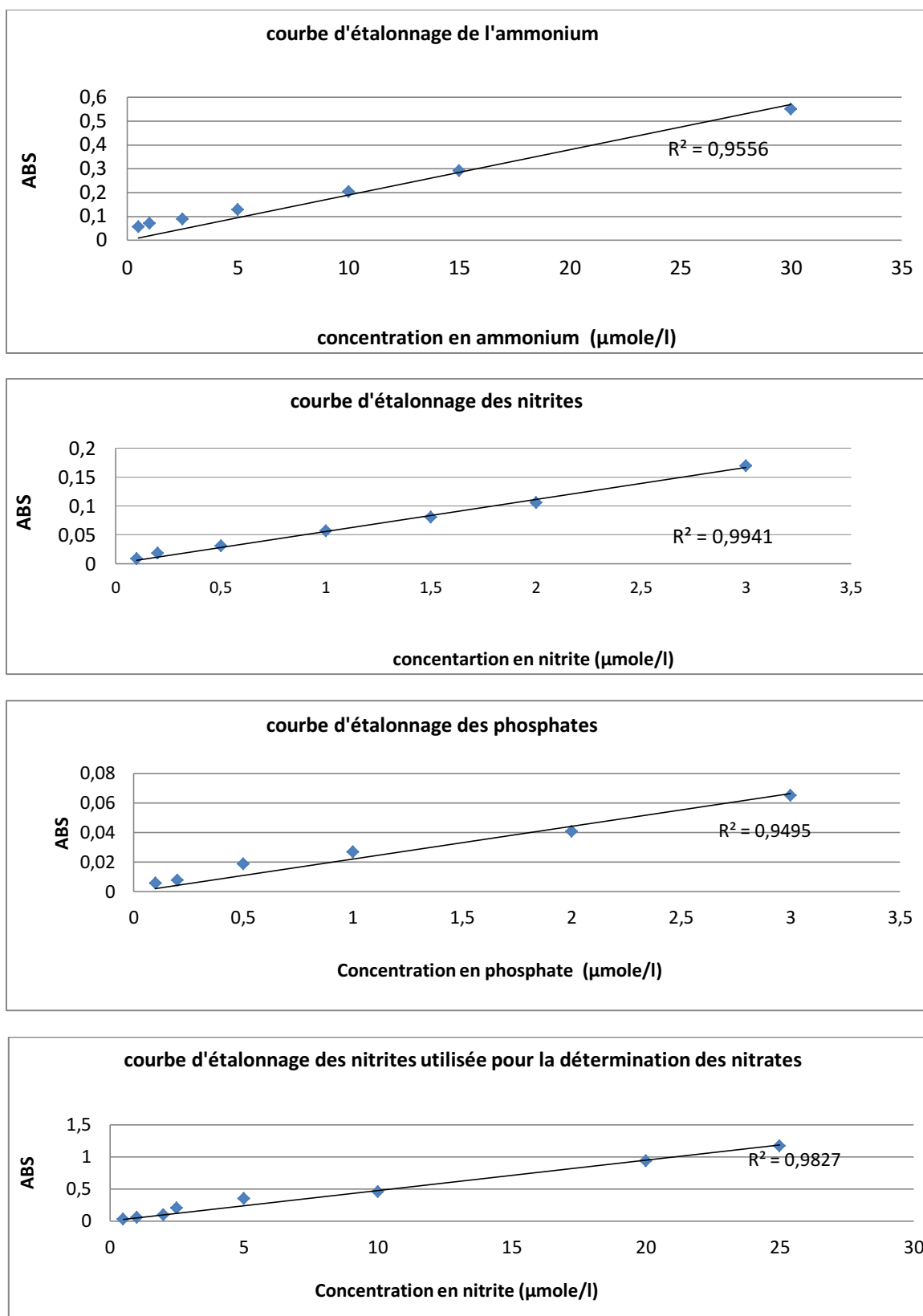


Figure n°11: courbes d'étalonnage des sels nutritifs

---

# ***CHAPITRE III***

## *Résultats et discussion*

---

### III- Résultats et discussion :

#### III-1- Paramètres physico-chimiques :

Les valeurs de la salinité permettent d'identifier les eaux usées des oueds de celles des eaux de mer ainsi que le mélange qu'elles subissent au niveau de leur contact (**tableau n°6**).

En général, les valeurs du pH les plus élevés sont celles relevées dans les eaux de mer et celles les plus basses correspondent aux eaux des oueds. Il convient de noter, faute de moyens, que les mesures ont été effectuées au laboratoire quelques heures après les prélèvements et de ce fait ces résultats doivent être pris avec précaution lors de l'interprétation.

#### III-2-Matière en suspension :

Les valeurs de la matière en suspension sont comprises entre 50 et 270mg/l (**tableau n°7 et figure n°12**). Les teneurs les plus élevées sont observées au niveau des stations « mer » dues à une forte turbulence en relation avec l'état très agité de la mer au moment des prélèvements.

Les valeurs les plus faibles sont constatées au niveau des oueds (Mazafran et El-Hamiz) en relation avec les caractéristiques différentes (écoulement et faible débit) par rapport à celles des autres oueds.

#### III-3- Matière organique et demande chimique en oxygène (DCO) :

Les taux de la MOP dans les MES varient entre ~ 15% et 40% (**tableau n°7 et figure n°13-14**). Les eaux des oueds à l'exception de l'oued El-Harrach où la valeur minimale est observée, sont plus chargées que les eaux de mer indiquant l'importance des apports domestiques en matière organique particulièrement au niveau de l'oued El-Hamiz. Mais dans ce dernier la valeur la plus basse DCO est observée alors que l'oued El-Harrach indique relativement une forte demande chimique en oxygène. Cette contradiction peut être due au fait que les eaux de l'oued El-Harrach serait plus riche en matière organique dissoute que l'oued El-Hamiz qui serait plus riche en matière organique particulaire.

Tableau n°6 : Valeurs des paramètres physicochimiques des différentes stations

Zone de prélèvement	stations	pH	Salinité (psu)
EL-HARRACH	1 (oued)	7.52	0.3
	2(mer)	7.69	35.4
EL-HAMIZ	1(oued)	7.41	0.5
	2(mer)	7.60	30.5
BENI-MESSOUS	1(oued)	7.66	0.6
	2(mer)	7.81	34
MAZAFRAN	1(oued)	7.74	2.6
	2(mer)	7.76	34.6

Tableau n°7 : Résultats obtenus : Matière en suspension (MES), matière organique particulaire dans la MES (MOP), demande chimique en oxygène (DCO) et sels nutritifs (ammonium, nitrate, nitrite et phosphate).

Zone de prélèvement	stations	MES (mg/l)	MOP (%)	DCO (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µmol/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µmol/l)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µmol/l)
ELHARRACH	EIH1	190	15.79	96	17.60	459.58	11.68	18.54
	EIH2	260	23.08	NA	0.9	1.79	0.6	0.9
ELHAMIZ	EIH <sub>z</sub> 1	50	40	67.2	18.60	249.53	62.71	46.19
	EIH <sub>z</sub> 2	200	25	NA	1.04	11.95	5.94	1.53
BENI MESSOUS	BM1	170	35.30	86.4	48.19	685.89	567.64	42.18
	BM2	260	30.77	NA	1.45	14.47	6.98	1.38
MAZAFRAN	MAZ1	60	33.33	105.6	21.76	505.21	32.51	52.50
	MAZ2	270	26	NA	0.9	4.63	2.78	0.34

(NA : Analyse Non adaptée pour l'eau de mer)

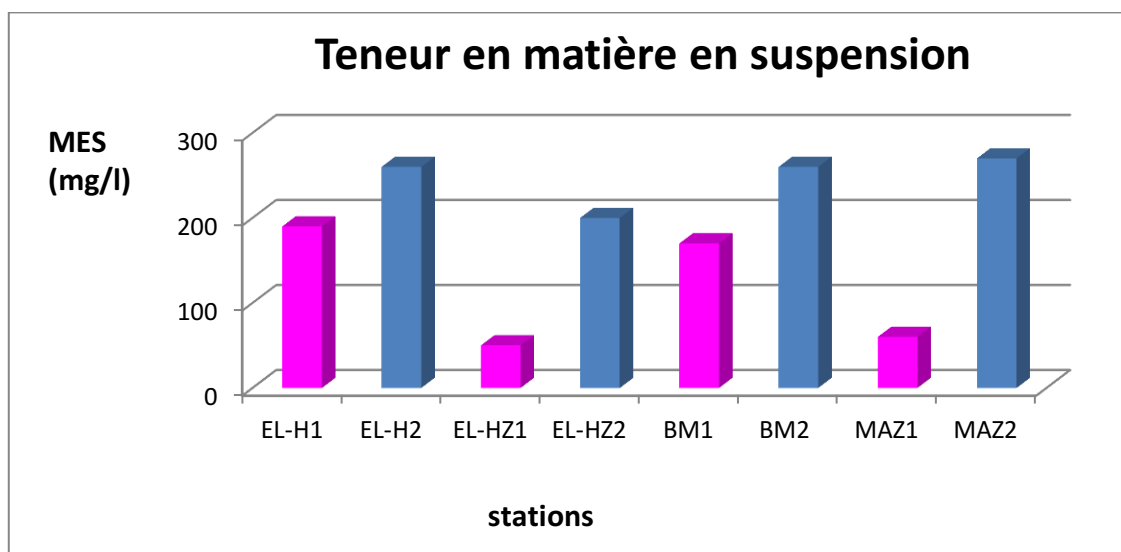


Figure n°12 : variation de la teneur en MES dans les différentes stations.

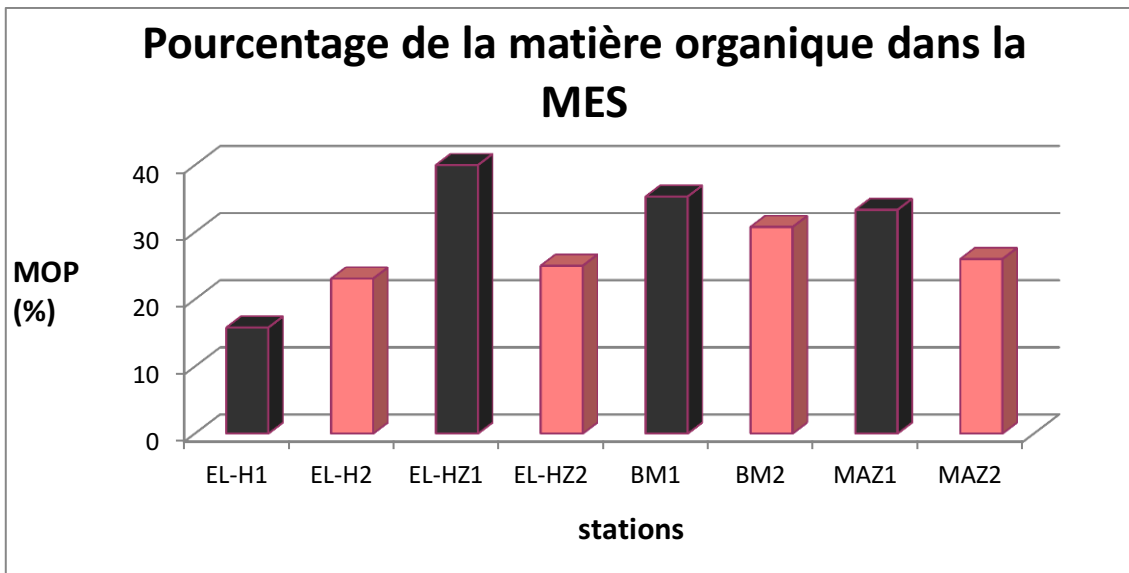


Figure n°13 : Taux de la MOP dans les MES des différentes stations.

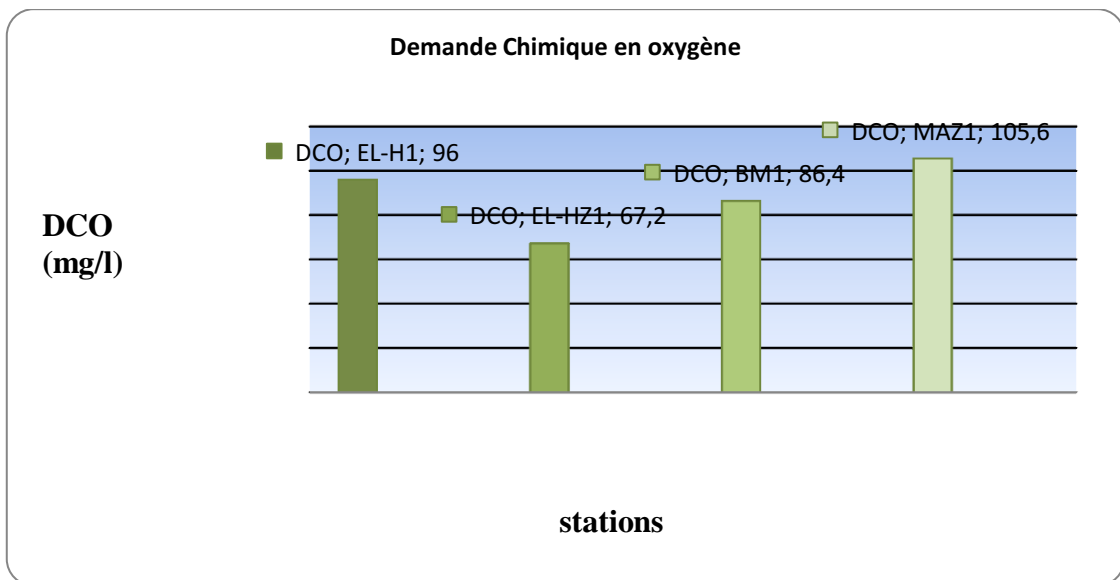


Figure n°14 : Variation de la demande chimique en oxygène dans les différentes stations.

### III-4-Les sels nutritifs :

#### III-4-1 Les sels azotés :

Les concentrations en ammonium sont très élevées dues aux apports importants d'eaux usées. Elles varient considérablement entre environ 249 $\mu\text{mol/l}$  et 685 $\mu\text{mol/l}$  dans les stations des oueds (**tableau n°7 et figure n°15**). Ces fortes concentrations particulièrement au niveau de l'oued Beni-Messous sont liées à l'oxydation de la matière organique dans les eaux usées des rejets urbains qui constituent la principale source d'ammonium.

Dans les eaux des stations « mer », les concentrations en ammonium diminuent considérablement particulièrement au niveau d'El-Harrach.

Ces teneurs se rapprochent de celles observées dans les études précédentes (**Bournissa et Marouf, 2008 ; Kaci et Nemmar, 2009 ; Mouloudj et Belarbi, 2010 ; Nouah et Touazi, 2011**), mais dépassent largement celles obtenues antérieurement (**Benarab et Ait Hatrit, 2006 ; Fahem et Azzi, 2007**).

Comme pour l'ammonium, les concentrations en nitrite et en nitrate dans les eaux de mer sont très faibles particulièrement au niveau d'EL-Harrach et demeurent largement inférieures à celles des oueds. Elles varient entre 0.9 et 52.5  $\mu\text{mol/l}$  pour les nitrites et entre 0.6 et 62.71 $\mu\text{mol/l}$  pour les nitrates, à l'exception celles des valeurs distinguées au niveau des eaux de l'oued Béni Messous dues probablement à l'oxydation d'importantes quantités d'ammonium donnant un enrichissement spectaculaire atteignant environ 567 $\mu\text{mol/l}$  (soit environ 35 mg/l) en nitrate (**Tableau n°7 et figure n° 16 et 17**).

Cette forte concentration a été également signalée au cours des études précédentes (**Bournissa et marouf, 2008; Kaci et Nemmar, 2009 ; Mouloudj et Belarbi, 2010 ; Nouah et Touazi, 2011**). Elle semble être liée vraisemblablement aux eaux usées provenant des rejets situés à l'amont de l'oued Beni-Messous. À ceci s'ajoute une forte oxydation de l'ammonium des eaux usées, en nitrite puis en nitrate (nitrification).

Les faibles teneurs observées au niveau des eaux de mer doivent être prises avec précaution en raison de l'utilisation du spectrophotomètre de faible détection et qui est conçu pour les échantillons aux concentrations importantes.

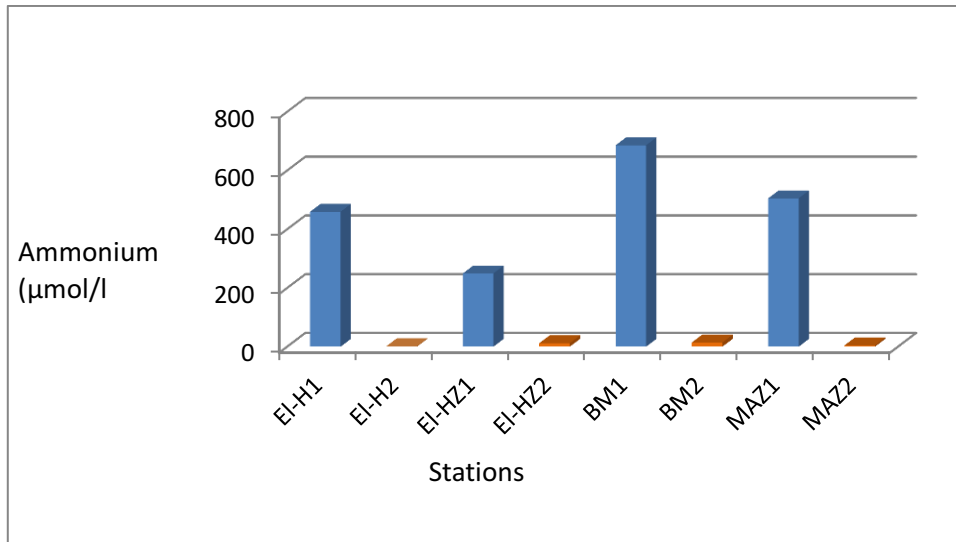


Figure n°15 : Variation de la concentration en ammonium dans les différentes stations.

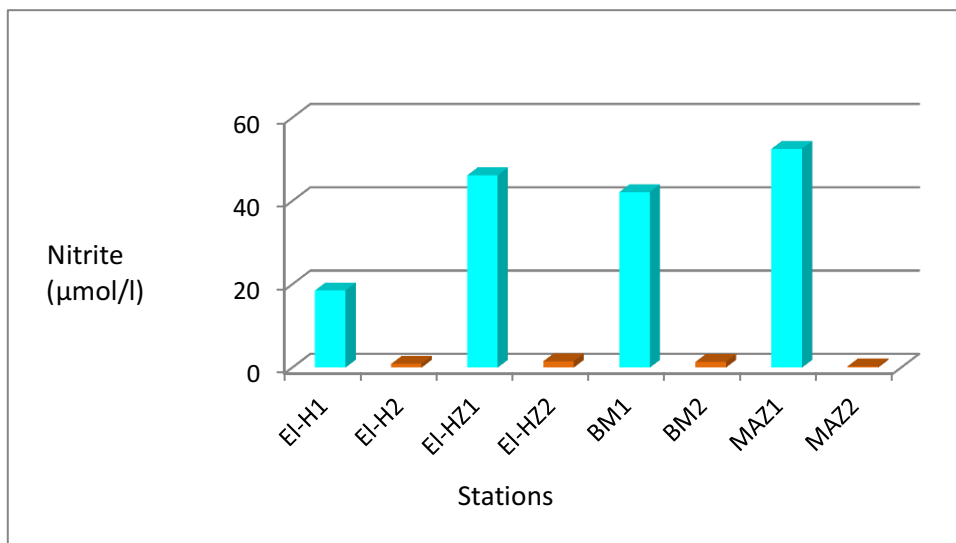


Figure n°16: Variation de la concentration en nitrites dans les différentes stations.

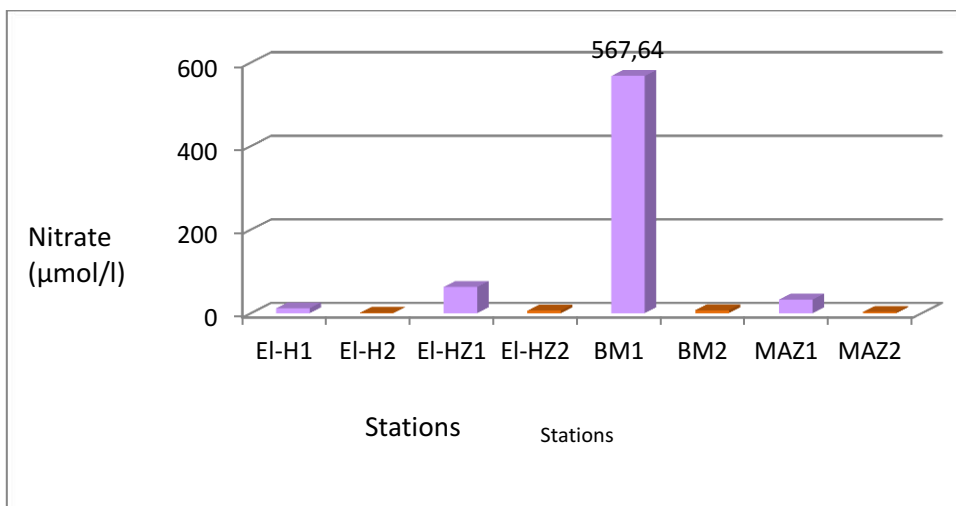


Figure n°17 : Variation de la concentration en nitrates dans les différentes stations.

### III-4-2-Les phosphates :

Les concentrations en phosphate dans les différentes stations varient entre 0.9 et 48 $\mu\text{mol/l}$  (Tableau n°7 et figure n°18).

La valeur maximale est observée au niveau de l'oued Beni Messous comme pour l'ammonium et nitrate traduisant ainsi l'importance des apports directs domestiques et agricoles en ces composés et l'intense oxydation de la matière organique. A ceci s'ajoute l'adsorption sur les particules argileuses qui constituent un site favorable aux phosphates et à l'ammonium.

Les teneurs en phosphate dans les oueds dépassent considérablement celles des eaux de mer mais restent inférieures à celles trouvées dans les études précédentes (Nouah et Touzi, 2011 ; Mouloudj et Belarbi ; Kaci et Nemmar, 2009). Cette diminution a été indiquée également dans les études antérieures dont les concentrations restent identiques à celles obtenues dans la présente étude (Belaidi et Aissaoui, 2005 ; Benarad et Ait Hatrit, 2006 ; Azzi A et Fahem Z, 2007 ; Bournissa et Marouf, 2008).

Comme pour l'ammonium, nitrite, nitrate, au niveau des stations « mer », les teneurs en phosphate sont très faibles (< 2 $\mu\text{mol/l}$ ) par rapport à celles observées dans les oueds et se rapprochent de celles trouvées habituellement près des embouchures (Rouibah et al., 2005 ; Bachouche et Abbou, 2004).

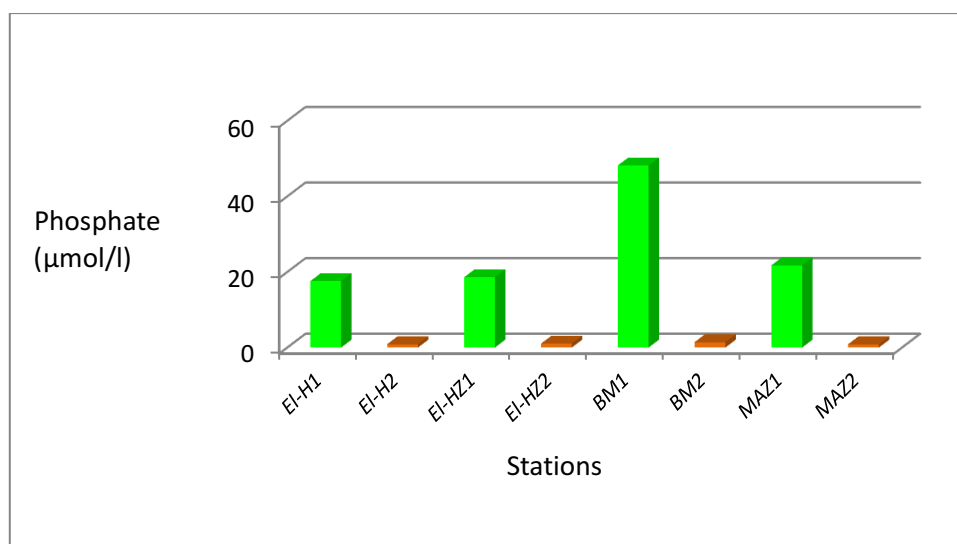


Figure n° 18 : Variation de la concentration en phosphates dans les différentes stations.

## **Conclusion :**

Le travail présenté dans ce rapport consiste d'une part, de maîtriser les techniques analytiques particulièrement l'analyse des sels nutritifs, des matières en suspension et organique ainsi que la matière organique totale évalué par la demande chimique en oxygène, et d'autre part d'apprécier la qualité des eaux dans les embouchures des oueds et de principaux rejets du littoral algérois.

Les résultats obtenus en matière organique dans les différentes stations (oued et mer), indiquent que leurs apports par les rejets urbains, agricoles et industriels sont considérables

Les données des paramètres chimiques (sels nutritifs et DCO) au niveau des oueds montrent un apport considérable en sels azotés particulièrement l'ammonium.

Parmi les oueds étudiés, les eaux de l'oued Beni-Messous enregistrent la concentration la plus spectaculaire en nitrate (~35mg/l) vraisemblablement liée à un apport direct en nitrate par les rejets et une importante oxydation de l'ammonium issu de la dégradation de matière organique des eaux domestiques. Cet enrichissement excessif signalé également dans les études précédentes, même si la concentration reste inférieure aux normes de pollution, est très inquiétant et doit être pris en considération dans le traitement au niveau de la station d'épuration.

Enfin, la comparaison avec d'autres études précédentes, met en exergue que les oueds du littoral algérois sont riches en sels nutritifs et chargés en matière organique ainsi qu'ils sont en pollution croissante par rapport aux études anciennes indiquant à un risque élevé pour l'environnement marin.

---

*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

---

## *Références bibliographiques*

**A, B, R, M, C., 1988.** Qualités des fleuves. Synthèse des connaissances. Agence du bassin de Rhone. Méditerranée corse. Ministère de l'environnement, 251P.

**Aminot A et Chaussepied M., 1983.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Edit Cnexo, Brest, 395P.

**Aminot A et Kerouel R., 2004.** Hydrologie des écosystèmes marins, paramètres et analyses. Paris. Edition Ifremer, 336P.

**Azzi A et Fahem Z, 2007.** Evaluation de la pollution par les sels nutritifs dans les principaux rejets du littoral algérois, 36P.

**Bachouche S. et Abbou M., 2004.** Mesure des paramètres physico-chimiques et analyse des sels nutritifs au niveau du littoral algérois. Alger. ISMAL. Mém. DEUA en science de la mer.

**Baudin F., Tribovillard N et Trichet J., 2007.** Géologie de la matière organique. Paris. Edition Vuibert, 263P.

**Belaidi T et Aissaoui A., 2005.** Analyse des paramètres physico-chimiques et les sels nutritifs au niveau des embouchures des oueds du littoral algérois. Alger. ISMAL. Mém. DEUA science de la mer.

**Bellan G et Perres J, M, 1994.** La pollution des mers, que sais-je? 3<sup>ème</sup> Edition, presse universitaire de France Vendome.PP ,126.

**Benarab A. et Ait Hatrit D., 2006.** Evaluation de la pollution chimique dans les principaux rejets du littoral algérois. Alger. ISMAL. Mém DEUA en sciences de la mer, 30P.

**Benschneider K et Robinson R.J, 1952.** A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. J. M. Mar. Res. 11, 87-96. In manuel des analyses chimiques en milieu marin. Edition Cnexo, Brest, 395P.

**Bontoux J., 1993.** Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson. Edition Technique et Documentation Lavoisier, 166p.

**Bombace G., 1995.** Les ressources de pêche de l'Adriatique : situations et perspectives, bulletin de l'institut océanographique. Monaco. In l'eutrophisation des eaux marines et continentales. Paris. Edition ellipses, 191p.

**Bournissa M et Marouf M., 2008.** Qualité des eaux des principaux rejets au niveau du littoral algérois. Alger. ISMAL. Mém. DEUA en sciences de la mer. 50P.

**CEE, 2003.**, un rapport intitulé par la commission européenne « Système de référence d'impact ».

**Copin, Monttegut G., 1996.** Chimie de l'eau de mer. Collection " Synthèses" Institut océanographique. Paris.

**Cossa et al, 1997.**, The distribution and cycling of mercury in the western mediterranean. Deep-sea. Res. II, n°44. P 21-740.

**Dekker A G., 1993.** Detection of optical water quality parameters for entrophic waters by high resolution remote sensing. Profs chrift vrije universiteitvamesterdam. 222p.

**Del Rocio Morales-Loo M., 1988.** Effets des hydrocarbures sur le phytoplancton marin, thèse en océanologie. Université d'Aix-Marseille. 352p

**Fattal P, 2008.** Pollution des cotes par les hydrocarbures. Edition presse universitaire de RENNES, 395P.

**Gaujous D., 1995.** La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire. Paris. Edition Lavoisier TEC & DOC, 220P.

**Glefe Bure., 1978.** Chimie des hydrocarbures. Paris. Technique. 09p.

**Grasshof K., 1964.** Untersuchunger uber die sauerstoff bestimmung im meerwasser kiler meeresforsch. In Hudrologie des écosystèmes marins, paramètres et analyses. Paris. Edition Ifremer, 336p.

**Ivanoff A., 1972.** Paramètres physico-chimiques des eaux de mer. Edition Librairie Vuibert. Tome I. 208P.

**Kaci L et Nemmar M., 2009.** Evaluation de la pollution des principaux rejets au niveau du littoral Algérois. Alger. ENSSMAL. Mém. DEUA en science de la mer, 37P.

**Koller E., 2004.** Traitement des pollutions industrielles (eau. Air. Déchets. Sols. Boues). Edition: Dunod, Paris, 424P.

**Koroleff F., 1969.** Direct determination of ammoniac in natural water as indophenols blue. In Hydrologie des écosystèmes Marins, paramètres et analyses. Paris. Edition Ifremer, 336P.

**Lacaze J C., 1980.** La pollution pétrolière en milieu marin. Edition Masson. Paris. 117p.

**Lacaze J. C., 1996.** Eutrophisation des eaux marines et continentales. Paris. Edition ellipses, 191P.

**Marchand M et Katin R., 1997.** Contaminants chimiques en milieux aquatiques OCEANIS n°4 Vol 23. 597-629p.

**Miquel G., 2001.** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique, 346p.

**Mouloudj M et Belarbi M., 2010.** Qualité des eaux au niveau des principaux oueds du littoral Algérois. Alger. ENSSMAL. Mém. DEUA en science de la mer, 40P.

**Murphy J., Riley JP. 1962.** A modified signal solution method for the determination of phosphate in natural water. Anal. Chim. In Hydrology des ecosystems Marins, parameters et analyses. Paris. Edition Ifremer, 336P.

**OMI/PNUE., 2002.** Système régional d'information. Partie D. Opérationnels et documents. Techniques. Fascicule. Guide pour la lutte contre la pollution marine occidentale en Méditerranée. Rempec

**Nouah S et Touazi N., 2011.** Pollution par les principaux rejets du littoral algérois. ENSSMAL. Mém. DEUA en sciences de la mer.

**Ramade F., 2000.** Dictionnaire enclopédique des pollutions. Edition Ediscience International. 690p

**Rodier J.P., 1984.** Analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux de mer. DUNOD.3<sup>ème</sup> édition, Dunod, 259P.

**Rodier J., 1997.** L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer) 8<sup>ème</sup>Edition Dunod, Paris.

**Rouibah M., Boulahdid M., Boudjellal B., Eddalia N. et Ounadi F., 2005.** Etude de la pollution du littoral algérois et du lac de Reghaia. Contrat ISMAL-APPL, 72P.

**SEILER. H. G, Sigel A, Sigel H., 1994.** Hand book on metals in clinical an analytical chemistry. Edit. Marcel Dekker. INC university of Basel. New York, 751P.

**Wood ED., Armstrong FAJ and Richards F A., 1967.** Determination of nitrite in sea water by cadmium copper reduction of nitrite. J. Mar. Biol. Assoc. U. K.

## **Liste des tableaux :**

**Tableau n°1 : Problèmes liés à l'eutrophisation des plans d'eaux (Lacaze, 1996).**

**Tableau n°2 : Différence entre les cycles de l'azote et du phosphate (Lacaze, 1996).**

**Tableau n°3 : Classification des hydrocarbures en fonction des propriétés générales qui déterminent leurs impacts écologiques (CEE, 2003).**

**Tableau n°4 : Effets à cours et à long terme d'une pollution par les hydrocarbures sur les organismes et les peuplements (Fattal, 2008).**

**Tableau n°5 : Origines des métaux traces dans le milieu marin.**

**Tableau n°6 : Valeurs des paramètres physicochimiques des différentes stations.**

**Tableau n°7 : Résultats obtenus : Matière en suspension (MES), matière organique particulaire dans la MES (MOP), demande chimique en oxygène (DCO) et sels nutritifs (ammonium, nitrate, nitrite et phosphate).**

## Liste des figures :

**Figure n°1 : Photo de l'oued Beni Messous.**

**Figure n°2 : Photo de l'oued Mazafran.**

**Figure n°3 : Photo de l'oued El Harrach.**

**Figure n°4 : Photo de l'oued El Hamiz.**

**Figure n°5 : Carte représentative des différentes stations étudiées.**

**Figure n°6 : Photo d'un pH mètre.**

**Figure n°7 : Photo d'un conductimètre.**

**Figure n°8 : Photo d'un filtre à membrane filtrante.**

**Figure n°9 : Photo d'un four à moufle.**

**Figure n°10 : Photo d'un spectrophotomètre UV/VIS (SHIMADZU) type MINI 1240.**

**Figure n°11 : Courbes d'étalonnage des sels nutritifs.**

**Figure n°12 : Variation de la teneur en MES dans les différentes stations.**

**Figure n°13 : Taux de la MOP dans les MES des différentes stations.**

**Figure n°14 : Variation de la demande chimique en oxygène dans les différentes stations.**

**Figure n°15 : Variation de la concentration en ammonium dans les différentes stations.**

**Figure n°16 : Variation de la concentration en nitrite dans les différentes stations.**

**Figure n°17 : Variation de la concentration en nitrate dans les différentes stations.**

**Figure n°18 : Variation de la concentration en phosphate dans les différentes stations.**

---

# *Annexes*

---

Annexe A :

**A-1 : Mode opératoire :**

**1<sup>ère</sup> étape : conditionnement et préparation des filtres :**

On a utilisé les filtres (Wattman type GF/F).

- Mettre les filtres dans des boîtes à filtre numérotées de façon indélébile.
- Peser chaque filtre à l'aide d'une balance (Kerne W220-3 NM) de précision de 0.01 g.
- Replacer chaque filtre dans leurs boîtes avec le couvercle pour éviter la poussière.

**2<sup>ème</sup> étape : filtration de l'eau :**

- Placer chaque dans le dispositif de filtration.
- Agiter le flacon pour homogénéiser l'échantillon puis verser l'eau sur le dispositif contenant les filtres progressivement.
- Remettre les filtres dans leurs boîtes.

**3<sup>ème</sup> étape : séchage et pesée des filtres :**

- Mettre les boîtes sans le couvercle dans l'étuve à 75°C pendant 24h.
- Peser les filtres un par un.
- Remettre chaque filtre dans sa boîte afin d'éviter la poussière.

Annexe B :

**B-1 : Mode opératoire :**

- Numéroté les creusés de façon indélébile.
- Peser les creusés vides à l'aide de la balance utilisée auparavant.
- Mettre les filtres contenant les MES dans les creusés.
- Mettre les creusés dans un four à moufle à une température de 600 °C pendant 2 heures.
- Laisser les creusés se refroidir et peser les filtres.

Annexe C :

**C-1 : Les réactifs utilisés pour la détermination de la demande chimique en oxygène.**

- Eau distillée fraîchement préparé.
- Sulfate de mercure cristallisé.

**Solution de sulfate d'argent :**

- Sulfate d'argent cristallisé : 6.6g.

- Acide sulfurique (d=1.84) : 1000ml

**Solution de sulfate de fer et d'ammonium :**

- Sulfate de fer et d'ammonium : 98g.
- Acide sulfurique (d=1.84) : 20 ml.
- Eau distillée : 1000ml.

**Solution de dichromate de potassium : 0.25N.**

- Dichromate de potassium (séchée à 110°C) : 12.2588g
- Eau distillée : 1000ml.

**Solution de ferroïne :**

- 1.10-phénanthroline : 1.485g.
- Sulfate de fer : 0.695g.
- Eau distillée : 100ml.

**Mode opératoire :**

- Introduire 10ml d'eau à analyser dans un ballon de 500ml.
- Ajouter 1g de sulfate de mercure cristallisé et 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent.
- Chauffer jusqu'à parfaite solution.
- Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0.25N, puis 70ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant 2 heures sous réfrigérant à reflux adapté un ballon. Laisser refroidir.
- Diluer à 350ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage violacé.
- Procéder aux mêmes opératoire sur 50ml d'eau distillée. (blanc des réactifs).

**Annexe D :**

**D-1 : Les réactifs utilisés pour le dosage des phosphates :**

**Solution d'heptamolybdate d'ammonium :**

- Dissoudre 7.5g de paramolybdate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}]$  dans 250ml d'eau distillée.

**Acide sulfurique 2.5mol/l :**

- Dans une bouteille de verre, ajouter petit à petit avec précaution, 70ml d'acide sulfurique (densité = 1.84) dans 450ml d'eau distillée et laisser refroidir.

### **Solution d'oxytartrate de potassium et d'antimoine :**

- Dissoudre 0.34g d'oxytartrate de potassium et d'antimoine (3),  $K(SbO)CH_4O_6$  dans 250ml d'eau distillée. Elle d'une concentration de 1.36 g/l.

### **D-2 : mélange réactif :**

Mélanger les réactifs ci-dessus dans les proportions suivantes :

- 100ml de solution de molybdate d'ammonium.
- 250ml d'acide sulfurique 2.5mol/l.
- 100ml de solution d'acide ascorbique.
- 50ml de solution d'oxytartrate de potassium et d'antimoine.

### **Solution étalon primaire de phosphate :**

- Dissoudre 0.680g dans 1l d'eau distillée et ajouter 1ml de chloroforme. 1ml de  $PO_4^{3-}$  contient  $5\mu\text{mol}$  de  $PO_4^{3-}$ . Donc la concentration de la solution est de 0.5 mol/l.

### **Solution étalon secondaire de phosphate :**

- diluer 100 fois la solution étalon primaire : 10ml complétés à 1000ml de l'eau distillée avec 1 ml de chloroforme.

### **D-3 : mode opératoire :**

On procéde comme suite :

- préparer le mélange réactif.
- Mesurer 50 ml d'échantillon.
- Ajouter 5ml du mélange réactif et homogénéiser.
- Atteindre 5 min et mesurer l'absorbance à 885nm.

### **D-4 : Etalonnage :**

- Introduire, dans des fioles jugées de 100 ml, 0.1-0.2-0.5-1-2-3ml de solution étalon secondaire et compléter à 100 ml avec l'eau distillée pour obtenir la gamme de concentration suivante : 0.1-0.2-0.5-1-2-3 $\mu\text{mol/l}$ .
- Retrancher des mesures d'absorbance la valeur obtenue avec l'eau distillée plus le blanc des réactifs et tracer la courbe d'étalonnage.

### **D-5 : Blanc de réactif :**

- Prendre 50 ml d'eau distillée et ajouter 5 ml de mélange réactif. Ce blanc n'est pas négligeable et doit être mesuré à chaque série d'analyse.

Annexe E :

**E-1 : Les réactifs utilisés pour le dosage de l'ammonium :**

**Réactif 1 : solution de phénol-nitoprussiate :**

- dissoudre 70g de phénol et 100mg de nitoprussiate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NC})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 250ml d'eau distillée.

**Réactif 2 : solution alcaline d'hypochlorite :**

- dissoudre 70g de citrate trisodique ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 5.5g de soude dans 200ml d'eau distillée.
- Ajouter 11ml de solution d'hypochlorite de sodium à 10 degrés chlorométriques.
- Compléter à 250ml.

**Solution étalon primaire d'ammonium :**

- Dissoudre 0.165g de sulfate d'ammonium dans 250ml d'eau distillée.

**Solution étalon secondaire d'ammonium :**

- Diluer 20 fois la solution étalon primaire. Ajouter 1ml de chloroforme , (12.5ml de la solution primaire compléter à 250 ml avec de l'eau distillée.

**E-2 : Mode opératoire :**

- Prendre 50ml d'échantillon dans un flacon.
- Ajouter 1.5ml du réactif 1 et agiter.
- Ajouter 1.5ml du réactif 2 et agiter.
- Les flacons sont conservés pendant une nuit et à l'abri de la lumière.
- Mesurer l'absorbance à 630nm.

**E-3 : étalonnage :**

- dans les fioles jaugées de 100ml, on introduit 0.05-0.1-0.25-0.5-1-1.5-3ml de la solution étalon et compléter à 100ml avec de l'eau distillée pour obtenir la gamme d'étalonnage : 0.5-1-2.5-5-10-15-30 $\mu\text{mol/l}$ .
- retrancher des mesures d'absorbance la valeur obtenue avec l'eau distillée et tracer la droite d'étalonnage.

Annexe F :

**F-1 : les réactifs utilisés pour le dosage des nitrites :**

**Réactifs 1 : solution de la sulfanilamide :**

## Annexe :

- diluer 50ml d'acide chlorhydrique concentré dans environ 300ml d'eau distillée.
- Dissoudre 50g de sulfanilamide dans cette solution et compléter à 500ml.

### **Réactif 2 : solution de N-naphtyl-éthylènediamide :**

- Dissoudre 0.5g de dichlorohydrate de N-(naphtyl)-éthylènediamine dans 500ml d'eau distillée.

### **Solution étalon primaire de nitrite :**

- dissoudre 0.345g de nitrate de sodium anhydre dans 11ml de l'eau distillée et ajouter 1ml de chloroforme. 1mol de  $\text{N-NO}_2^-$  contient  $5\mu\text{mol}$  de  $\text{N-NO}_2^-$ . Donc la concentration de la solution est de 0.5mol/l.

### **Solution étalon secondaire de nitrite :**

- diluer 50 fois la solution étalon primaire.

### **F-2 : mode opératoire :**

La température de l'échantillon doit être comprise entre 15 et 20 °C.

- Introduire 50ml de l'échantillon dans une éprouvette.
- Ajouter 1ml du réactif1 et mélanger, laisser à reposer 2 à 8min.
- Ajouter 1ml du réactif2 et mélanger.
- Attendre 10min et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de 543nm.

### **F-3 : étalonnage :**

- Introduire dans ces fioles jaugées de 100ml, 0.1-0.2-0.5-1-1.5-2-3ml de l'étalon secondaire et compléter à 100ml avec l'eau distillée afin d'obtenir une gamme d'étalonnage de concentration : 0.1-0.2-0.5-1-1.5-2-3 $\mu\text{mol/l}$ .
- Retrancher des mesures d'absorbance la valeur obtenue avec l'eau distillée et tracer la courbe d'étalonnage.

## Annexe G :

### **G-1 : les réactifs utilisés pour le dosage des nitrates :**

Mêmes réactifs 1,2 et la solution étalon primaire pour l'analyse des ions nitrite.

### **Solution étalon nitrate :**

- Dissoudre 0.506g de nitrate de potassium anhydre dans 11 d'eau distillée, et ajouter 1ml de chloroforme. 1mol de  $\text{NO}_3^-$ . donc la concentration de la solution est de 0.5mol/l.

### **Solution concentrée de chlorure d'ammonium :**

- Préparer une solution à 250g de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par litre dans l'eau distillée.

**Solution diluée de chlorure d'ammonium :**

- Diluer 40 fois la solution concentrée de chlorure d'ammonium.

**Solution de sulfate de cuivre :**

- Diluer 10g de sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

**G-2 : colonne réductrice :**

**G-2-1 : préparation de cadmium :**

- Laver 50g de grain à l'acide chlorhydrique 2mol/l puis rincer à l'eau distillée.
- Laver rapidement à l'acide nitrique 0.3mol/l puis rincer à l'eau distillée.
- Laver à nouveau par l'acide chlorhydrique pour chasser les ions nitrates et rincer abondamment à l'eau distillée.
- Traiter alors le cadmium par 100 à 500ml de solution du sulfate de cuivre : dans un Erlenmeyer agiter le cadmium avec cette solution et laisser en contact pendant plusieurs minutes, la solution se décolore.
- Laver abondamment à l'eau distillée, par débordement de l'Erlenmeyer pour ne jamais mettre en contact le cadmium traité l'air, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fines particules en suspension.

**G-2-2 : remplissage et traitement de la colonne :**

- Remplir la colonne avec le cadmium et laver abondamment avec la solution diluée de chlorure d'ammonium.
- Laisser la colonne en milieu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  diluée pendant 48h.

**G-3 : mode opératoire :**

**Analyse de la concentration totale nitrite+nitrate :**

- Prendre 50ml d'échantillon, ajouter 1ml de solution concentrée de chlorure d'ammonium et mélanger correctement.
- Verser environ 5ml de cette solution dans la colonne et laisser écouler.
- Verser alors le reste de l'échantillon.
- Rejeter les 15ml première.
- Rincer une éprouvette graduée de 50ml avec quelques millilitres de la solution sortant de la colonne et recueillir 12.5ml de l'effluent.
- Ajouter aussitôt 0.25ml du réactif1 et mélanger.
- Laisser reposer 1 à 8min.
- Ajouter 0.25ml du réactif2 et mélanger.

- Attendre 10min et mesurer l'absorbance à 543nm.

**Analyse des ions nitrates :**

- Prendre 50ml d'échantillon, ajouter 1ml de solution concentrée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et mélanger et poursuivre le dosage comme du 50ml d'effluent de la colonne.

**G-4 : étalonnage :**

Du fait que les ions nitrate sont réduits en nitrite par passage sur la colonne, l'étalonnage est effectué avec des solutions de nitrite.

- Introduire dans des fioles jaugées de 100ml : 0.025-0.5-0.1-0.15-0.2-0.25-0.35 ml de la solution étalon de nitrite et compléter à 100ml avec de l'eau distillée pour obtenir la gamme d'étalonnage de concentration : 2.5-5-10-15-20-25-35 $\mu\text{mol/l}$ .
- Prendre 50ml de chacune de ces solutions, ajouter 1ml de solution concentrée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et mélanger. Poursuivre l'analyse comme pour l'analyse normale.
- Retrancher des mesures la valeur de l'absorbance obtenue avec l'eau distillée et tracer la courbe d'étalonnage.