

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou
Faculté Des Sciences Biologiques Et Des Sciences Agronomiques

Département De Biologie Végétale
Et Animale



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Magister En Biologie
Spécialité : Ecologie végétale appliquée et gestion de
l'environnement

Thème

***Evaluation du niveau de contamination des
eaux de barrage hammam Grouz de la
région de Oued Athmania (wilaya de Mila)
par les activités agricoles.***

Présenté par : Mr AISSAOUI Azzeddine.

Sous la direction de : Pr SADOUDI-ALI AHMED D.

Devant le jury :

***Président.....: Mr MEDDOUR Rachid, Maître de conférences (A) à l'UMMTO.**

***Rapporteuse.....: Mme SADOUDI-ALI AHMED Djamilia, Professeur à l'UMMTO.**

***Examineurs.....: Mr YAHY Hamid, Professeur à l'UMMTO.**

Mr MOUSSAOUI Ramdane, Maître de conférences (A) à l'UMMTO.

Melle LARDJANE Nadia, Maître de conférences (B) à l'UMMTO.

Promotion 2012/2013.

Remerciements

Avant tout, je remercie le bon Dieu tout puissant qui m'a donné la force et de m'avoir permis d'arriver à ce stade-là.

Ma première pensée va tout naturellement à mon encadreur le professeur « SADOUDI –ALI AHMED D » qui suit fidèlement mon travail. Je tiens à la remercier pour son encadrement, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa disponibilité quotidienne.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail. Je voudrais remercier le Docteur MEDDOUR Rachid qui m'a honoré d'avoir accepté de présider le jury. Je remercie également le Professeur YAHY Hamid, le Docteur MOUSSAOUI Ramdane et Le Docteur LARDJANE Nadia qui sont d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur LAHOUEL Mesbah qui a apporté une aide efficace et une part active à l'élaboration de cette étude.

La majeure partie des résultats d'analyses est le fruit de la grande maîtrise de l'ingénieur de la CPG, je pense particulièrement à RACHID.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les enseignants du département de Biologie Animale et Végétale d'UMMTO.

Pour la préparation de ce travail les membres de l'organisme gestionnaire de l'ANB de Hammam Grouz, ont apporté une aide efficace. Qu'ils daignent trouver ici mes vifs remerciements et l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens particulièrement à remercier les membres de laboratoire de Biologie de l'université de Jijel et les membres de laboratoire de L'ANRH de Constantine surtout Mme SOLTANE.

Très nombreux des gens qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce travail. Tout en m'excusant auprès de ceux de ne pas les citer, je leur exprime ma vive reconnaissance.



Mr Aissaoui. A

RESUME

Dans ce travail nous avons mené une étude physico-chimique qui permet d'évaluer l'impact des activités agricoles de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila) sur la qualité des eaux du barrage Hammam Grouz. Trois campagnes de prélèvement ont été effectuées correspondant à trois saisons (Novembre 2012, Janvier 2013 et Avril 2013) au niveau de huit stations. Un total de 24 échantillons a été analysé. Les échantillons prélevés ont fait l'objet d'une mesure *in situ* des variables physico-chimiques (température, pH, conductivité électrique, et l'oxygène dissous) et d'analyses au laboratoire (DBO5, DCO, PO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , et extraction et dosage des résidus pesticides).

Les teneurs des différents polluants organiques et inorganiques varient d'une station à une autre. Généralement, ils diminuent de l'embouchure vers le milieu et de l'amont vers aval, en fonction de la charge polluante contenue dans les eaux de lessivage des terres agricoles, dans l'eau effluente de la zone Laaouassa qui contient plusieurs fermes d'élevage, surtout les teneurs des orthophosphates, des nitrites qui dépassent largement les normes.

D'un point de vu temporelle la contamination des eaux du barrage Hammam Grouz est variée en fonction des conditions climatiques, généralement faibles durant la période hivernale et élevées selon les périodes d'été.

Les résultats obtenus montrent que les eaux du barrage Hammam Grouz sont assez contaminées avec une certaine hétérogénéité dans leur composition. Il est certain que le barrage subit l'influence d'une pollution d'origine agricole et des rejets des habitants voisins.

ABSTRACT

In this work we undertook a physicochemical study which makes it possible to evaluate the impact of the agricultural activities of the area of Oued Athmania (wilaya of Mila) on the quality of water of the Hammam Grouz Dam. Three partners of taking away were carried out corresponding to three seasons (November 2012, January 2013 and April 2013) on the level of eight stations. A total of 24 samples were analyzed. The taken samples were the subject of *an in situ measurement* of the physicochemical variables (temperature, pH, electric conductivity, and dissolved oxygen) and analyses at laboratory (DBO5, DCO, PO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , and extraction and proportioning of the residues pesticides).

The contents of the various organic and inorganic pollutants vary from a station with another. Generally, they decrease by the mouth about the middle and the upstream towards downstream, according to the polluting load contained in water of scrubbing of the arable lands, in the effluent water of the Laaouassa zone which contains several farms of breeding, especially the contents of orthophosphates, of the nitrites which largely exceed the standards.

From a point of considering temporal the contamination of water of the Hammam Grouz Dam is varied according to the climatic conditions, generally weak during the period winter and raised according to periods' of low water level.

The results obtained show that water of the Hammam Grouz Dam is contaminated enough with certain heterogeneity in their composition. It is certain that the stopping is subject to the influence of an agricultural pollution of origin and rejections of the inhabitants neighbors.

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

1- Abréviations scientifiques

Mt/an : million de tonne par an ;

Cd: cadmium;

Hg: mercure;

Pb: plomb;

Cr: chrome;

DDT : Dichloro- Diphénil- Trichloréthane ;

Tm : température minimale ;

TM : température maximale ;

CPG-SM : chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse ;

DBO₅ : demande biologique en oxygène pendant cinq jours ;

ppm : partie par million

EDTA : Ethylène diamine tétracétique

C E : conductivité électrique.

2- Abréviations spécial pour mémoire

HEA : Henkel ENAD Algérie.

OMS : organisation mondiale de la santé ;

O.N.M : office nationale de la météorologie ;

ANRH : agence nationale des ressources hydrauliques ;

ha : hectare ;

St: Station.

*Liste
des tableaux*

Liste des tableaux

Tableau 1 : Régime saisonnier pour la région d'étude des moyennes de précipitations (Période 2000 à 2012).....	34
Tableau 2 : Corrections des températures mensuelles de la région d'étude (Période 2000 à 2012).....	35
Tableau 03 : Variabilité spatiotemporelle de la température (°C) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.....	46
Tableau 04 : Variabilité spatiotemporelle de pH des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.....	48
Tableau 05 : Variabilité spatiotemporelle de la Conductivité électrique ($\mu\text{s} / \text{cm}$) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	49
Tableau 06 : Variabilité spatiotemporelle de l'Oxygène dissous des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	50
Tableau 07 : Variabilité spatiotemporelle de la DBO_5 des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.....	51
Tableau 08 : Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	52
Tableau 09 : Variabilité spatiotemporelle de Nitrates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	54
Tableau 10 : Variabilité spatiotemporelle des Nitrites (mg / l) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	55
Tableau 11 : Variabilité spatiotemporelle d'Orthophosphates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	56

Liste des figures

Liste des figures

Figure 01. Structure générale de deux groupes de pesticides chlorés.....	14
Figure 02. Structures chimiques de 16 pesticides organochlorés.....	15
Figure 03. Structure des 22 pesticides organophosphorés.....	17
Figure 04. Structures des deux carbamates.....	19
Figure 05. Structure générale du groupe des pyréthriinoïdes.....	19
Figure 06. Structures des trois pyrimidines.....	20
Figure 07. Structure des deux azoles.....	21
Figure 08. Structure des triazoles.....	22
Figure 09 : Devenir des pesticides dans l'environnement.....	23
Figure 10 : Ecoulement de l'eau.....	26
Figure 11 : Transfert des pesticides vers les eaux souterraines.....	26
Figure 12: La région d'étude vue à travers un Modèle Numérique du Terrain.....	30
Figure 13 : Plan de situation du barrage de Hammam Grouz.....	31
Figure14: Carte simplifiée des zones bioclimatiques de l'Est algérien.....	32
Figure 15: Répartition mensuelle des moyennes de précipitations (mm) de la région d'étude (Période 2000 à 2012).....	33
Figure 16 : Diagramme ombrothermique de la région d'étude (Période 2000 à 2012).....	36
Figure 17 : Occupation du sol de la région d'étude.....	38
Figure 18 : Plan d'échantillonnage.....	40
Figure 19 : Variabilité spatio-temporelle de la température(°C) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.....	47

Figure 20 : Variabilité spatio-temporelle du pH des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	48
Figure 21 : Variabilité spatio-temporelle de la Conductivité électrique ($\mu\text{s} / \text{cm}$) des eaux de barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.....	49
Figure 22 : Variabilité spatiotemporelle de l'Oxygène dissous des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	50
Figure 23 : Variabilité spatiotemporelle de la DBO_5 des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	51
Figure 24 : Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux de barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	53
Figure 25 : Variabilité spatio-temporelle de Nitrates des eaux de barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	54
Figure 26 : Variabilité spatiotemporelle de Nitrites des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	55
Figure 27 : Variabilité spatiotemporelle des orthophosphates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement	56
Figure 28: Profil chromatographique de la 2 ^{ème} station (première campagne d'échantillonnage).....	58
Figure 29: Profil chromatographique de la 8 ^{ème} station (deuxième campagne d'échantillonnage).....	58
Figure 30: Profil chromatographique de 7 ^{ème} station (deuxième campagne d'échantillonnage).....	59
Figure 31: Profil chromatographique de 1 ^{ère} station (troisième campagne d'échantillonnage).....	59
Figure 32: Profil chromatographique de 1 ^{ère} station (première campagne d'échantillonnage).....	60
Figure 33: Profil chromatographique de la 4 ^{ème} station(deuxième campagne d'échantillonnage).....	60

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR L'EAU

I. l'eau.....	4
I.1. L'usage de l'eau.....	4
I.2. Les ressources en eau.....	5
I.3. Les types d'eaux douces.....	5
I.3.1. Les eaux souterraines.....	5
I.3.2. Les eaux de surface.....	5

II. GENERALITES SUR LA POLLUTION

II. La pollution.....	6
II.1. Les origines de la pollution	6
II.2. Les causes principales de la pollution d'origine agricole.....	7
II.2.1. Les principaux contaminants.....	7
II.2.1.1. Les fertilisants.....	7
II.2.1.2. les plastiques et déchets agricoles.....	8
II.2.1.3. Les pesticides.....	9
II.3. Les effets et les conséquences de la pollution agricole.....	9
II.3.1. Effets des fertilisants.....	9
II.3.2. Les effets des plastiques et des déchets agricoles.....	10
II.3.3. Effets de la mécanisation.....	11

II.3.4. Effets des pesticides.....	11
------------------------------------	----

III-GENERALITES SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

III. les produits phytosanitaires.....	12
--	----

III.1. Les pesticides.....	12
----------------------------	----

III.1.1. Classification.....	13
------------------------------	----

III.1.1.1. Selon la cible visée.....	13
--------------------------------------	----

III.1.1.2. Selon leurs particularités chimiques.....	14
--	----

III.2. Le comportement et transfert des pesticides dans l'environnement.....	22
--	----

III.2.1. Processus de rétention.....	23
--------------------------------------	----

III.2.2. La dégradation des pesticides.....	23
---	----

III.2.2.1. La dégradation abiotique.....	23
--	----

III.2.2.2. La dégradation biotique.....	24
---	----

III.2.3. Transfert vers d'autres systèmes.....	25
--	----

III.2.3.1. Transfert vers l'atmosphère (volatilisation).....	25
--	----

III.2.3.2. Transfert vers les milieux aqueux.....	25
---	----

III.3. Effet toxique des pesticides.....	27
--	----

III.3.1. Effet sur la santé humaine.....	27
--	----

III.3.1.1. Cancérogenèse.....	27
-------------------------------	----

III.3.1.2. Effet sur la reproduction.....	27
---	----

III.3.1.3. Perturbation du système endocrinien.....	27
---	----

III.3.1.4. Effets sur le système immunitaire.....	28
---	----

III.3.1.5. Effets neurologiques.....	28
--------------------------------------	----

III.3.2. Impact environnemental : écotoxicologie.....	28
---	----

III.3.2.1. Effets nocifs sur la microflore du sol.....	28
III.3.2.2. Effets nocifs sur les mammifères.....	28
III.3.2.3. Effets nocifs sur la faune aquatique.....	29
III.4. Cadre législatif et réglementaire.....	29

MATERIEL ET METHODES

I- Présentation de la zone d'étude.....	30
I-1- présentation géographique.....	30
I-2- Climatologie.....	31
I-2-1- Les précipitations.....	32
I-2-2- Les températures.....	34
I-2-3- synthèse climatique.....	35
I-2-4- Le diagramme ombrothermique.....	36
I-2-5- les vents.....	36
I-3- L'activité socioéconomique.....	37
I-4- Les activités agricoles.....	37
I-5- La couverture végétale.....	37
I-6- Aperçu géologique et pédologique.....	38
I-7- les sources de pollution.....	38
II- Prélèvement de l'eau.....	40
II-1- Plan d'échantillonnage.....	40
II-2- Matériels et techniques de prélèvement.....	41
II-3- Flaconnage.....	41
II-4- Conditionnement et transports des échantillons.....	41

III- Caractérisation physico-chimique.....	42
III-1- Mesure in situ.....	42
III-2- Analyse au laboratoire.....	42
III-2-1- Demande biologique en oxygène(DBO_5).....	42
III-2-2- Demande chimique en oxygène(DCO).....	42
III-2-3- les Nitrates.....	42
III-2-4- les Nitrites	43
III-2-5- les Orthophosphates.....	43
III-2-6- Extraction et analyse des pesticides.....	43
IV- l'analyse des données statistiques.....	44

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

I-Résultats d'analyse physico-chimiques des eaux.....	46
I-1 La température.....	46
I-2 Le pH.....	47
I-3 La conductivité électrique.....	48
I-4 L'oxygène dissous.....	50
I-5 La demande biologique en oxygène(DBO_5).....	51
I-6 Demande chimique en oxygène(DCO).....	52
I-7 les Nitrates.....	53
I-8 les Nitrites.....	54
I-9 les Orthophosphates.....	55
II- Résultats de la recherche des résidus de pesticides dans les eaux.....	57

DISCUSSIONS

I- Les analyses physico-chimiques.....	62
I-1 La température.....	62
I-2 Le pH.....	63
I-3 La conductivité électrique.....	63
I-4 L'oxygène dissous.....	64
I-5 La demande biologique en oxygène(DBO ₅).....	65
I-6 Demande chimique en oxygène(DCO).....	66
I-7 les Nitrates.....	66
I-8 les Nitrites.....	67
I-9 les Orthophosphates.....	67
II Les pesticides.....	69
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	71
ANNEXE01.....	i
ANNEXE02.....	xvi
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	xxviii

Introduction

Introduction

Une eau saine est nécessaire à la vie, à l'hygiène et à la prévention des maladies d'origine hydrique. Elle constitue aussi le patrimoine d'une nation. L'eau est une préoccupation constante de toutes les époques et de tous les lieux. Jadis on s'interrogeait sur la pureté microbiologique des eaux, de nos jours on s'inquiète non seulement de sa qualité microbiologique mais aussi de ses caractéristiques physico-chimiques. Au cours des dernières décennies, les problèmes relatifs à la protection et à l'utilisation des ressources en eau se sont accentués dans le monde. Les problèmes d'eau affectent aussi bien les pays en voie de développement, aux ressources économiques limitées, que les pays développés. [1].

L'année 1992, étape historique importante, plus de 110 états se sont réunis, et ont adopté au sommet de Rio de Janeiro le principe d'une stratégie mondiale de développement durable. La recherche d'un meilleur équilibre entre la croissance économique et la préservation de l'environnement est un défi lancé à la planète entière. Dix ans après ce sommet de la terre, le troisième sommet à Johannesburg en 2002, marqua une étape décisive dans l'acceptation de la protection et de la gestion des ressources naturelles comme base de développement économique et social. L'accès à l'eau est considéré comme une partie intégrale de l'éradication de la pauvreté, en revanche le manque d'accès à l'eau propre et à l'assainissement est généralement considéré comme une violation des droits de l'homme et un affront à la dignité humaine. [2].

En Algérie, l'évaluation des ressources en eau potable a mis en évidence une situation tendue en matière de ressources en eau, en particulier en période estivale, avec des besoins en eau plus importants et des ressources à l'étiage. Cette évaluation a suscité une mobilisation importante de tout le pays sur le thème de l'eau, tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif.

Les études menées par l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) en 2012 montrent que la pluviométrie a régressé de près de 20% en Algérie au cours des dernières décennies par rapport aux décennies précédentes (1940-1970) et les ressources renouvelables en eau sont constituées d'eau de ruissellement pour 16 milliards de m³ et de 2 milliards de m³ d'eau souterraine. La capacité de stockage est de 4.5 milliards de m³ d'eau dans 98 barrages qui devaient être portée à 7.3 milliards de m³ lorsque les barrages en cours de réalisation (11) seront mis en retenue l'eau. Ce potentiel déjà faible, est aggravé par un grand nombre de problèmes. D'une part, l'envasement qui atteint les barrages et les retenues collinaires est de

plus de 60%, enfin 600 millions de m³ d'eau, soit l'équivalent de 10 barrages sont inutilisables par la pollution urbaine, industrielle et agricole. [3].

Ainsi, notre étude sur l'eau du barrage de Hammam Grouz, coïncide avec la période de la nouvelle politique de l'eau. Elle accorde un intérêt prioritaire tant à la valorisation des réserves hydrauliques qu'à sa qualité ainsi qu'à la protection de cette ressource et la protection de la santé publique.

Notre objectif s'inscrit parmi les tâches d'actualité. En effet, à la construction du barrage de Hammam Grouz, paradoxalement à sa bienfaisance en termes d'alimentation en eau, il n'existe aucune synthèse des impacts sur l'ensemble du bassin versant. Dans le présent travail, nous avons choisi de nous intéresser à un seul paramètre parmi tant d'autres, qui paraît à notre avis important, il s'agit de «l'évaluation de l'impact de la pollution agricoles sur les eaux de ce barrage».

Ce fléau qui affecte déjà bien longtemps la plupart de nos cours d'eaux commence à atteindre des proportions inquiétantes. Avec des potentialités en eau déjà faibles, les conséquences à court terme risquent d'être inquiétantes du fait de cette pollution. Situé au cœur du tell oriental algérien, le bassin de Hammam Grouz est assez peuplé. D'une culture de riveraineté qui a cédé la place à la collectivité, aussi d'une polyculture de subsistance qui a cédé la place à une agriculture moderne, les usages évoluent dans le temps et dans l'espace, et les impacts sur la qualité des cours d'eaux liés aux rejets domestiques des habitations voisines et à l'emploi des engrais et des pesticides sont devenues importants.

La pollution causée par les activités agricoles et l'usage des produits phytosanitaires représente un cas typique de pollution multiple et généralisée du compartiment aquatique. Depuis plusieurs décennies, les systèmes agricoles sont fondés sur le recours aux pesticides de synthèse comme seul moyen permettant d'assurer une protection rapide et efficace des cultures contre la flore adventice, les champignons, les insectes et les autres ennemies des cultures. [4].

Toutefois, si le rôle des pesticides est d'abord apparu essentiel, leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. En effet, ces substances qui ont une action rapide, peuvent, en parallèle, avoir une rémanence tenace. De plus, la toxicité liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas aux seules espèces que l'on souhaite éliminer, elle s'exerce en outre sur de nombreux organismes non cibles et plus particulièrement l'homme.

De nos jours, des cas de pollution des ressources en eau par les résidus de pesticides, sont, en effet, signalés quotidiennement dans le monde, alors que la grande partie passe sous silence à cause du manque de diagnostic réel de la cause. Les pesticides constituent, de ce fait, un sujet de préoccupation majeur et le problème de résidus qui leur est lié reste d'actualité. [5].

Notre travail consiste à mettre en place un dosage spécifique permettant de déceler toute trace de ces produits dans les eaux analysées. Il est structuré en deux parties interdépendantes :

* La première est une synthèse bibliographique consacrée à la pollution de l'eau, les causes principales de la pollution d'origine agricole, ses effets et ses conséquences ainsi que le cadre législatif et la réglementation.

* La seconde est pratique et subdivisée en trois chapitres : le premier rassemblant la caractérisation de la zone d'étude : situation géographique, géologie, climatologie, et flore, etc. Le second rassemblant le mode opératoire et les techniques utilisées pour l'établissement de ce mémoire et le troisième qui, sous forme de tableaux et d'histogrammes, illustre les résultats obtenus. Il est suivi d'une discussion et d'une conclusion générale.

Synthèse bibliographique

I. Généralités sur l'eau

Nom féminin du latin *aqua*, l'eau est un corps incolore, inodore, insipide, liquide à la température ordinaire et composé d'hydrogène et d'oxygène (H_2O). L'eau était considérée par les anciens comme l'un des quatre éléments de base avec le feu, l'air et la terre. Elle constitue un élément indispensable à la vie. Elle est le substrat fondamental des activités biologiques et le constituant le plus important des êtres vivants (70 % de leurs poids en moyenne).

L'eau se rencontre dans l'écosphère sous trois états ; solide, liquide, et gazeux dépendant des conditions particulières de température et de pression. L'eau a des propriétés physico-chimiques assez particulières par rapport aux autres liquides car elle est un excellent solvant, elle solubilise de nombreux gaz, corps minéraux et organiques, ionise les électrolytes et disperse les colloïdes électrochargés [6].

I.1. L'usage de l'eau

I.1.1. L'usage domestique

Les eaux de consommation publique sont utilisées à différentes fins. Un habitant consomme 230 l par jour, n'en utilise que seulement 1 % pour la boisson et 6 % pour la préparation de la nourriture, les 93 % restant sont consacrés aux bains-douches (39 %), aux sanitaires (20 %), au lavage de la linge (12 %), de la vaisselle (10 %), à des usages domestiques divers (6 %) et au lavage des voitures et arrosage du jardin (6 %) [7].

I.1.2. Les besoins agricoles

L'agriculture est une grande consommatrice de l'eau pour l'irrigation et l'élevage. L'irrigation nécessite des volumes considérables. Un hectare de maïs consomme 20000 m³ d'eau pendant sa période végétative, et un hectare de riz 40000 m³ en moyenne [8].

I.1.3. Les besoins industriels

L'industrie est consommatrice de l'eau. Elle a de multiples fonctions, par exemple celle de fluides de refroidissement et de substance primaire (dans le domaine de la production) ou de solvant et de milieu réactionnel (dans l'industrie chimique par exemple) [9].

I.2. Les ressources en eau

L'eau recouvre 72 % de la surface terrestre et représente une réserve totale de 1350 milliard de km³ dans la biosphère. Cependant l'eau se trouve en constant recyclage. L'eau douce ne représente que 2,5 % du stock total d'eau sur la planète (les 97,5 % restant étant salés) : or 2/3 de l'eau douce planétaire est concentrée dans les glaciers et la couverture neigeuse et 1/3 dans les nappes souterraines difficiles d'accès. Il ne reste que 0,3 % de l'eau douce (soit 0,007 % de la totalité de l'eau de la planète) dans les rivières, les ruisseaux, les réservoirs et les lacs. Seule cette infime partie est aisément disponible et se renouvelle relativement rapidement : 16 jours en moyenne pour une rivière, 17 ans pour un lac [10].

I.3. Les types d'eaux douces

Il existe deux types d'eaux douces qui sont les eaux souterraines et les eaux de surface

I.3.1. Les eaux souterraines

Ce sont les eaux des nappes phréatiques qui correspondent à 22 % des réserves d'eaux douces, soit environ 1000 milliard de m³. Leur origine est représentée par l'accumulation des infiltrations dans le sol qui varient en fonction de la porosité et de la structure géologique du sol. Les eaux souterraines sont habituellement à l'abri des sources de pollution, elles sont donc d'excellente qualité physico-chimique et microbiologique par rapport aux eaux de surface [11].

I.3.2. Les eaux de surface

Les eaux de surface se répartissent en eaux véhiculées par les cours d'eau, ou contenues dans les lacs, ou maintenues derrière les barrages réservoirs. Elles ont pour origine, soit des nappes profondes dont l'émergence constitue une source de ruisseaux, de rivières, soit des rassemblements des eaux de ruissellement. La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains, elle est donc généralement riches en gaz dissous, en matière en suspension et en matière organique ainsi qu'en plancton. Les eaux de surface sont très sensibles à la pollution minérale et organique [12].

II. Généralités sur la pollution

Le terme « pollution » désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire [13].

Polluer signifie étymologiquement : profaner, souiller, salir, dégrader. Ces vocales ne prêtent pas à équivoque et nous paraissent tout aussi adéquats que les longues définitions données par les experts. Parmi celles-ci nous retiendrons la suivante, publiée dans un rapport rédigé en 1965 par le comité scientifique officiel de la maison blanche intitulée : « pour restaurer la qualité de notre environnement » : « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition du flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et en autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'ils possèdent, les possibilités réactives du milieu. » [14].

I.1. Les origines de la pollution

Selon l'origine des substances polluantes, quatre catégories de pollutions sont à distinguer [15]:

I.1.1. La pollution domestique

Elle provient des habitations et elle est, en général, véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par la présence des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organique, des sels minéraux et des détergents [15]. Elle peut être responsable de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau ainsi que du développement de l'eutrophisation dans les rivières [16].

I.1.2. La pollution industrielle

Elle provient des usines et elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité des polluants, selon l'utilisation de l'eau tels que [17]:

- ✓ Les hydrocarbures (raffinerie) ;

- ✓ Les métaux (traitement de la surface) ;
- ✓ Les acides, les bases, les produits chimiques divers (industries chimique) ;
- ✓ L' eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- ✓ Les matières radioactive (centres nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Il peut y avoir un effet toxique sur les organismes vivants, par l'accumulation de certains éléments dans les denrées alimentaires tels que les métaux et les pesticides. [17]

I.1.3. Pollution naturelle

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de la pollution (éruption volcaniques, etc.) [18] ;

I.1.4. La pollution agricole

Elle provient des fermes ou des cultures et elle se caractérise par les fortes teneurs en sels minéraux (NO_2 , P, K,...) et la présence de produits chimiques du traitement (pesticides, engrais...) [18].

I.2. Les principales causes de la pollution d'origine agricole

La pollution agricole s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. La pollution d'origine agricole peut se présenter sous deux formes : diffuse lorsque elle concerne de grandes surfaces et ponctuelle lorsqu'elle est accidentelle ou chronique sur un espace plus réduit [18].

I.2.1. Les principaux contaminants

I.2.1.1. Les fertilisants

Les engrais chimiques sont dispersés dans les sols afin d'accroître les rendements des végétaux cultivés. Parmi les éléments principaux aux développements des plantes, nous avons l'azote, le phosphate, le potassium et dans une moindre mesure le soufre, le calcium, le magnésium et d'autres oligo-éléments. L'usage intensif et successif de ces produits contamine donc les eaux superficielles et même les nappes phréatiques [19].

I.2.1.1.1. Les engrais azotés

Parmi les engrais chimiques les plus utilisés nous citons le nitrate d'ammonium, le nitrate de calcium, le sulfate d'ammonium et l'urée. Les nitrates proviennent essentiellement de la minéralisation des matières organiques du sol et des apports d'engrais minéraux azotés. La lixiviation a lieu lorsque la couche du sol atteint l'humidité à la capacité au champ, le drainage reprend et les pertes vont dépendre du stock d'azote minéral présent et de la pluviométrie hivernale [19].

Les dégagements d'ammoniac [NH_3] sont issus principalement de l'élevage. Actuellement, environ 40 % de l'azote ingéré par les animaux sont perdus et rapidement transformés en ions [NH_4^+] surtout lors du stockage et l'épandage des déjections animales. L'utilisation de l'ammoniac anhydre et de l'urée engendre également des pertes qui peuvent atteindre 15 à 35%, en particulier, lors d'apports superficiels en sol calcaire [20].

I.2.1.1.2. Les phosphates

Les phosphates sont surtout dispersés sous forme de superphosphates (ortho phosphates solubles). La majorité du phosphore utilisé comme engrais chimiques est immobilisé dans les sols à cause de leur richesse en azote, en aluminium et en fer qui fixent ces éléments [20].

I.2.1.2. Les pesticides

L'usage des pesticides connaît une expansion considérable, non seulement dans les pays développés et sur les cultures tropicales d'exportation, mais aussi dans l'ensemble des pays du tiers monde où la «révolution verte» a augmenté les exigences en traitements antiparasitaires car elle a propagé des variétés moins résistantes aux divers ravageurs des cultures que les souches cultivées autochtones. Cependant ces pesticides s'accumulent dans les sols et les nappes phréatiques [22].

I.3. Les effets et les conséquences de la pollution agricole

I.3.1. L'effets des fertilisants

Les engrais chimiques tels que le nitrate d'ammonium, de calcium, de sulfate d'ammoniac, le superphosphate, etc., nécessaires, à la production croissante d'aliments, sont devenus une source importante de pollution des sols et des eaux [23].

Ils provoquent un déséquilibre de certains cycles biogéochimique et la dégradation du sol [23]. Ils provoquent également l'eutrophisation.

I.3.1.1. Les engrais chimiques

La super fertilisation en nitrates des terres des cultures s'accompagnent d'une augmentation de leurs taux dans les tissus des végétaux qui croissent dans ces derniers.

Le nitrate et le nitrite participent à l'acidification des eaux de pluies, réagissent avec l'oxygène et produisent de l'ozone (O₃) dans les basses atmosphères. Leur forte absorption dans le domaine provoque le smog photochimique (contribue à l'effet de serre).

L'ammoniac est toxique pour les formes aquatiques. Il stimulerait les attaques fongiques et le développement des épiphytes contribuant ainsi au dépérissement forestier. [23].

I.3.1.2. Les phosphates

Les phosphates d'origine agricole représentent 0,3 Mt/an, auxquels il faut ajouter ceux libérés par les élevages. Les apports massifs des lisiers (0,28 Mt/an) posent d'énormes problèmes. Ils représentent la première cause d'eutrophisation du milieu aquatique [24].

Suite à l'eutrophisation, les qualités physiques et chimiques de l'eau sont altérées, d'où la diminution d'oxygène dissous et l'empoisonnement des poissons [25].

I.3.1.3. Les métaux lourds

Divers métaux et métalloïdes (présents dans les engrais phosphatés) constituent un très sérieux risque potentiel de contamination des terres cultivées. Ils sont à moins de 1l /1000 chez les êtres vivants. Certains sont essentiels à la vie alors que, leur excédent (Cd, Hg, Pb, ...) est toxique pour l'homme [26].

I.3.2. Les effets des plastiques et des déchets agricoles

Tous les plastiques présentent de nombreux risques écologiques. Bien que biodégradables, les films enterrés restent dans le sol sous formes de macro déchets. Les films plastiques favorisent l'érosion en augmentant le ruissellement, c'est un obstacle à l'infiltration des eaux de pluie [26]

I.3.3. Effet et dégagement de la mécanisation

L'émission de polluants par les dégagements des machines agricoles a conduit à la pollution de l'atmosphère et contribuera à l'épuisement de la couche d'ozone ce, qui engendrera le problème des rayons ultraviolets qui sont néfastes à la croissance des cultures [27].

I.3.4. Les effets des pesticides

L'impact des pesticides sur l'environnement est incontestable. Après ruissellement et infiltration, ces produits se trouvent dans le sol entraînant sa pollution et celle des nappes phréatiques [28].

II. Les produits phytosanitaires

Au sens de la directive européen 91/414, les produits phytosanitaires désignent les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont destinées à [29] :

- protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action,
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux,
- assurer la conservation des végétaux,
- détruire les végétaux indésirables,
- détruire des parties des végétaux pour freiner ou prévenir une croissance indésirable.

II.1. Les pesticides

Le mot pesticide composé de deux parties : le suffixe « -cide » qui a pour origine le verbe latin « caedo, cadere » qui signifie « tuer ». On lui a adjoint la racine anglaise « pest » qui signifie animal ou plantes nuisibles à la culture [30].

L'article 2 de la loi algérienne du journal officiel N° 87-17 du 1 Août 1987 relative à la protection phytosanitaire désigne par pesticide :

« Toute substance ou mélange de substances destiné à repousser, détruire ou combattre les organismes nuisibles, en vue de la protection ou de l'amélioration de la production végétale ». Le terme comprend les agents biologiques, les régulateurs de croissance, les correcteurs de carence, les défoliants, les agents de dessiccation, les agents d'éclaircissage ainsi que les substances appliquées sur les cultures avant ou après récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport. [31].

Plusieurs autres termes et expressions définissent les pesticides. Ainsi, produits phytosanitaires, produits antiparasitaires à usage agricole, produits agri sanitaires, produits agro pharmaceutiques, produits phytopharmaceutiques sont les autres dénominations de ce terme [32].

II.1.1. Classification

Il existe deux façons pour classer les pesticides : selon la cible visée et par leur caractéristiques chimiques :

II.1.1.1. Selon la cible visée

On distingue :

II.1.1.1.1. Les insecticides

Les insecticides sont toutes les substances qui tuent les insectes, empêchent l'éclosion des œufs, altèrent le développement normal des larves ou la maturation sexuelle [16]. C'est le plus important groupe de pesticides qui englobe plusieurs familles : les insecticides organochlorés, les insecticides carbamates, les insecticides organophosphorés, les insecticides végétaux et autres produits [33].

II.1.1.1.2. Les fongicides

Ils servent à combattre la prolifération des champignons pathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés [34].

II.1.1.1.3. Les herbicides

Ce sont des substances destinées à éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils ont des modes d'action peu diversifiées car ils agissent sur une ou plusieurs étapes de la photosynthèse [34, 35].

On distingue en outre:

- Les acaricides (contre les acariens),
- Les nématocides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes),
- Les rodenticides (contre les rongeurs),
- Les molluscicides (contre les mollusques, limaces et escargots),

- Les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux et tous les oiseaux ravageurs de cultures).

II.1.1.2. Selon leurs particularités chimiques

II.1.1.2.1. Les organochlorés

Les pesticides chlorés, aussi connus sous le nom « organochlorés », se répartissent en trois groupes de composés. Le premier est le groupe des dichlorodiphénylétanes, dont le plus connu est le dichlorodiphényltrichloroéthane ou DDT, et ses produits de dégradation anaérobie DDD (dichlorodiphényldichloroéthane) et aérobie DDE

(dichlorodiphényldichloroéthylène) [35]. Le deuxième groupe est le groupe des cyclodiènes, alors que le troisième regroupe les autres composés qui ont des structures différentes [36]. Les structures chimiques générales des deux premiers groupes sont données dans la figure 01

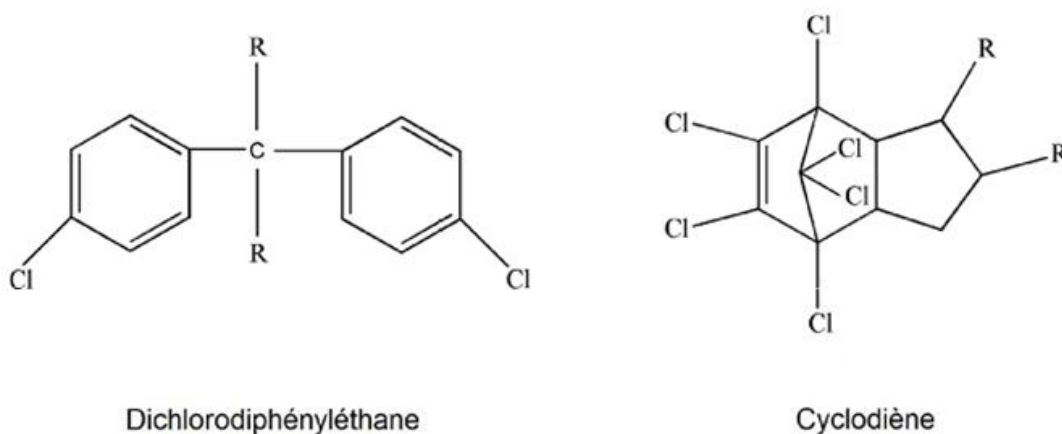


Figure 01. Structure générale de deux groupes des pesticides chlorés (Lopez et *al*, 2005).

Seize molécules pesticides organochlorés ont été classées comme les plus toxiques et les plus persistants dans l'environnement [36]. Les structures chimiques de tous ces seize organochlorés sont illustrées dans la Figure 02.

En général, les pesticides chlorés sont stables et persistants dans l'environnement. Ils ont tendance à s'accumuler dans le sol et dans les organismes. La découverte de leur persistance et de la non-spécificité des effets toxiques de ces pesticides a entraîné l'interdiction de la plupart d'entre eux [37].

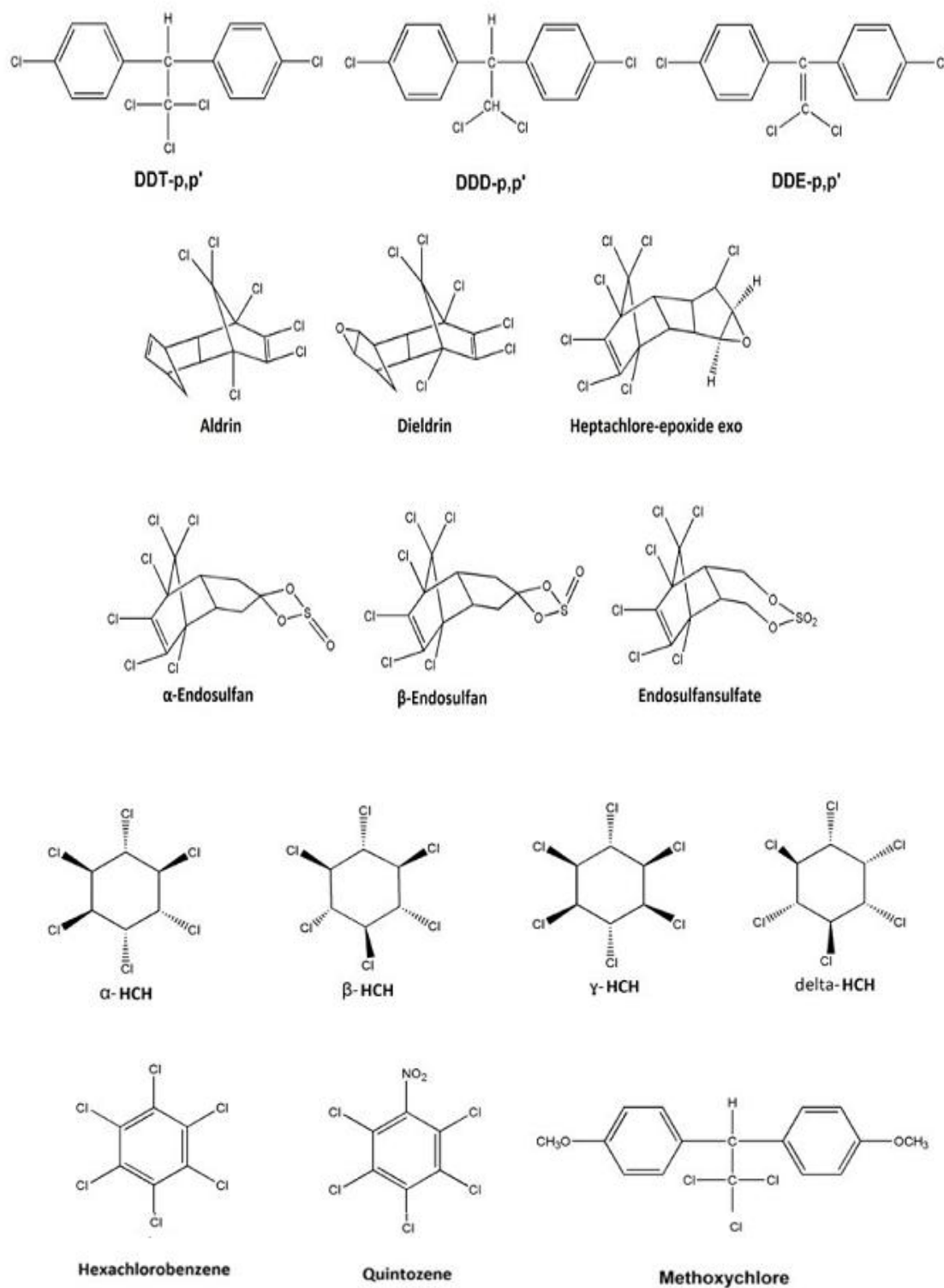


Figure 02. Structures chimiques de 16 pesticides organochlorés (Lopez et al, 2005).

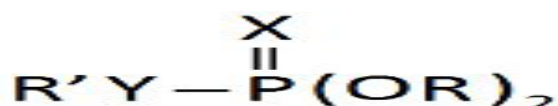
L'une des propriétés importantes des pesticides organochlorés est leur semi-volatilité. Cette propriété leur confère un degré de mobilité suffisant leur permettant d'atteindre des

concentrations relativement grandes dans l'atmosphère et d'être transportés sur de longues distances, et puis se condenser et se déposer dans d'autres régions [37].

Les organochlorés sont très peu solubles dans l'eau mais de nombreuses publications ont confirmé leur présence dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau de pluie, et même dans la glace des régions polaires et montagneuses [38].

II.1.1.2.2. Les organophosphorés

Cette famille a été développée à partir de 1944. Les organophosphorés sont des composés organiques du phosphore qui ont des propriétés insecticides. Ayant l'avantage d'être moins persistants et moins stables que les organochlorés et donc plus biodégradables, ils leur ont succédé vers les années 70 [38]. Les composés organophosphorés peuvent être décrits par la formule générale suivante :



Avec : R = groupe alkyle, X et Y = atomes d'oxygène ou de soufre et R' = groupe de structure variable. On peut ensuite différencier les insecticides organophosphorés en dithioates (X=Y=S), thionates (X=S, Y=O), thiolates (X=O, Y=S) et phosphates (X=Y=O).

Ainsi, les pesticides organophosphorés présentent des structures très diverses, comportant des cycles aromatiques ou des chaînes ramifiées et des compositions chimiques variables avec présence d'atomes de S, O, N, Cl, Br. Ceci conduit à des propriétés chimiques et toxicologiques très différentes [39]. Les structures des vingt-deux pesticides organophosphorés considérés comme les plus toxiques et les plus persistants sont présentées dans la Figure 03.

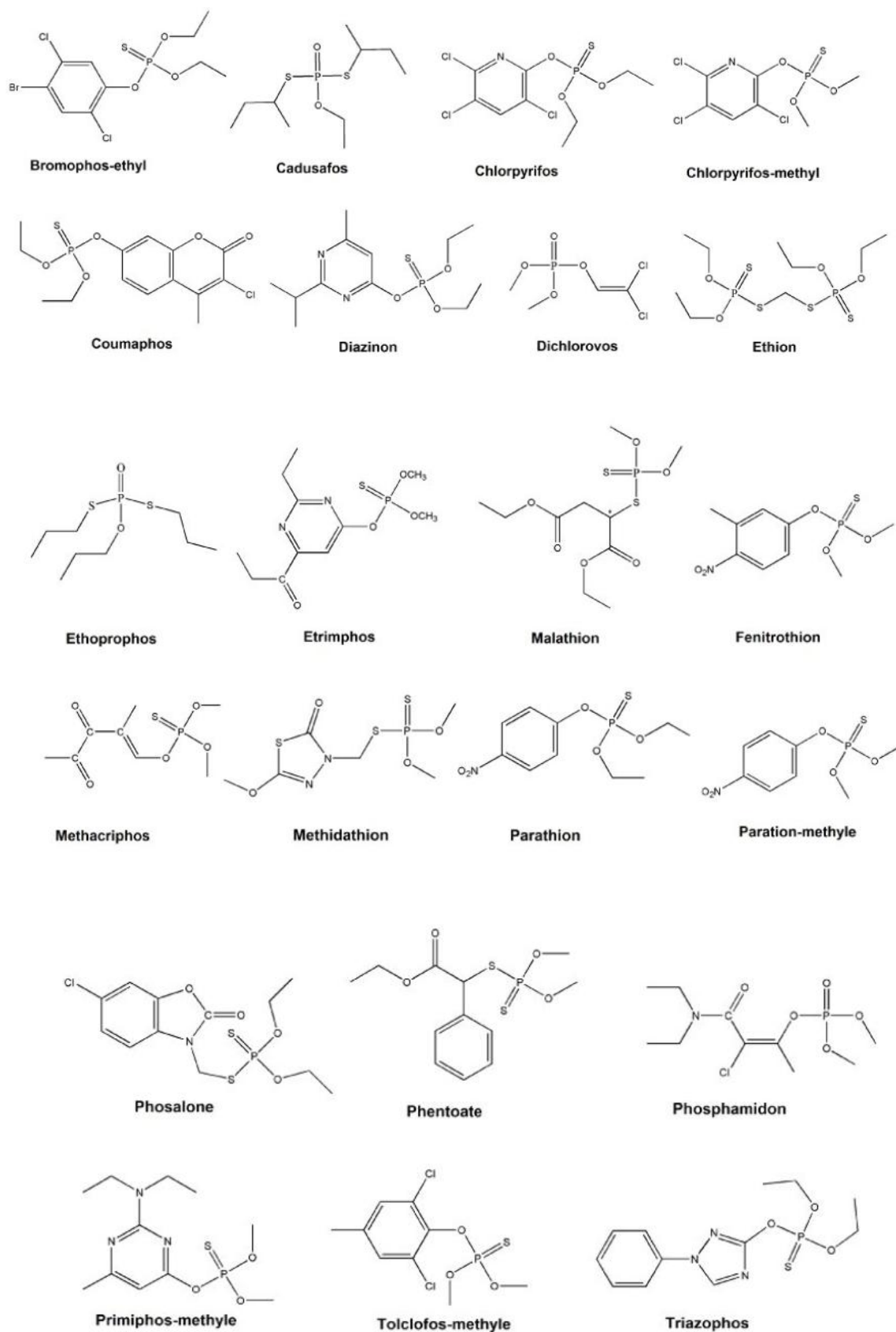
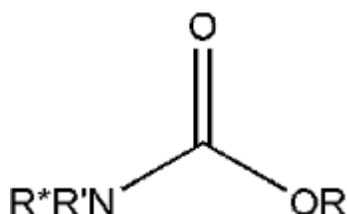


Figure 03. Structures des 22 pesticides organophosphorés (Kamel et *al*, 2009).

De nombreuses études ont été menées sur les résidus d'organophosphorés dans l'eau. Elles ont toutes montré que les pesticides organophosphorés sont détectés moins fréquemment que les autres catégories de pesticides. En fait, les temps de vie calculés dans l'atmosphère sont courts, s'étalant de quelques minutes à quelques heures. Des transports de longues distances ne sont donc pas attendus pour ces composés et les transports locaux et régionaux seront limités [39].

II.1.1.2.3. Les carbamates

La famille des carbamates regroupe les dérivés de l'acide carbamique, habituellement des esters, avec la formule générale suivante :



Les carbamates sont utilisés dans le monde entier pour combattre les insectes, les champignons, les mauvaises herbes, et en tant que régulateurs de croissance. Leur mode d'action étant par blocage de la transmission de l'influx nerveux en inhibant l'enzyme acétylcholinestérase [39]. Les structures de deux carbamates les plus utilisées, propoxur et chlorprophame, sont données par la Figure 04.

Le propoxur est très soluble dans l'eau (1900 mg.L-1 à 20°C). Sa faible pression de vapeur (0,0013 Pa à 20°C) nous indique qu'il est modérément volatil et qu'il ne devrait pas s'évaporer à partir d'un sol humide ou de l'eau. Il est modérément persistant à persistant dans différents types de sols en milieu aérobie (TD50 entre 80 et 210 j), et modérément persistant en milieu anaérobie (TD50 entre 80 et 108 j).

Le propoxur est placé dans la catégorie des substances qui sont fortement mobiles dans le sol (Koc de 3,4 à 102,6). Il ne s'hydrolyse pas à pH neutre ou acide, mais s'hydrolyse rapidement à pH basique. La photolyse peut constituer une voie importante de transformation du propoxur dans l'eau (demi-vie de 13 j), mais pas dans le sol (demi-vie de 77 j). Le log Kow prend la valeur de 1,56, ce qui indique que le propoxur ne devrait pas être bioaccumulé. Des données de surveillance de l'eau révèlent sa présence dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface [40].

Le chlorprophame est faiblement volatilisé lors du traitement (pression de vapeur 0,024 Pa à 20°C) et présente une solubilité dans l'eau de 110 mg.L⁻¹ (à 20°C et pH 7). Sa mobilité est réduite par son absorption sur les particules du sol. Il est stable et présente une faible photolyse en conditions environnementales (demi-vie de 40 jours) [40].

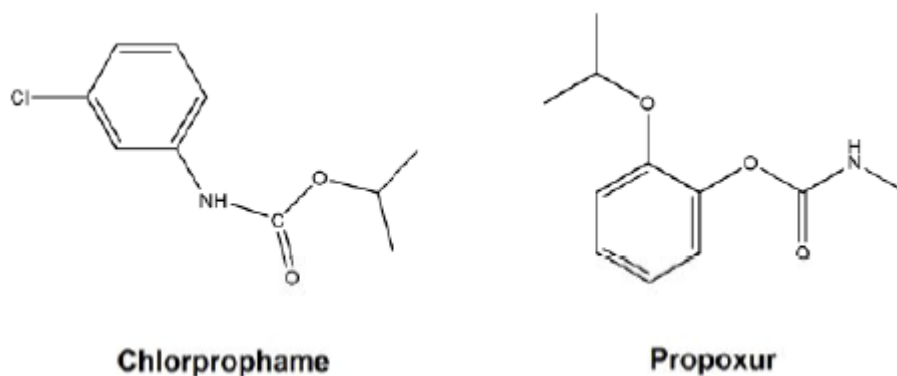


Figure 04. Structures des deux carbamates (Lopez et *al*, 2005).

II.1.1.2.4. Les pyréthrinoides

Les pyréthrinoides sont des esters de l'acide chrysanthème monocarboxylique. Par extension, les groupes méthyle rattachés à la liaison double dans le groupe isobutényle peuvent être rattachés par des atomes d'halogène (Figure 05).

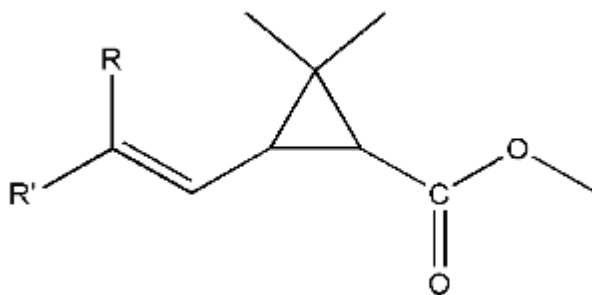


Figure 05. Structure générale du groupe des pyréthrinoides (Hildebrandt et *al*, 2008).

Malgré leur utilisation à faible dose, les pyréthrinoides ont un spectre d'activité assez large. En effet, ils sont largement utilisés dans le traitement des fruits, des olives,...Très peu volatils et très lipophiles, les pyréthrinoides sont quasiment insolubles dans l'eau [41].

II.1.1.2.5. Les pyrimidines

La structure générale des composés de la famille des pyrimidines comprend un cycle aromatique azoté avec deux atomes d'azote. Les plus connus sont le Bupirimate,

Le cyprodinil, et le pyrimethanil (Figure 06). Les pyrimidines présentent un effet fongicide à action systémique, efficace contre plusieurs champignons et recommandé pour le traitement des semences, des feuilles et pour les applications post-récolte des fruits. Leur solubilité dans l'eau est moyenne entre 13 et 121 mg.l⁻¹ et ils ont été détectés dans les eaux de ruissellement [42].

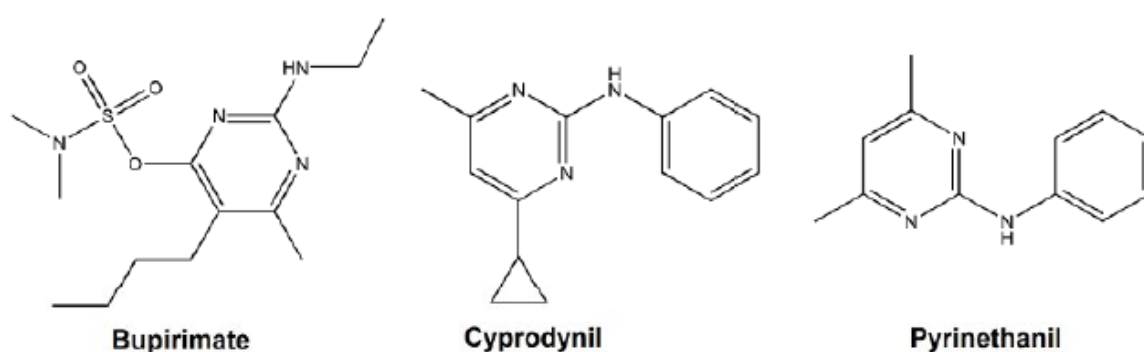


Figure 06. Structures des trois pyrimidines (Hildebrandt et al, 2008).

II.1.1.2.6. Les azoles

Les azoles ou pyrroles constituent une classe de composés hétérocycliques à cinq chaînons renfermant un ou deux atomes d'azote et ayant au moins une liaison double. Leur solubilité dans l'eau est faible (0,14-3,78 mg/L), bien que leurs sels soient solubles dans l'eau [43].

Les structures de deux azoles les plus utilisées, fipronil et Chlorfenapyr, sont illustrées dans la Figure 07. Ces deux azols présentent des effets insecticides, et le fipronil largement employés en traitement des semences, est considéré responsable de mortalités importantes d'abeilles [44].

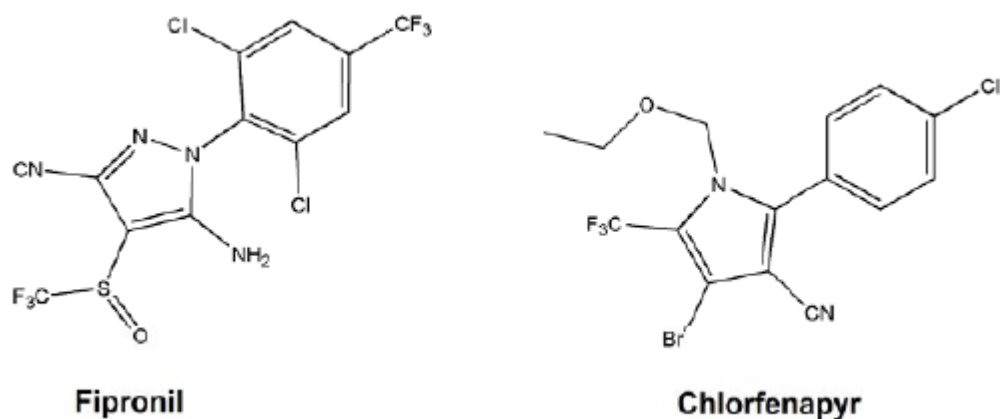


Figure 07. Structure des deux azoles (Hildebrandt et al, 2008).

II.1.1.2.7. Les triazoles

Les triazoles comprennent un hétérocycle à cinq chaînons renfermant trois atomes d'azote et ayant au moins deux liaisons doubles. Elles constituent la base des programmes fongicides depuis longtemps. Les triazoles affectent la biosynthèse en bloquant la synthèse d'un des composés de la paroi des champignons. Les quatres triazoles les plus utilisées sont illustrées dans Figure 08. I Ce sont le myclobutanil, le tébuconazole, le propiconazole et le penconazole. Le myclobutanil, par exemple, est une fongicide systémique, préventive et curative de multiples maladies. Il agit par inhibition de la déméthylation des stérols, entraînant ainsi un blocage de la synthèse de l'ergostérol nécessaire au bon développement des champignons. Le tébuconazole a un mécanisme particulier avec deux sites d'action, ce qui lui permet une grande efficacité sur de nombreuses maladies des céréales. Les triazoles sont peu solubles, peu volatils et peu persistants [44].

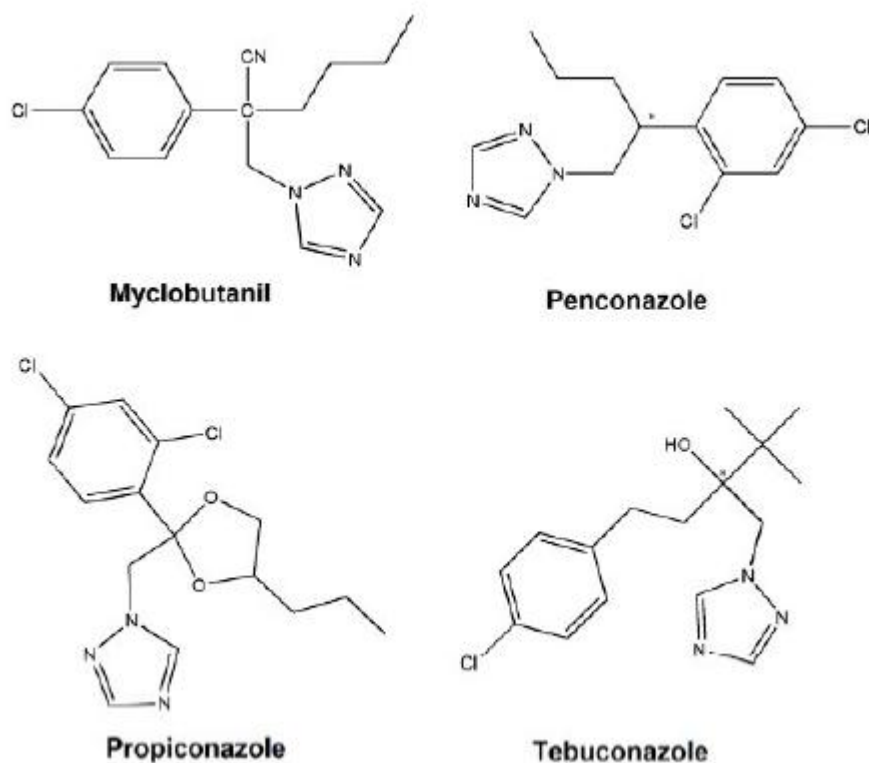


Figure 08. Structure des triazoles (Landreau et *al*, 2007).

II.2. Comportement et transfert des pesticides dans l'environnement

Seule une faible partie de ces produits entre en contact avec les organismes cibles. La plupart des chercheurs l'évalue à moins de 0,3 %, ce qui veut dire que 99,7 % de la quantité épandue n'atteignent pas la cible visée [45].

Cette partie se disperse alors dans les trois compartiments de l'environnement : l'air, le sol et l'eau. Les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et complexes et encore souvent mal connus. Cependant, suivant un schéma classique (figure 09), ils peuvent se classer en trois types [45,46] ;

- La rétention (dans le sol),
- La dégradation (abiotique et biotique),
- Le transfert (vers l'atmosphère, les eaux de surface et les eaux souterraines).

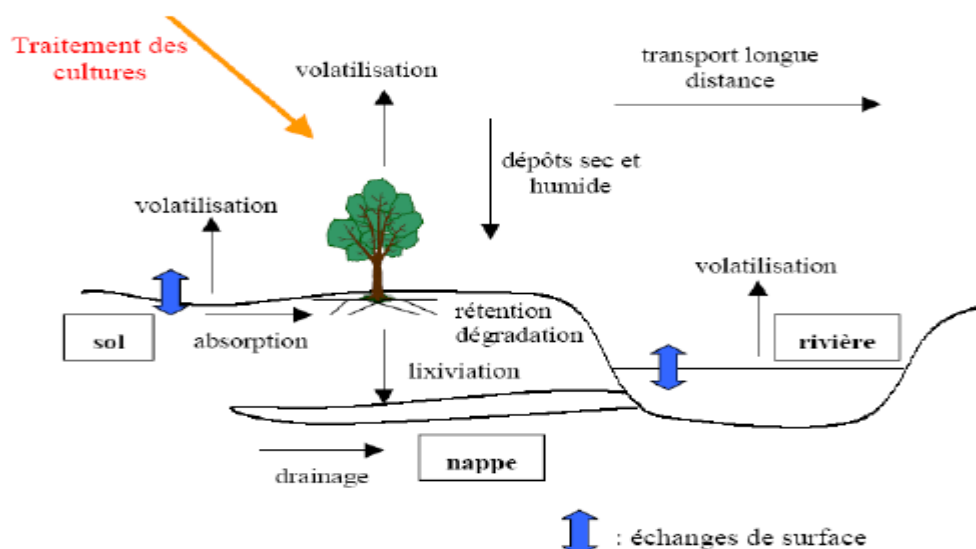


Figure 09 : Devenir des pesticides dans l'environnement. (Boucher, 2003).

II.2.1. Processus de rétention

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide et à limiter son déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. Ce terme englobe le processus d'adsorption sur le sol lui-même, mais aussi d'absorption dans la matrice et les organismes du sol, les plantes et les micro-organismes [46]. L'adsorption représente le phénomène majeur d'immobilisation des composés dans le sol. Les sols à forte teneur en matière organique adsorbent les produits phytosanitaires et limitent ainsi leur migration avec l'eau qui percole et circule en surface, d'où une protection des milieux aquatiques. Plusieurs liaisons de natures différentes peuvent s'établir entre les molécules de pesticides et les particules de sol : de vander Waals, ioniques et celles de coordination [47].

II.2.2. La dégradation des pesticides

La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique [48]. La durée de vie des substances, et donc leur persistance dans l'environnement, est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus que l'on qualifie d'abiotiques (photolyse, hydrolyse, réaction d'oxydoréduction....) ou biotiques (biodégradation, métabolisation) [49].

II.2.2.1. La dégradation abiotique

Elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires (réactions photochimiques) ou dans l'eau par des réactions d'hydrolyse [49].

II.2.2.1.1. La photodécomposition

Aussi bien dans l'air, à la surface du sol, dans l'eau ou sur la plante, les liaisons chimiques entre les atomes des pesticides peuvent être détruites par photodégradation par les rayons ultraviolets et les rayons X [49]. Les réactions photochimiques englobent différents types de réactions telles que des oxydations, des hydroxylations, des polymérisations, des déchlorinations, etc. Ces réactions se produisent soit directement par l'excitation du pesticide, soit par l'intermédiaire d'un autre composé susceptible lui aussi d'être excité facilement [50].

II.2.2.1.2. L'hydrolyse aqueuse

Plusieurs catégories de pesticides (organochlorés, carbamates, alkyl halogénés...) subissent le phénomène d'hydrolyse entraînant des temps de demi-vie de quelques minutes à plusieurs centaines d'années [51]. Ces réactions se déroulent notamment dans la phase aqueuse du sol et peuvent être les processus de dégradation chimique les plus importants [52]. Les mécanismes d'hydrolyse, en concurrence avec les processus de dégradation biotique dans les premiers centimètres du sol, sont prépondérants en profondeur [53].

II.2.2.2. La dégradation biotique

La biodégradabilité a été définie comme une transformation structurelle d'un composé "parent" induite biologiquement et qui modifie son intégrité moléculaire. Cette transformation nécessite que le composé (pesticide) soit biodégradable, c'est-à-dire que les micro-organismes du sol possèdent l'appareil enzymatique nécessaire pour l'attaquer [53]. Tous les paramètres qui favorisent la vie microbienne accélèrent les processus de biodégradation : pH, température, aération et humidité. Les dégradations de type métabolique ou co-métabolique sont les plus courantes [54]. Les principaux produits de dégradation obtenus peuvent être plus persistants (car moins sensibles à la photodégradation) et plus toxiques que les produits d'origine [55].

II.2.3. Transfert vers d'autres systèmes

Le transfert des pesticides vers d'autres systèmes s'effectuent principalement vers l'atmosphère, vers la profondeur (les nappes) et vers les eaux de surface (eaux de ruissèlements) [55]. La volatilisation est le phénomène de dispersion dans l'air, alors que le ruissellement et l'infiltration engendrent respectivement la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines [56].

II.2.3.1. Transfert vers l'atmosphère (volatilisation)

La volatilisation (dispersion de résidus des pesticides dans l'atmosphère) est l'un des processus principaux par lequel les pesticides sont exportés en dehors de la zone cible après application notamment lorsque les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux [56]. La volatilisation peut se produire au moment de l'application depuis la surface ou même dans certains cas, où la molécule est très volatile, depuis l'intérieur du sol [57]. La volatilisation dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du composé mais elle peut être influencée par les conditions météorologiques (température, humidité et ensoleillement) et la nature de la surface d'adsorption des pesticides [58]. Le transfert vers l'atmosphère peut être suivi de retombées sur le sol ou vers les eaux de surface. La déposition de ces molécules dans les rivières est un phénomène fréquent et conséquent. Les molécules volatilisées peuvent être entraînées très loin et rester dans l'atmosphère pendant un certain temps [59].

II.2.3.2. Transfert vers les milieux aqueux

La pollution des sols regagne, en partie plus ou moins importante selon l'environnement naturel, les ressources en eau. Ces ressources sont vulnérables à cause aussi d'autres types de pollution auxquels elles se trouvent exposées. L'eau excédentaire est susceptible de mobiliser et de faire migrer les produits phytosanitaires vers les ressources en eau (figure 10), c'est ainsi que le caractère polluant d'un produit est en pratique associé à l'incapacité du sol à le retenir ou à le dégrader, avant qu'il ne soit, sous l'effet de l'eau, dispersé dans l'environnement [57]. Ce transfert s'opère soit latéralement par ruissellement, soit verticalement par lixiviation [58].

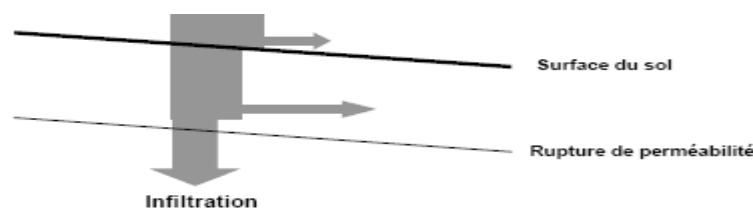


Figure 10 : Ecoulement de l'eau (Colin , 2000).

II.2.3.2.1. Transfert vers les eaux de surface (ruissellement)

Le ruissellement peut être défini comme le mouvement latéral de l'eau et des matières qu'elle contient à la surface du sol [59]. Ce phénomène est provoqué soit par une intensité de la pluie supérieure à la capacité d'infiltration du sol, soit par saturation du sol au-dessus d'un niveau peu perméable. L'importance de l'entraînement par ruissellement est très variable selon les situations : volume et intensité des précipitations, pente de terrain, présence ou absence de couvert végétal, le type du sol, les propriétés des pesticides utilisés ainsi que les quantités appliquées [60].

II.2.3.2.2. Transfert dans le sol vers les eaux profondes (lixiviation et lessivage)

Le transfert vers les eaux souterraines concerne les molécules en solution et celles mobilisées par la désorption et la dissolution. Le transfert est représenté par le passage des composés phytosanitaires de la zone non saturée comprenant le sol à la zone saturée ou zone aquifère. Lorsque les molécules sont en solution, on parle généralement de lixiviation, si les molécules sont associées à la phase solide, on parle de lessivage (figure 11) [60].

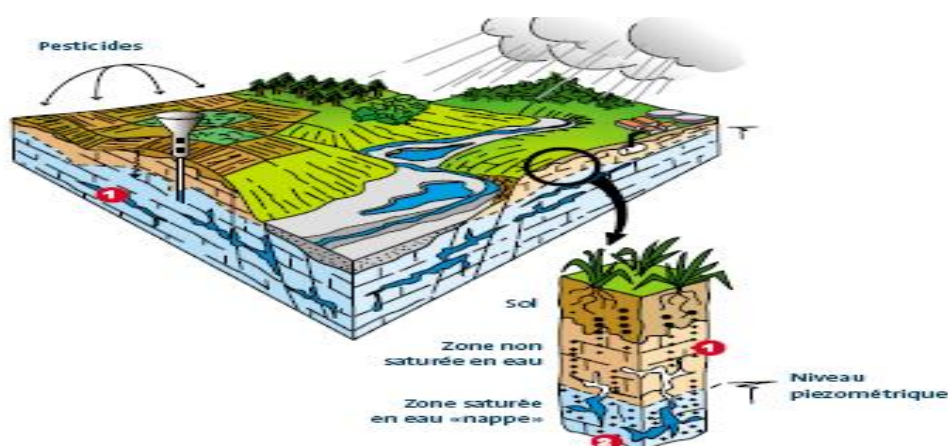


Figure 11 : Transfert des pesticides vers les eaux souterraines (Colin, 2000).

II.3. Effets toxiques des pesticides

II.3.1. Effets sur la santé humaine

La toxicité d'un pesticide est son potentiel à produire des effets nocifs sur la santé, à court ou à long terme [61]. L'évaluation des effets toxiques des pesticides est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer : la nature du composé, ses propriétés toxicodynamiques, la durée d'exposition et ses variations, l'effet des mélanges, la nature libre ou liée des résidus, etc... [62].

II.3.1.1. Cancérogenèse

Plusieurs études expérimentales ou épidémiologiques laissent supposer un risque important d'atteinte par certaines formes de cancer à la suite de l'exposition chronique à certains pesticides couramment utilisés. Les types de cancers les plus souvent cités sont le cancer de cerveau, de poumons, de foie et de l'estomac, les sarcomes des tissus mous, les lymphomes non hodgkiniens et la leucémie [62].

II.3.1.2. Effets sur la reproduction

Les pesticides peuvent affecter la reproduction humaine en exerçant une toxicité directe sur les organes de reproduction ou en interférant avec la fonction hormonale [62].

Les pesticides sont des agents susceptibles de porter atteinte au processus de fertilité masculine via une toxicité testiculaire. Il a été aussi remarqué que chez les femmes exposées à des pesticides, le risque de mortalité intra-utérin augmentait et que la croissance fœtale diminuait. Sans oublier les malformations congénitales et les anomalies du système nerveux central [63].

II.3.1.3. Perturbation du système endocrinien

Selon l'OMS, un perturbateur endocrinien est une substance exogène ou un mélange qui altère les fonctions du système endocrinien et qui, de ce fait, induit des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous population. Certains pesticides altèrent le développement de la fonction reproductrice et affectent la fertilité masculine en provoquant une oligospermie ainsi que d'autres effets épidémiologiques (cancer de la prostate, des testicules, des seins, etc.) [63].

II.3.1.4. Effets sur le système immunitaire

L'exposition à ces produits augmente les risques d'atteinte par des maladies infectieuses en plus des effets comme la chute de production d'anticorps et des réactions d'hypersensibilité retardée. D'autre part, plusieurs pesticides communément utilisés pourraient supprimer la réponse normale du système immunitaire humain à l'invasion de virus, de bactéries, de parasites et de tumeurs [63].

II.3.1.5. Effets neurologiques

Les effets neurologiques constituent l'une des manifestations les plus fréquentes des intoxications aiguës des pesticides. Les effets aigus surviennent à des doses importantes chez les hommes (agriculteurs), il s'agit de l'apparition d'un syndrome caractérisé par une paralysie des nerfs, une faiblesse musculaire proximale et respiratoire et, plus tard, des troubles neurocomportementaux, troubles neuro-dégénératifs (maladie de parkinson), etc. [63].

II.3.2. Impact environnemental : écotoxicologie

D'un point de vue écologique, les pesticides ne sont pas des produits anodins. En effet, ils sont responsables de nombreux effets toxiques secondaires causant des risques potentiels pour l'environnement [64].

II.3.2.1. Effets nocifs sur la microflore du sol

La microflore est essentielle pour le maintien de la fertilité du sol. Or, même si les traitements sont le plus souvent appliqués sur les parties aériennes des plantes, plusieurs études ont montré que l'emploi massif de pesticides peut avoir des répercussions majeures sur les autres invertébrés [64].

II.3.2.2. Effets nocifs sur les mammifères

Les animaux absorbent les produits phytosanitaires via la nourriture ou l'eau d'alimentation, via l'air respiré ou au travers de leur peau. Ayant franchi diverses barrières, le toxique atteint les sites du métabolisme où il est stocké. Cette exposition peut engendrer chez les mammifères toute une gamme d'effets toxiques dont des baisses spectaculaires de fertilité souvent remarquées [65].

II.3.2.3. Effets nocifs sur la faune aquatique

Les produits phytosanitaires et leurs dérivés peuvent provoquer des dégâts importants sur la faune aquatique. En effet, même si les mortalités des poissons représentent les effets les plus spectaculaires, les autres composantes de l'écosystème aquatique comme les mollusques, les insectes, les petits crustacés, les algues et les plantes aquatiques sont aussi affectées par les effets néfastes des pesticides [65]

II.4. Cadre législatif et réglementaire

En Algérie, le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prônée par le pays et la disponibilité des moyens.

Ce contrôle a connu une évolution dans le temps et la promulgation de la loi N° 87-17 de 1987 relative à la protection phytosanitaire et a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de cette loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation. Selon le décret exécutif n°95-405 du 2 décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole modifié et complété par le décret exécutif du 20 juillet 1999 [31] ;

Article 06: les produits phytosanitaires bénéficiant d'une homologation, sont inscrits sur un registre tenu et mis à jour par le secrétariat technique de la commission des produits phytosanitaires à usage agricole.

Article 08: le retrait de l'homologation d'un produit phytosanitaire intervient lorsqu'un élément nouveau apparaît mettant en évidence sa nocivité ou mettant en cause son efficacité.

Article 20: les produits phytosanitaires à usage agricole (particulièrement dangereux) ne peuvent faire l'objet d'une commercialisation ou d'une utilisation que sur autorisation délivrée, sur demande, par l'autorité phytosanitaire.

Les produits phytosanitaires à usage agricole particulièrement dangereux sont:

Bromure de méthyle, phosphore d'aluminium, strychnine et phosphore de magnésium.

Matériel et méthodes

I. Présentation de la zone d'étude

I.1. Situation géographique

La wilaya de Mila est située à l'Est algérien, à 400 km de la capitale Alger. Elle s'étend sur une superficie de 3407,60 km². Elle est limitée au nord par les wilayas de Jijel et Skikda, à l'Est par la wilaya de Constantine, à l'Ouest par la wilaya de Sétif et au Sud par la wilaya de Batna et d'Oum El Bouaghi [65].

Le bassin du barrage de Hammam Grouz est drainé par la haute vallée du Rhumel, sur une superficie de 1130 km². Le barrage de type-poids, est implanté dans une cluse calcaire karstique, à l'aval de laquelle exultent les sources du Hammam, à proximité de l'agglomération d'Oued Athmania.

Conçu par un bureau d'étude anglais (Binnie and Partners), cet ouvrage a été réalisé par une entreprise de construction algérienne (Entreprise Nationale de Réalisation des Barrages (E.N.R.B), appelée aujourd'hui Hydrotechnique), avec une assistance technique roumaine.

Le bassin hydrographique (1 130 km²) est soumis en grande partie au climat semi-aride des Hautes Plaines (pluviométrie : 300 à 400 mm par an; évaporation : 1100 mm).

L'apport moyen annuel de l'oued Rhumel, mesuré sur une quinzaine d'années à l'emplacement même du barrage, avant sa construction, se situe autour de 600 l/s (19 millions de m³ par an); ce débit moyen se réduira à 400 l/s si l'on ne considère pas l'apport exceptionnel (3,09 m³/s) de l'année hydrologique 1967/68. C'est lors de cette année qu'a été enregistrée la crue de fréquence rare (1236 m-fys) de novembre 1967.

Les formations quaternaires et mio-pliocènes, très développées dans le bassin, déterminent l'existence, surtout au sud de la vallée, de nappes aquifères superficielles activement exploitées à des fins d'irrigation. La présence d'une source thermique (Hammam Grouz) est liée aux formations calcaires karstifiées de la «nappe néritique» constantinoise (ensemble continu en profondeur émergeant sous forme de horsts).

Les collines telliennes au nord n'offrent pas de conditions hydrogéologiques favorables. En revanche, l'oued Dekri, affluent du Rhumel, qui draine ces formations argileuses, joue un rôle hydrologique actif en période pluvieuse.

Les ressources souterraines du bassin assurent à l'oued Rhumel, à l'amont de l'oued Athménia, un soutien en étiage de 90-100 l/s en moyenne. Néanmoins, ce débit de base est fortement affecté par les prélèvements artificiels.

Les eaux qu'il régularise sont traitées, puis transférées gravitairement, sur une quarantaine de kilomètres, vers la ville de Constantine. (Figure 12 et 13).

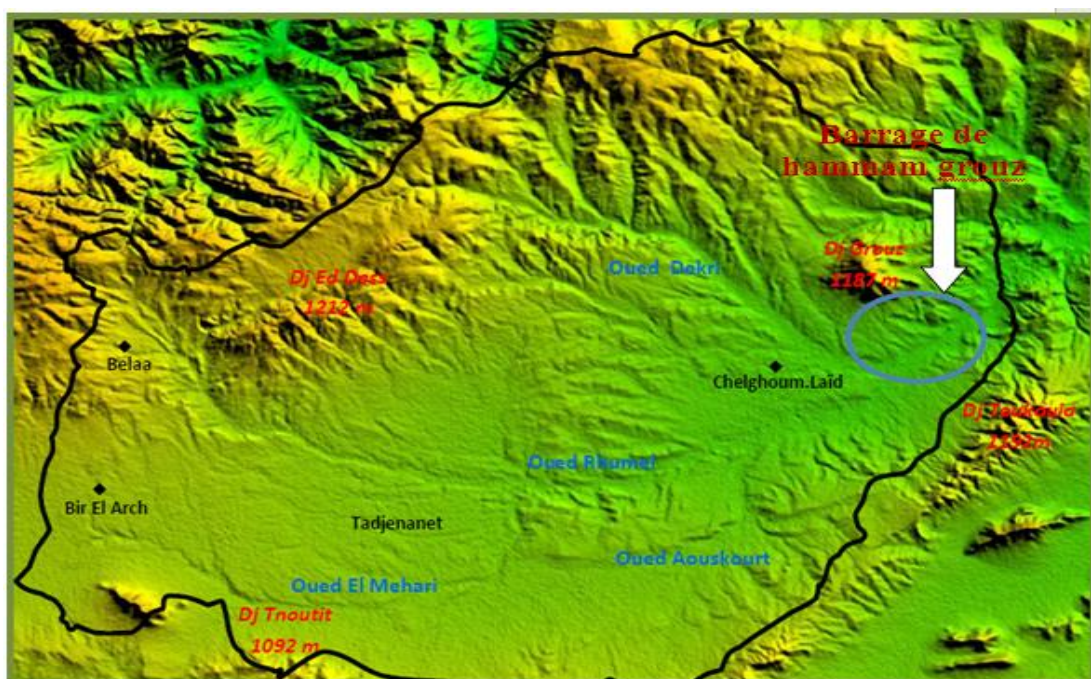


Figure 12: La région d'étude vue à travers un Modèle Numérique du Terrain (ONM de Constantine).

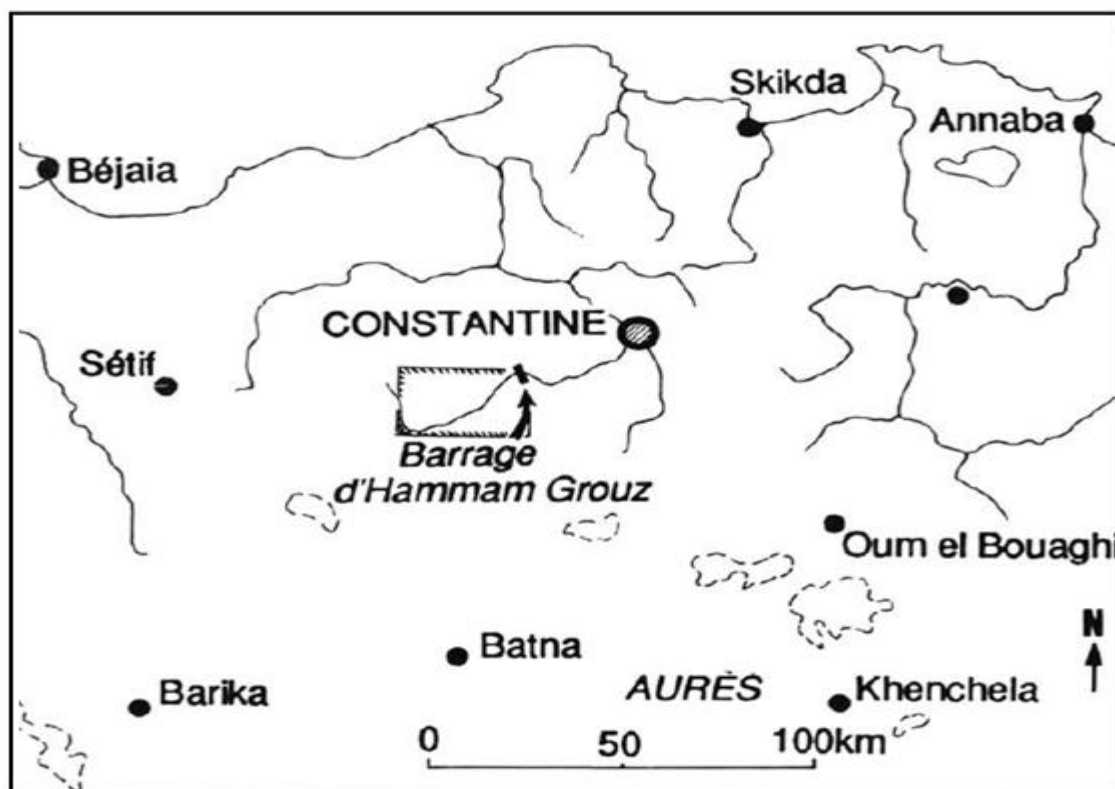


Figure 13 : Plan de situation du barrage de Hammam Grouz (Mébarki, 2005)

I.2. Climatologie

C'est l'ensemble des caractéristiques météorologiques d'une région donnée. La nature des climats joue un rôle essentiel pour ajuster les caractéristiques écologiques des écosystèmes continentaux. En réalité, il existe une interférence entre climats, composition des communautés -en particulier végétales- propres à un écosystème donné et nature des sols, d'où la trilogie typique climat- sol- végétation [66]. Le climat est l'ensemble des phénomènes météorologiques qui caractérisent l'état moyen de l'atmosphère en un point de la surface terrestre [67]. Aussi, la bonne connaissance des conditions climatiques de la zone d'étude, et de ses caractéristiques est importante pour la compréhension de l'évolution des éléments chimiques et du comportement hydrologique des cours d'eau [68].

Notre zone d'étude est soumise à des influences méditerranéennes et sahariennes, avec un écart de température considérable en toute saison. Le climat de la région de Chelghoum Laid et Oued Athmania (région d'étude) est de type continental, semi-aride avec un hiver pluvieux et froid et un été sec et chaud. Du point de vue bioclimatique, la figure 14 montre l'existence de deux domaines ; le domaine subhumide et le domaine semi-aride, ce dernier est le plus répandu [69].

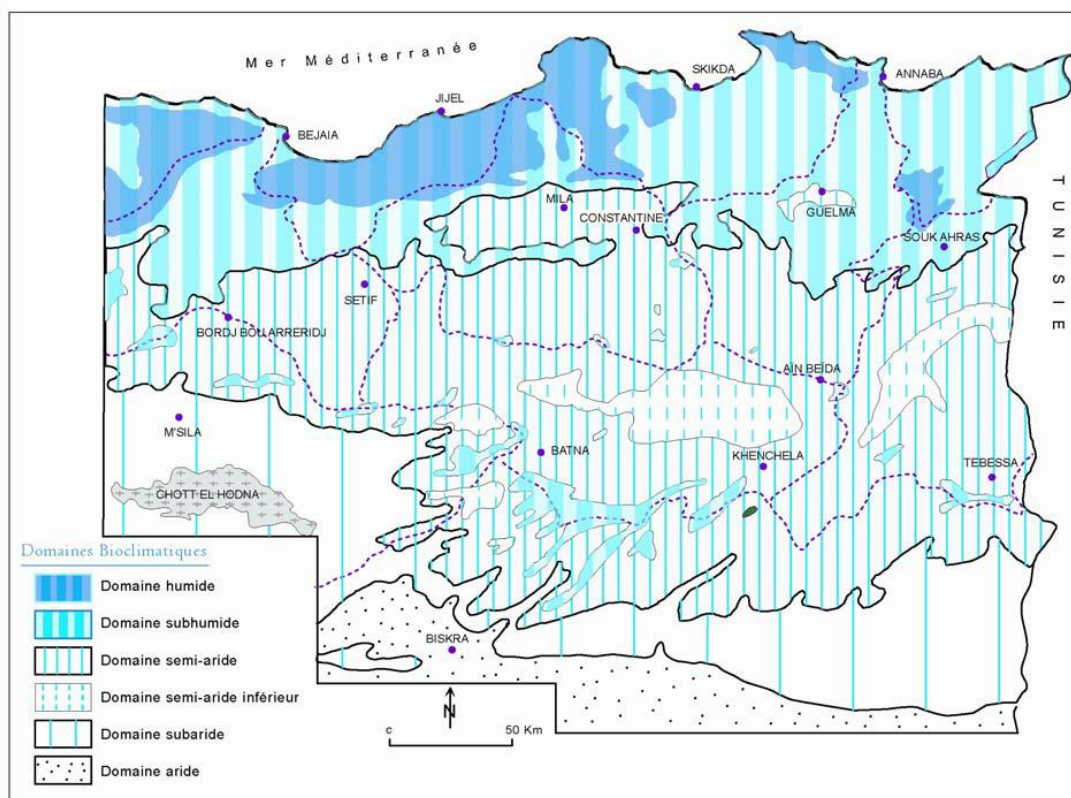


Figure 14: Carte simplifiée des zones bioclimatiques de l'Est algérien (Mébarki, 2005)

Les données climatiques de la zone d'étude « Chelghoum Laid & Oued Athmania » pour la période (2000-2012) sont illustrées dans le tableau 01 du Annexe 01.

I.2.1. Les précipitations

Les précipitations constituent un facteur climatique très important qui conditionne l'écoulement saisonnier et influence directement le régime des cours d'eau ainsi que celui des nappes aquifères [69].

D'après l'analyse des données recueillies auprès du service météorologique d'Ain El Bey (Figure 15), la région d'étude reçoit environ 556.14 mm de pluie annuellement avec une moyenne mensuelle de 46.34 mm. Cependant, la distribution de cette tranche est irrégulière comme l'indique le tableau 01. Le maximum des pluies est enregistré entre le mois de novembre et janvier. Les mois de juillet et août ne reçoivent que de faibles quantités.

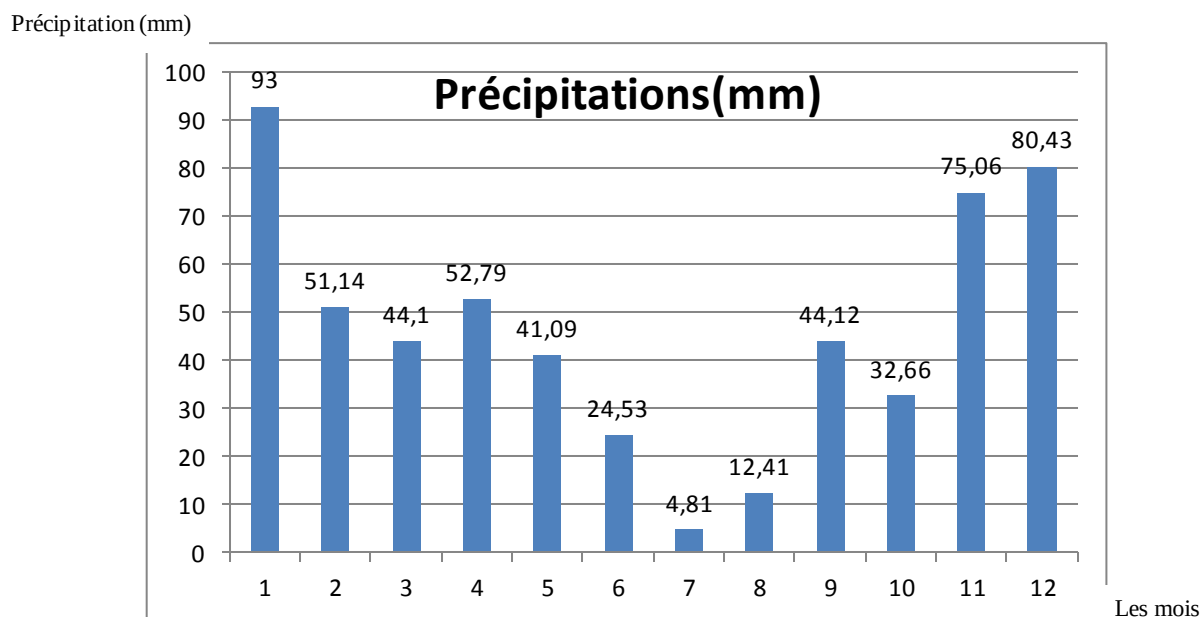


Figure 15: Répartition mensuelle des moyens de précipitations (mm) de la région d'étude (Période 2000 à 2012, source O.N.M de Constantine; 2013).

Pour ce qui est du régime saisonnier de la région d'étude, on distingue des précipitations élevées pendant l'hiver avec 224.57mm soit 40.38% et les faibles valeurs sont enregistrées en été avec 41.75 mm soit 7.50% (tableau 01).

Tableau 1 : Régime saisonnier pour la région d'étude (Période 2000 à 2012, source O.N.M de Constantine; 2013).

Mois	P (mm)	Saison	Précipitations saisonnières	
			mm	%
Sep	44.12	Automne	151,84	27,30
Oct	32.66			
Nov	75.06			
Déc	80.43	Hiver	224,57	40,38
Jan	93.00			
Fév	51.14			
Mar	44.10	Printemps	137,98	24,81
Avr.	52.79			
Mai	41.09			
Jui	24.53	Eté	41,75	7,50
Jui	4.81			
Aut	12.41			
Total	556.14	-	556,14	100

I.2.2. Les températures

Les températures moyennes mensuelles sont calculées par différentes méthodes. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de la sommation des extrêmes et le calcul de leur moyenne arithmétique « $M+m/2$ » (tableau 2).

Dont : * M=Moyenne des maxima ;

* m= Moyenne des minima ;

Tableau 2 : Corrections des températures mensuelles de la région d'étude (Période 2000 à 2012, source O.N.M de Constantine; 2013).

T (°C) Mois	M	m	M+m/2
Jan	12,29	2,89	7,59
Fév	13,63	2,91	8,27
Mar	16,83	5,07	10,95
Avr.	19,40	7,02	13,21
Mai	25,83	11,57	18,47
Jui	31,14	15,88	23,51
Jui	34,50	18,49	26,49
Aut	34,58	19,18	26,88
Sep	28,57	16,09	22,33
Oct	24,15	11,44	17,79
Nov	16,76	7,26	12,01
Déc	13,17	4,48	8,82
Total	270,20	122,28	196,22
Moyenne	22,51	10,19	16,35

Le tableau 2, montre que les températures mensuelles de notre zone d'étude atteignent leur minima au mois de janvier, avec une valeur de 2,89°C. Les maxima sont observés au mois de juillet, avec une valeur de 34.50°C. La moyenne annuelle des minima est de 10.19°C et celle des maxima est de 22.51°C. Pour la moyenne annuelle arithmétique « M+m/2 » est de 16.35 °C.

I.2.3. Synthèse climatique

Les températures et les précipitations constituent les deux principaux paramètres des climats. Divers types de diagrammes sont destinés à donner une représentation graphique des

paramètres majeurs du climat propre à une région donnée. Les principaux sont les climatogrammes et les diagrammes ombrothermiques de Bagnouls et Gaussen, le climatogramme d'Emberger et le climatogramme hydrothermique à partir desquels sont dégagées les caractéristiques climatiques de la forêt [60].

I.2.4. Diagramme ombrothermique :

Il constitue un type de représentation très utilisé pour comparer les climats, en considérant qu'un mois est sec quand le total des précipitations exprimé en mm est égal ou inférieur au double de la température exprimée en degrés Celsius. Les périodes d'aridité sont celles durant lesquelles la courbe pluviométrique est au-dessous de la courbe thermique [70]. Selon l'échelle ($P=2T$), les courbes ombrothermiques déterminent deux périodes, l'une humide, l'autre sèche

Pour notre zone d'étude, la période sèche est de 120 jours (mi de mai jusqu'au le mi moi septembre). La période humide est de 240 jours, le reste de l'année (figure 16).

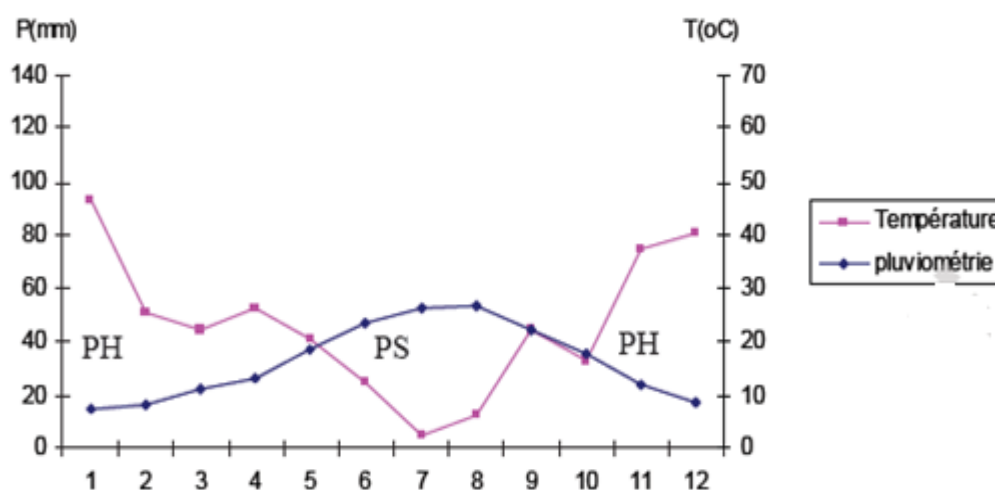


Figure 16 : Diagramme ombrothermique de la région d'étude (Période 2000 à 2012, source O.N.M de Constantine ; 2013).

I.2.5. Le Vent

Il constitue, dans certaines conditions, un facteur écologique limitant par sa fréquence, sa température et son degré hygrométrique. Les vents exercent sur la végétation en place une influence considérable [68].

Le vent est très néfaste pour les plantes (forte évapotranspiration). En effet, dans certaines zones, son intensité est telle qu'il perturbe, voire empêche la croissance des arbres. C'est par exemple à cause du vent que la forêt n'excède guère 1500 m dans le massif central [69].

La région d'étude est soumise à des vents dominants avec une vitesse moyenne de 2.57m/s annuellement; les plus importants sont les vents du Sud appelés Sirocco qui peut s'observer à n'importe quelle époque de l'année [70].

I.3. L'activité socio-économique

La région d'étude « Chelghoum Laid & Oued Athmania » est vouée principalement à l'agriculture et l'élevage de différents types d'animaux domestiques. Mise à part l'usine des détergents et l'usine de Latina à l'Est ainsi que le marché de gros des fruits et légumes, la région n'a connu que l'implantation de quelques petites unités industrielles, en même temps que la création des entreprises publiques locales [71].

I.4. Les activités agricoles

La région d'étude possède une superficie agricole totale estimée à 99024 ha, généralement dominée par la culture des céréales et des légumes [71].

I.5. La couverture végétale

Le caractère continental du climat conditionne le couvert végétal : les plaines sont vouées aux céréales (orge et blé) et aux cultures maraichères (en irrigué) ; la zone de prairies naturelles se réduit à la vallée du Rhumel, alors que les sommets des massifs sont complètement dénudés. Seuls quelques maquis et broussailles couvrent les piémonts des Djebels (figure 16). La couverture végétale est représentée par de deux espèces dominantes : le pin d'Alep et le cyprès [72].

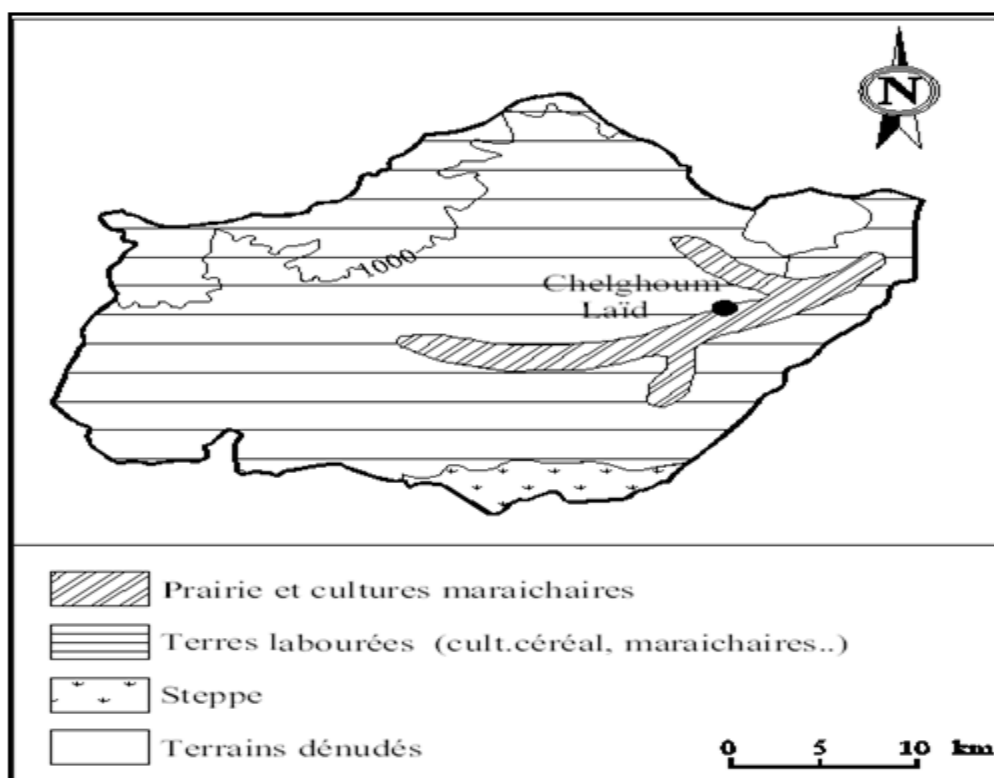


Figure 17 : Occupation du sol de la région d'étude (Mébarki, 2005).

I.6. Aperçu géologique et pédologique

La région de Chelghoum Laid et Oued Athmania est caractérisée par de grands massifs Karst fiés, émergeant en Horst d'un ensemble de terrain à dominance marneuse calcaire de 95% et de 3-5% des sols Argileux [72].

I.7. les sources de la pollution remarquée de la zone d'étude

L'idéal dans les études d'impact des écosystèmes est de signaler les sources de pollution.

Les sources de pollution :

- L'activité agricole de la région d'étude possède une superficie totale estimée à 99024 ha, généralement dominée par la culture des céréales et des légumes, presque autour du barrage.
- Implantation des fermes d'élevage et des abattoirs.
- Quelques habitations rurales comme Laaouassa qui effluent leurs rejets sanitaires directement dans l'Oued.
- Une décharge publique est implantée à environ 4 km au nord du barrage.

Il faut signaler que les eaux usées de la ville de Chelghoum laid et Oued Athmania sont évacuées vers la station d'épuration. De même ; l'usine de détergent HEA de Chelghoum laid contient sa propre station d'épuration. Les eaux épurées sont déversées après le barrage. Donc on a ignoré la pollution urbaine et la pollution industrielle.

II. Le Prélèvement de l'eau

II.1. Plan d'échantillonnage

Dans le cadre du suivi de l'état de contamination du Barrage de Hammam Grouz par les activités agricoles de la région, les stations de prélèvement ont été choisies en fonction des sources de pollution possibles ou potentielles (agriculture avoisinante,...). Nous avons tenu compte également des conditions hydrologiques (débit, période des crues et d'étiage...), des conditions météorologiques (période hivernale, printanière, et estivale) et des événements pouvant influencer la charge polluante (période d'épandage, d'arrosage...). Pour cela huit (8) stations ont été choisies selon un gradient de l'embouchure au milieu du barrage et de l'amont jusqu'au l'aval (Figure 18). Au total 24 échantillons, ont fait l'objet des différentes analyses.

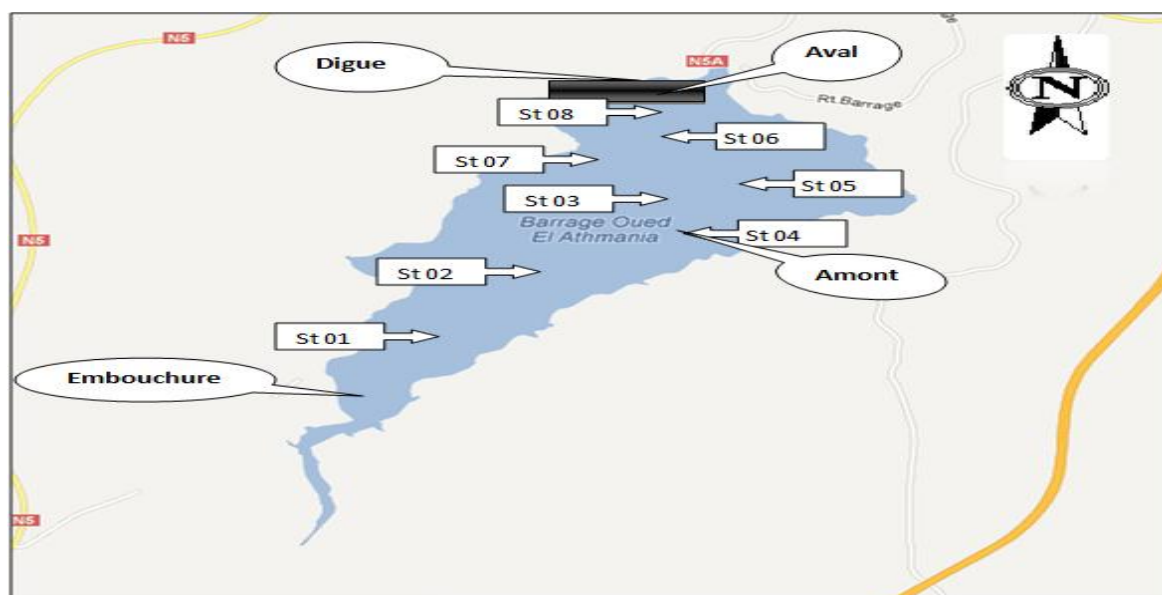


Figure 18 : Plan d'échantillonnage

Nous avons effectué trois prélèvements correspondant aux dates suivantes :

- ✓ Premier prélèvement : 20/11/2012
- ✓ Deuxième prélèvement : 16/01/2013
- ✓ Troisième prélèvement : 07/04/2013

Ces prélèvements ont permis un suivi saisonnier de l'état de contamination du Barrage.

II.2. Matériel et techniques de prélèvement

Les étapes de l'échantillonnage influence directement la qualité des résultats obtenus. Des précautions élémentaires sont alors nécessaires afin de minimiser les risques associés à la contamination et de permettre le maintien de l'intégrité des échantillons [73].

Le prélèvement de l'échantillon d'eau peut s'effectuer de plusieurs façons selon la taille du cours d'eau et l'accessibilité au site, dans notre cas des barrages et les rivières. L'idéal est de prélever au centre du cours d'eau sur 15 à 50 cm de profondeur et de façon à éviter les effets du bord (oxygénation trop près de la surface, mise en suspension de matière solide trop près du fond...), en faisant face au courant d'eau. C'est ce qu'on appelle échantillonnage ponctuel [74,75].

II.3. Flaconnage

Tous nos prélèvements ont été effectués dans des contenants en verre d'une capacité de 2 litres préalablement décontaminés par nettoyage au méthanol puis à l'acétone, ensuite rincés plusieurs fois avec l'échantillon pour assurer la représentativité de l'échantillon. Sur le goulot de chaque flacon remplis, nous avons placé une feuille d'aluminium afin d'empêcher tout contact entre l'échantillon et le bouchon en plastique [75].

II.4. Conditionnement et transport des échantillons

Tous les flacons ont été immédiatement étiquetés pour éviter tout risque de confusion sur l'identité des échantillons (lieu et date de prélèvement) puis sont transportés au laboratoire dans une glacière propre où ils sont conservés à environ 4°C jusqu'au dosage. Les délais de conservation des échantillons sont respectés (tableau 02 annexe 1) [75].

III. Caractérisation physico-chimique de l'eau

III.1. Mesures in situ

La température, le pH, la conductivité électrique et l'oxygène dissous ont été mesurés in situ (sur site) à l'aide d'un appareil digital (Multi paramètre de terrain de type cyberscan waterproof). En effet, ces paramètres sont très sensibles aux conditions du milieu et sont susceptibles de varier dans des proportions importantes s'ils ne sont pas mesurés in situ [76].

III.2. Analyses au laboratoire

Les échantillons des eaux sont analysés au laboratoire en se référant aux méthodes d'analyse chimique décrites par Rodier [76].

NB : Les protocoles des analyses chimiques et l'extraction des pesticides sont donnés dans l'annexe1.

III.2.1. Demande biochimique en oxygène (DBO) (Technique respirométrique)

Le dosage de la DBO est effectué en incubant un échantillon d'eau dans le flacon de l'appareil manométrique (DBO mètre) à l'abri de la lumière et maintenu pendant 5 jours à 20°C. Lors de la biodégradation des matières organiques, les micro-organismes consomment l'oxygène de l'air contenu dans le flacon et libèrent le CO₂. Ce dernier est adsorbé par les pastilles de soude. La mesure est effectuée à l'aide d'un appareil manométrique de DBO mètre de type OXITOP IS6 [60].

III.2.2. Demande chimique en oxygène (DCO) :

C'est la quantité d'oxygène consommée par les matières contenues dans l'eau et oxydable dans des conditions opératoires définies. Ceci concerne toutes les matières oxydables aussi bien organiques que minérales par la méthode volumétrique de bichromates de potassium [76].

III.2.3. Dosage des nitrates

Les nitrates sont dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire selon la méthode décrite par Rodier [76].

III.2.4. Dosage des nitrites

Les nitrites sont dosés selon la méthode au réactif de Zambelli par spectrophotométrie d'absorption moléculaire selon Rodier [76].

III.2.5. Dosage des ortho phosphates

Pour le dosage des orthophosphates, nous avons suivi la méthode de Rodier par spectrophotométrie d'absorption moléculaire [76].

III.2.6. Extraction et analyse des pesticides

L'analyse des pesticides contenus dans l'eau s'effectue le plus souvent par les méthodes chromatographiques notamment la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'analyse directe des échantillons de l'eau par CPG n'est toutefois pas réalisable, il faut, en effet, transférer les pesticides contaminants ces eaux dans un milieu compatible avec l'analyse chromatographique. Une étape d'extraction et de séparation est ainsi strictement nécessaire.

Pour séparer les pesticides de leur matrice aqueuse, différentes méthodes peuvent être utilisées : l'extraction liquide-liquide (ELL), l'extraction sur phase solide (EPS) ou encore l'extraction sur fluide supercritique (EFS) [77].

L'extraction liquide-liquide est la méthode la plus fréquemment utilisée pour séparer les pesticides de l'eau. Cette dernière est basée sur le principe de partage de différents substrats entre la matrice aqueuse et un solvant non miscible.

Il s'agit d'une méthode efficace, présentant toutefois des inconvénients tels que la consommation de grands volumes de solvants, la formation des émulsions, ainsi que les risques liés à l'évaporation des solvants souvent toxiques ou inflammables [78].

III.2.6.1. Choix de la méthode d'analyse

L'analyse consistant à détecter les résidus de pesticides dans l'eau est l'une des tâches les plus difficiles car les teneurs de l'eau en ces composés sont le plus souvent extrêmement faibles. Les pesticides sont, en outre, caractérisés par leur grande diversité notamment

concernant leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que par leur coexistence avec des concentrations souvent élevées de composés interférents.

Une méthode sensible est ainsi nécessaire pour la détection du plus grand nombre de composés possibles [79]. En effet, les techniques chromatographiques ont ouvert de multiples voies d'étude des résidus de pesticides et le perfectionnement des détecteurs a permis d'atteindre des seuils de perception élevés.

Ainsi, en couplant la CPG à un spectromètre de masse, les possibilités analytiques s'élargissent à une gamme très importante de pesticides. Raison pour laquelle, le couplage CPG/ MS représente aujourd'hui la meilleure méthode de dosage pour les pesticides dans les différentes matrices environnementales [80].

III.2.6.2. Protocole d'extraction des pesticides

Pour réaliser une extraction efficace des pesticides, il est impératif de choisir le solvant le mieux adapté selon les caractéristiques des substances qu'on veut extraire. Le choix du solvant s'opère parmi une large gamme de produits de polarité et de densité variables : hexane, éther de pétrole, dichlorométhane, chloroforme, octanol, etc [75].

Notre analyse est une analyse multirésiduelle visant à déceler toute matière active pouvant se trouver dans l'eau quelque soit le groupe chimique auquel cette dernière appartient, nous avons ainsi choisi le dichlorométhane comme solvant d'extraction. Le fait de choisir le dichlorométhane permet d'augmenter l'efficacité d'extraction dès lors que ce dernier est capable d'extraire une large gamme de pesticides avec des polarités très différentes. En effet, en utilisant le dichlorométhane, non seulement les pesticides non polaires, mais également les pesticides polaires, voire même les plus solubles dans l'eau peuvent être retenus sans perte dans la phase organique. En outre, le dichlorométhane présente l'avantage d'être très volatil facilitant ainsi l'étape de concentration d'échantillon [76].

Nous avons réalisé l'extraction liquide-liquide à partir de 250 ml d'eau percolée placée dans une ampoule à décanter de 500 ml auxquels nous avons ajouté 25 ml de dichlorométhane avant que l'ensemble ne soit agité durant 10 minutes.

Après décantation, nous avons récupéré la phase organique puis renouvelé l'extraction deux fois dans les mêmes conditions.

Les trois phases organiques obtenues ont été ensuite réunies puis filtrées à travers un filtre contenant 30 g de sulfate de sodium anhydre afin d'éliminer toute trace d'eau du solvant.

L'extrait a été enfin concentré par évaporation en utilisant un évaporateur rotatif (rotavap) sous vide dans un ballon chauffé dans un bain-marie. Puis l'extrait sec a été dissout à nouveau dans 1 ml d'hexane de qualité CPG.

Après filtration sur des membranes de 0,45 μ m, la phase hexanique peut être analysée directement par CPG sans nécessité de passer par une étape de purification [77].

III.2.6.3. Principe de CPG / SM [66]

En général, le couplage CPG / SM consiste à séparer les composantes d'un mélange et à les identifier à partir de leur spectre de masse caractéristique.

La séparation par CPG comprend la division d'un mélange entre la phase gazeuse mobile et une phase stationnaire.

L'échantillon est d'abord introduit en tête de la colonne puis se retrouve dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. Ce dernier est traversé par le gaz vecteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire va donc provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les composés. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est le détecteur. Cet appareil va produire des ions à partir de chacun des constituants et les séparer en rapport masse / charge (m / z) et à les détecter. Les informations obtenues permettent d'établir les abondances relatives des ions en fonction du rapport m / z et se présentent le plus généralement sous forme d'un histogramme. Ce dernier est spécifique du composé étudié dans les conditions d'analyse appliquées.

III.2.6.4. Appareillage [66]

Nous avons utilisé un chromatographe QP 2010 de SHIMADZU, équipé d'une colonne capillaire apolaire SE 30 (25m, 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 μm). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium N55 dont le débit a été fixé à 0.77 ml / min. L'injection se fait en mode splitless pendant 48 secondes. Ce mode est choisi pour l'analyse de composés faiblement concentrés voire à l'état de traces. En effet, en mode splitless, la fuite est d'abord fermée ce qui permet le transfert de l'intégralité des composés en tête de colonne, puis réouverte afin de purger les vapeurs restantes par la fuite. Un volume d'échantillon de 1 μl est injecté manuellement à l'aide d'une micro seringue. (Figure 19).

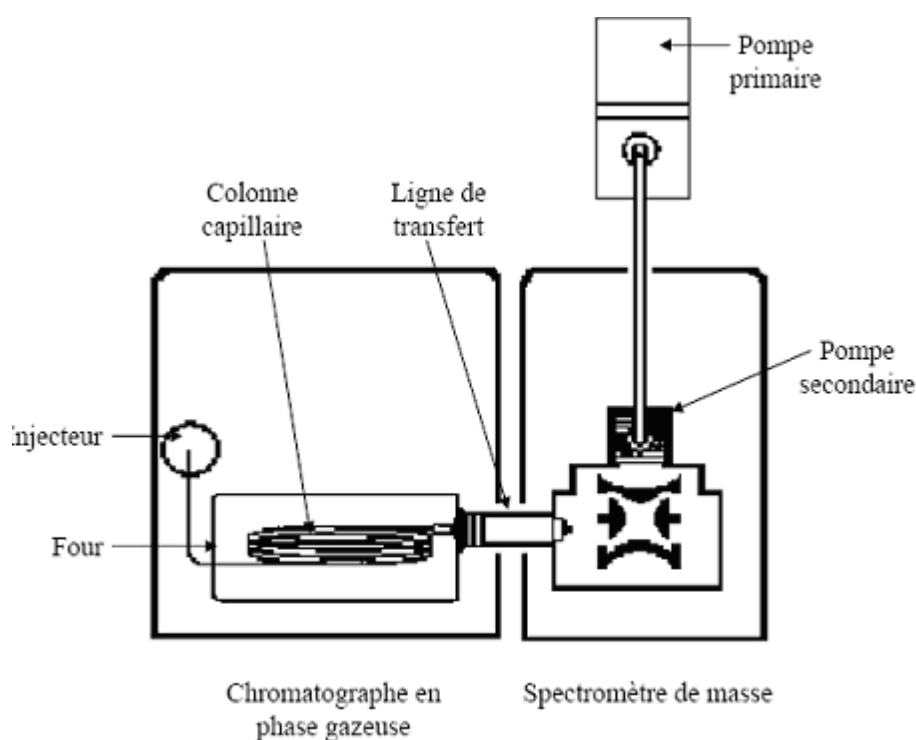


Figure 19 : Schéma d'un appareil de couplage CPG-SM

IV. l'analyse statistique des données

Pour analyser les données de nos résultats on a utilisé l'analyse statistique descriptive à l'aide de logiciel EXEL pour calculer les paramètres suivants :

Les moyennes inter-campagnes, la valeur Maximale, la valeur Minimale, et l'écart-type de moyennes inter-campagnes.

Les résultats sont illustrés en tableaux et histogrammes dans la partie résultats et interprétations.

Résultats et interprétation

I.1. Les résultats des paramètres physicochimiques

Les résultats de l'analyse physico-chimique des paramètres de l'eau sont rassemblés dans les tableaux 03 à 11 et représentés graphiquement dans les Figures 19 à 27.

I.1.1.Température

Les valeurs de températures fluctuent entre une valeur minimale de 13.20 °C enregistrée au niveau de la station 08 durant le mois de janvier 2013 et une valeur maximale de l'ordre de 20.50°C relevée au niveau de la même station pendant le mois d'avril . Ces fluctuations sont généralement temporelles (Figure 19, tableau 03).

Tableau 03 : Variabilité spatiotemporelle de la température (°C) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations	01	02	03	04	05	06	07	08
campagnes								
20/11/2012	19,2	18,9	19,4	19,5	18,8	20,2	20,3	20,2
16/01/2013	13,5	13,9	13,8	13,6	13,3	13,5	13,6	13,2
07/04/2013	18,3	18,5	18,2	18,6	18,7	19,3	19,8	20,5
Moyenne	17,0	17,1	17,1	17,2	16,9	17,6	19,8	17,9
Min	13,2							
Max	20,5							
Ecart – Type	0,9							
Norme (OMS)	T < 25 °C							

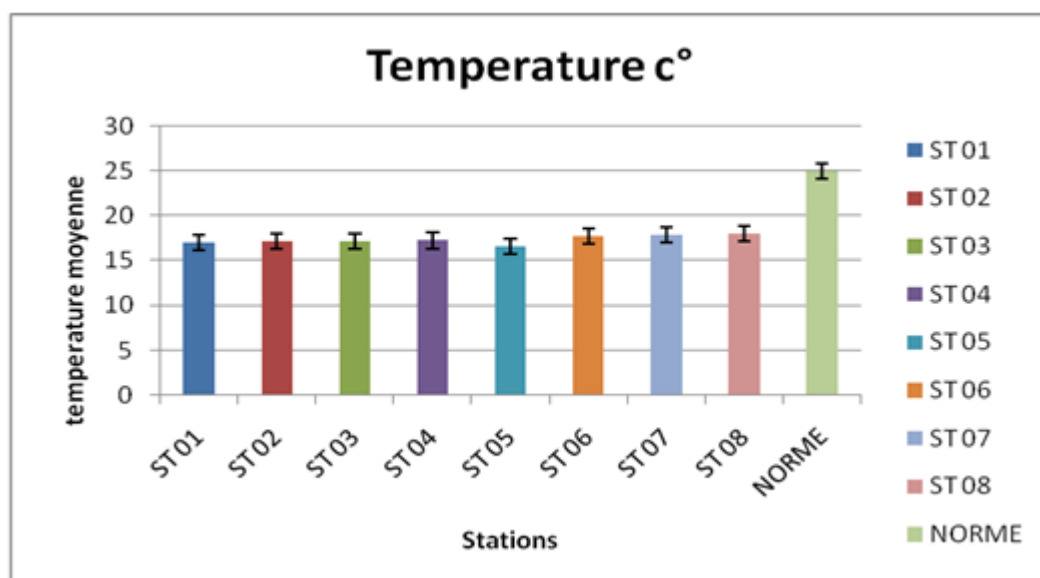


Figure 19 : Variabilité spatio-temporelle des températures (°C) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.2. Les valeurs de pH

Les valeurs du pH mesurées dans les différentes stations durant tous les prélèvements montrent que toutes les valeurs s'échelonnent entre 8.340 et 8.900 (tableau 4 ; figure 20), ce qui indique que les eaux de barrage sont légèrement alcalines. La valeur minimale de pH a été observée dans la station 02 durant le mois de novembre (8.340), et la valeur maximale a été signalée dans la station 08 pendant le mois de janvier (8.900).

Tableau 04 : Variabilité spatio-temporelle du pH des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	8,56	8,34	8,45	8,35	8,36	8,55	8,60	8,57
16/01/2013	8,63	8,45	8,50	8,70	8,65	8,70	8,80	8,90
07/04/2013	8,67	8,50	8,34	8,63	8,73	8,50	8,60	8,72
Moyenne	8,62	8,43	8,43	8,56	8,58	8,58	8,66	8,733
Min	8,34							
Max	8,34							
Ecart – Type	0,10							
Norme (OMS)	pH 6,5-9.5							

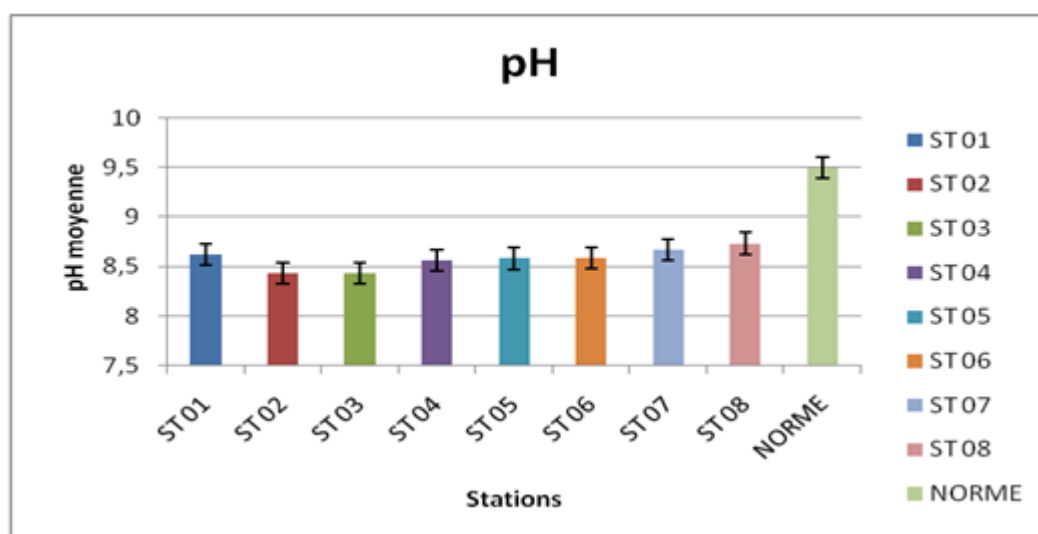


Figure 20 : Variabilité spatio-temporelle de pH des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.3. Conductivité électrique

D'une manière générale, les valeurs de conductivité électrique observée dans les eaux du barrage Hammam Grouz sont très élevées et dépassent la norme de l'OMS (1000 $\mu\text{S}/\text{Cm}$). Les valeurs de la CE se situent entre une valeur minimale de l'ordre de 1290 $\mu\text{S}/\text{Cm}$

observée au niveau de la station 01 durant le mois d'avril et une valeur maximale de l'ordre 1410 $\mu\text{S}/\text{Cm}$, enregistrée dans la station 05 pendant le même mois (tableau 05 ;figure 21).

Tableau 05 : Variabilité spatio-temporelle de la conductivité électrique ($\mu\text{S} / \text{cm}$) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	1370	1365	1390	1360	1370	1380	1395	1340
16/01/2013	1390	1320	1350	1360	1395	1370	1380	1345
07/04/2013	1290	1350	1325	1365	1410	1390	1400	1350
Moyenne	1350	1345	1355	1361	1391	1380	1391	1345
Min	1290							
Max	1410							
Ecart – Type	19,94							
Norme (OMS)	CE <1000 $\mu\text{S}/\text{Cm}$							

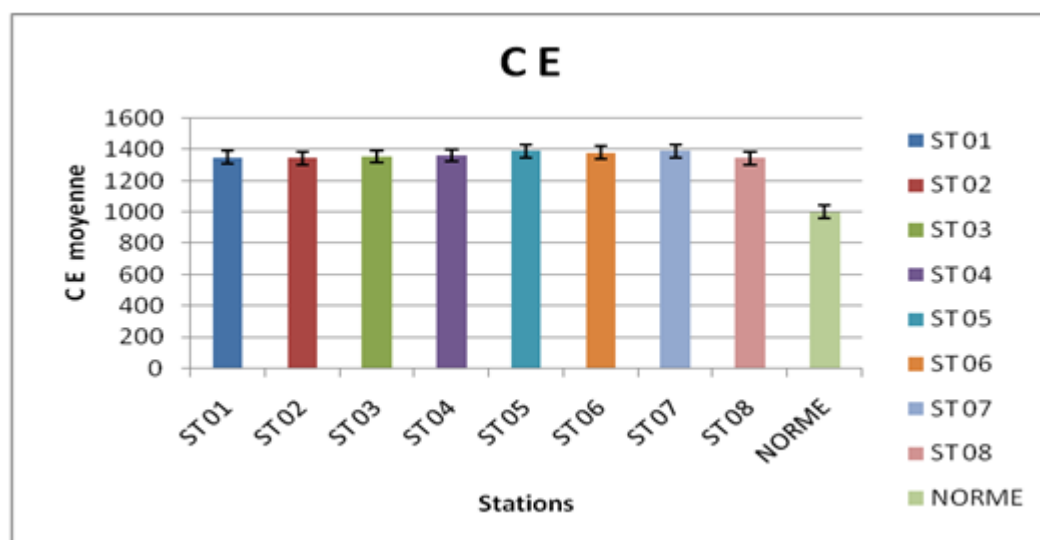


Figure 21 : Variabilité spatio-temporelle de la conductivité électrique ($\mu\text{S} / \text{cm}$) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.4.Oxygène dissous

Selon les résultats obtenus dans les 8 stations de prélèvements, nous constatons que les teneurs en oxygène dissous varient entre 6.85 et 8.05 mg/L. La valeur maximale est observée au niveau de la station 01 durant le mois de janvier, quant à la minimale, elle est enregistrée au niveau de station 02 durant le mois de novembre (tableau 06, Figure 22).

Tableau 06 : Variabilité spatio-temporelle de l'oxygène dissous des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	7,12	6,85	6,90	7,02	7,47	7,80	7,60	7,20
16/01/2013	8,05	7,90	8,01	7,15	7,50	7,90	7,75	7,33
07/04/2013	7,87	7,68	7,98	7,30	7,60	7,85	7,70	7,36
Moyenne	7,68	7,47	7,63	7,15	7,52	7,85	7,68	7,29
Min	6,85							
Max	8,05							
Ecart – Type	0,22							
Norme (OMS)	O2 d 5-7 mg/L							

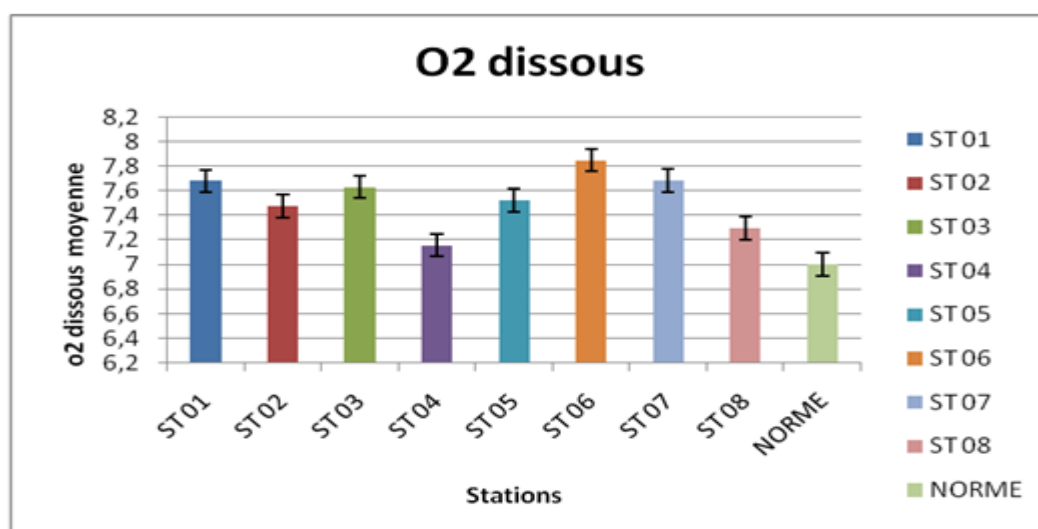


Figure 22 : Variabilité spatio-temporelle d'Oxygène dissous des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.5.Demande biologique en oxygène pendant 5 jours (DBO₅) (mg d'O₂/L)

L'étude du tableau 06 et la figure 22, nous montre que les valeurs de la DBO₅ des eaux du barrage dépassent la norme de l'OMS (3-5 mg/L). Elles varient de 6 à 9 mg d'O₂ /l

Tableau 07 : Variabilité spatio-temporelle de la DBO5 des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	7	6	6	7	7	7	7	7
16/01/2013	8	7	8	7	7	9	7	7
07/04/2013	7	7	8	8	6	9	8	8
Moyenne	7,33	6,66	7,33	7,33	6,66	8,33	7,33	7,33
Min	6							
Max	9							
Ecart – Type	0,51							
Norme (OMS)	3-5 mg/L							

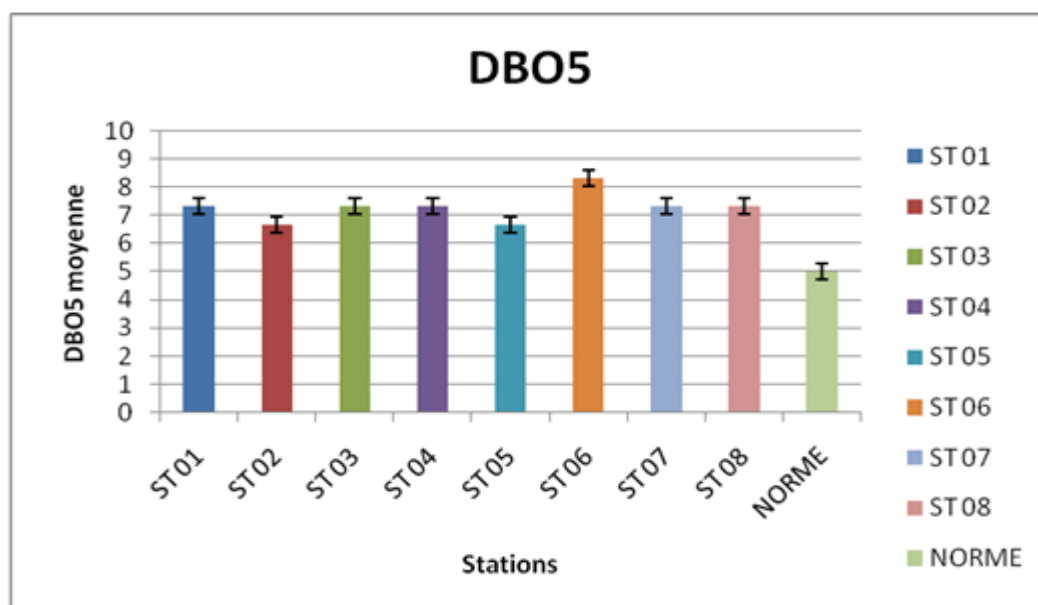


Figure 23 : Variabilité spatiotemporelle de la DBO₅ des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.6. Demande chimique en oxygène DCO

Nous observons que les valeurs de la DCO sont élevées et variables dans les 8 stations (tableau 08) et (Figure 24).

Les valeurs de la DCO varient de 26.4 mg d'O₂/l en novembre à 88.0 mg d'O₂/l pendant les mois de janvier et avril.

Tableau 08 : Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	61,6	35,2	52,8	44,0	79,2	52,8	26,4	35,2
16/01/2013	70,4	26,4	44,0	61,6	88,0	70,4	35,2	26,4
07/04/2013	88,0	44,0	35,2	52,8	88,0	88,0	52,8	35,2
Moyenne	73,33	35,20	44,0	52,80	85,06	70,40	38,13	32,26
Min	26,4							
Max	88,0							
Ecart – Type	19,95							
Norme (OMS)	DCO 20-25 mg/L							

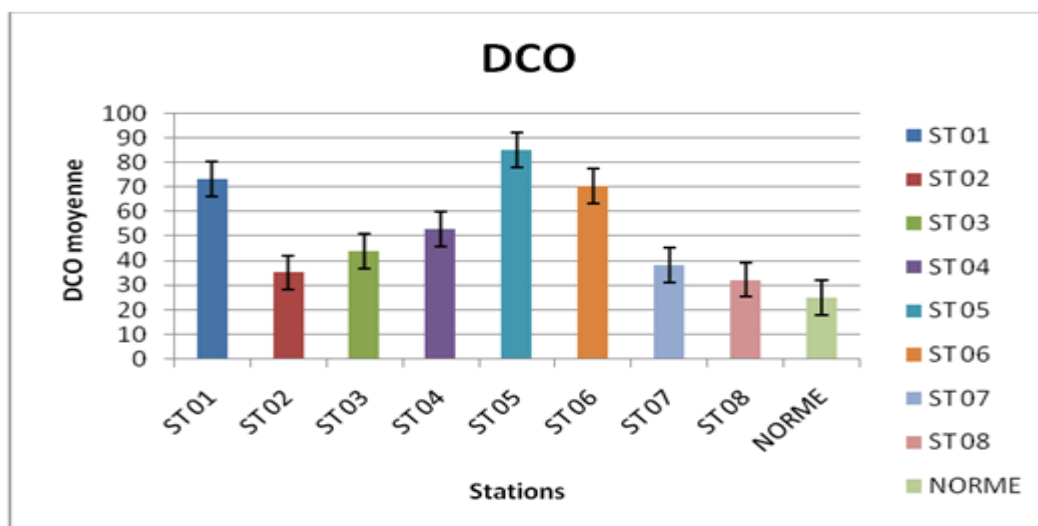


Figure 24 : Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.7. Les teneurs en nitrates

D'une manière générale, les teneurs en NO_3^- obtenues au cours de notre étude sont relativement faibles. Ces teneurs varient entre une valeur minimale de l'ordre de 1.200 mg/l observée dans la station 08 durant le mois de novembre, et une concentration maximale de l'ordre 2.950 mg/l signalée au niveau de la station 05 durant le mois d'avril (tableau 09 et Figure 25).

Tableau 09 : Variabilité spatiotemporelle des nitrates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	2,80	2,52	2,70	2,17	2,24	2,09	1,80	1,20
16/01/2013	2,00	2,33	2,30	2,23	2,35	2,20	1,90	1,60
07/04/2013	2,20	2,30	2,80	2,20	2,95	2,80	2,20	1,70
Moyenne	2,33	2,38	2,60	2,20	2,51	2,36	1,96	1,50
Min	1,20							
Max	2,95							
Ecart – Type	0,35							
Norme (OMS)	No ³ < 45 mg/L							

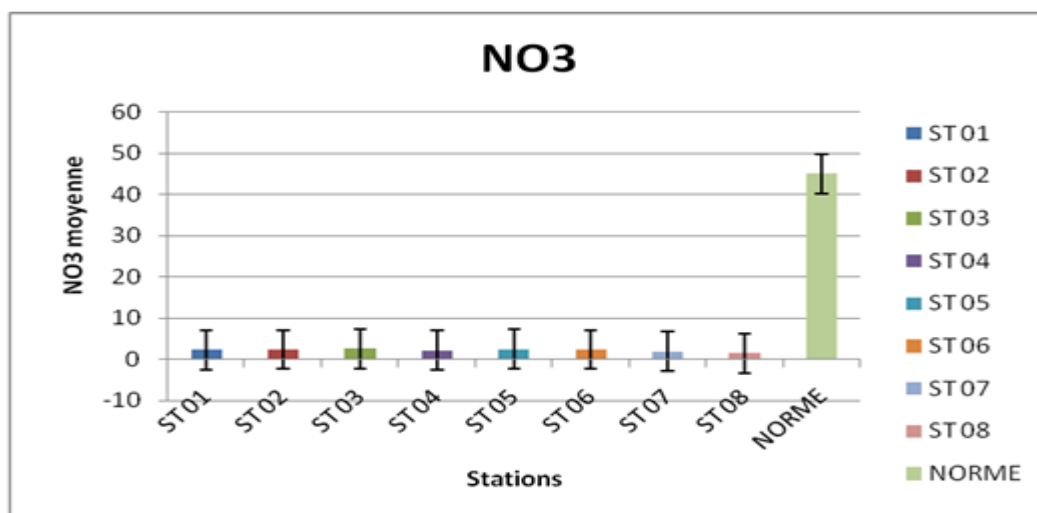


Figure 25 : Variabilité spatiotemporelle de Nitrates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.8. Concentrations en nitrites

Les résultats de notre étude révèlent que les teneurs en ions NO₂⁻ dépassent la norme de l'OMS (0.1 mg/l) (tableau 10 et Figure 26). La teneur la plus faible est de 0,141 mg/l. Elle

est observée au niveau de la station 08 durant le mois d'avril alors que la teneur la plus élevée est celle enregistrée dans la station 01 durant le mois de janvier (0,382 mg/l).

Tableau 10 : Variabilité spatiotemporelle des Nitrites (mg / l) des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

Stations Campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	0,357	0,295	0,312	0,302	0,369	0,356	0,255	0,189
16/01/2013	0,382	0,322	0,295	0,224	0,298	0,334	0,229	0,156
07/04/2013	0,335	0,350	0,325	0,258	0,270	0,215	0,193	0,141
Moyenne	0,358	0,322	0,310	0,261	0,312	0,301	0,225	0,162
Min	0,141							
Max	0,382							
Ecart – Type	0,06							
Norme (OMS)	NO ₂ ⁻ <0.1 mg/L							

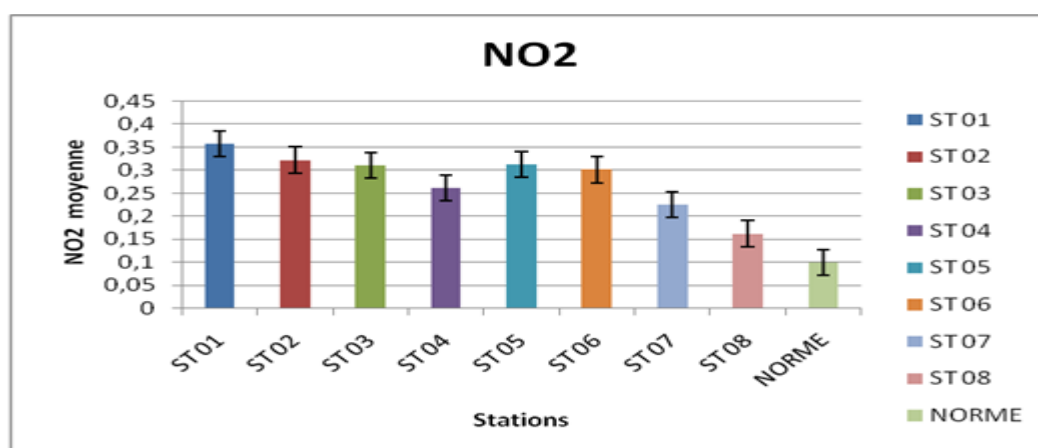


Figure 26 : Variabilité spatiotemporelle de Nitrites des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement.

I.1.9. Les Orthophosphates

L'examen du tableau 11 et de la figure 27 permet de constater que les teneurs des orthophosphates sont variables d'une station à une autre et dépassent la norme de l'OMS (0.7 mg/l). La valeur maximale est de 1.350 mg/l enregistrée dans la station 01 pendant le mois

d'Avril. La valeur minimale est enregistrée dans la station 08 (0.750 mg/l) pendant le mois de novembre.

Tableau 11 : Variabilité spatiotemporelle des Orthophosphates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement

Stations campagnes	01	02	03	04	05	06	07	08
20/11/2012	1,33	1,10	0,90	1,30	1,20	0,97	0,89	0,75
16/01/2013	1,25	0,95	1,09	1,10	1,15	0,85	0,80	0,78
07/04/2013	1,35	1,20	1,15	1,25	1,20	0,95	0,90	0,92
Moyenne	1,31	1,08	1,04	1,21	1,18	0,92	0,86	0,81
Min	0,75							
Max	1,35							
Ecart – Type	0,17							
Norme (OMS)	$\text{PO}_4^{3-} < 0.7 \text{ mg/L}$							

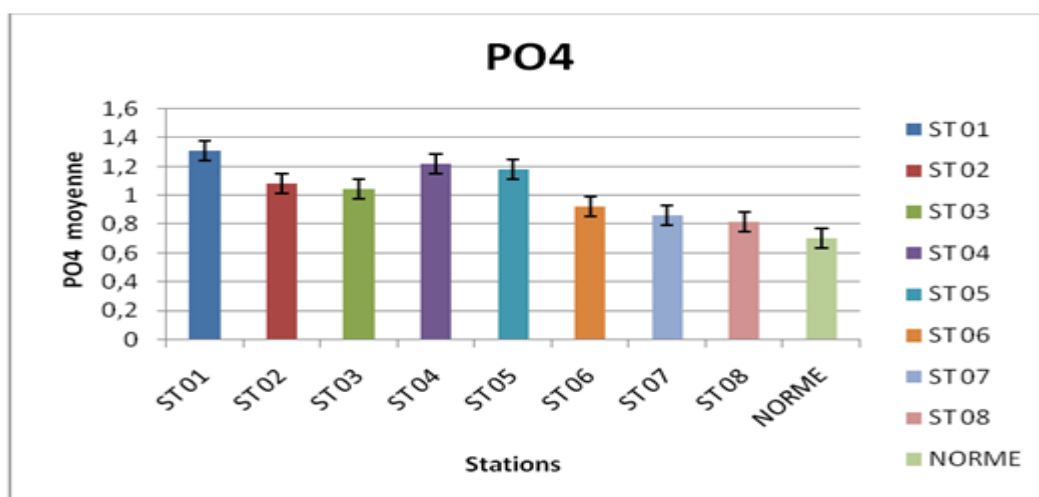


Figure 27 : Variabilité spatiotemporelle des orthophosphates des eaux du barrage Hammam Grouz durant les trois campagnes de prélèvement

I.1.Résultats de la recherche des résidus des pesticides

Les échantillons des eaux du barrage de Hammam Grouz ont subi une étape d'extraction et de dosage par CPG/SM afin de déceler les traces de résidus de pesticides. Les différents spectres obtenus sont représentés dans l'annexe 02. Le but de cette analyse n'est pas d'obtenir une quantification des substances, mais de mettre en évidence une éventuelle contamination par les résidus de pesticides. Il s'agit d'une analyse qualitative

La technique d'identification des composés repose principalement sur l'interprétation des spectres de masse. Cette identification est faite par comparaison avec la bibliothèque de spectres de masse NIST « The National Institute of Standards and Technology » comportant des références pour 147198 molécules différentes. Cette banque de données fournit pour chaque spectre une liste de substances avec leur poids moléculaire, leur pic de base, leur pureté et leur fit (ajustement).

L'analyse globale des spectres obtenus montre l'existence d'une similitude des composés décelés avec toutefois des pics d'intensité variable d'un échantillon à l'autre. On constate, globalement, peu de variations dans la nature des molécules identifiées dans l'ensemble des échantillons analysés.

Pour l'ensemble des chromatogrammes des échantillons analysés, nous constatons une forte présence des pics contaminants de phtalates apparaissant au début des spectres, à la fin et parfois au début et à la fin dans le même spectre. Ces pics contaminants apparaissant parfois avec une forte intensité, ce qui nous laisse supposer qu'ils proviendraient de la colonne d'injection qui est en plastique.

Nous avons choisi de présenter quelques chromatogrammes dans ce qui suit (figures 28 à 33):

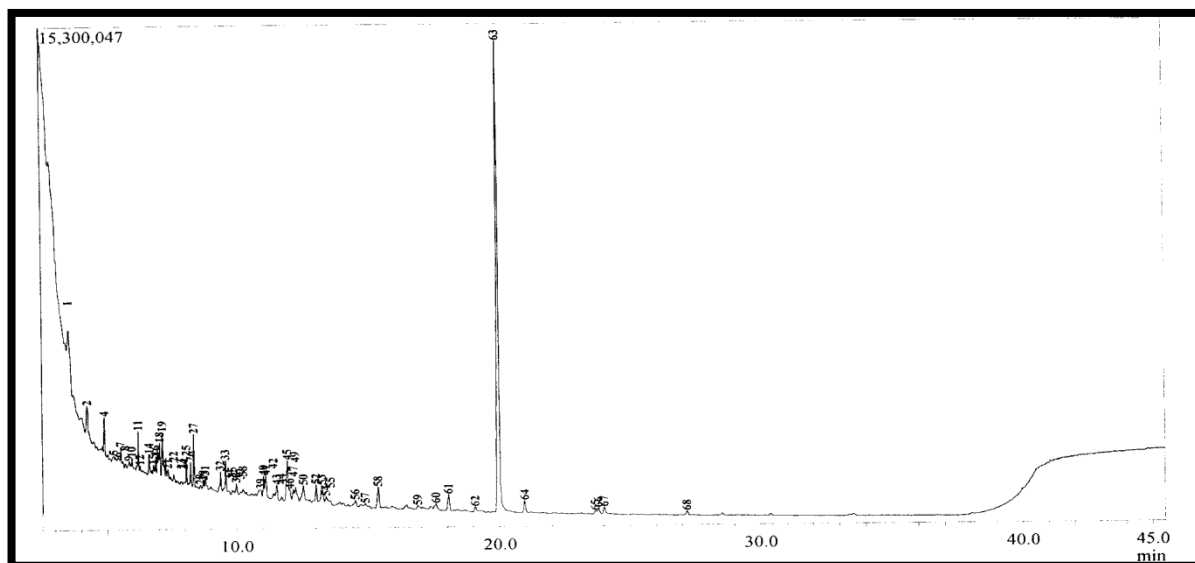


Figure 28: Profil chromatographique de la 2^{ème} station (première campagne d'échantillonnage).

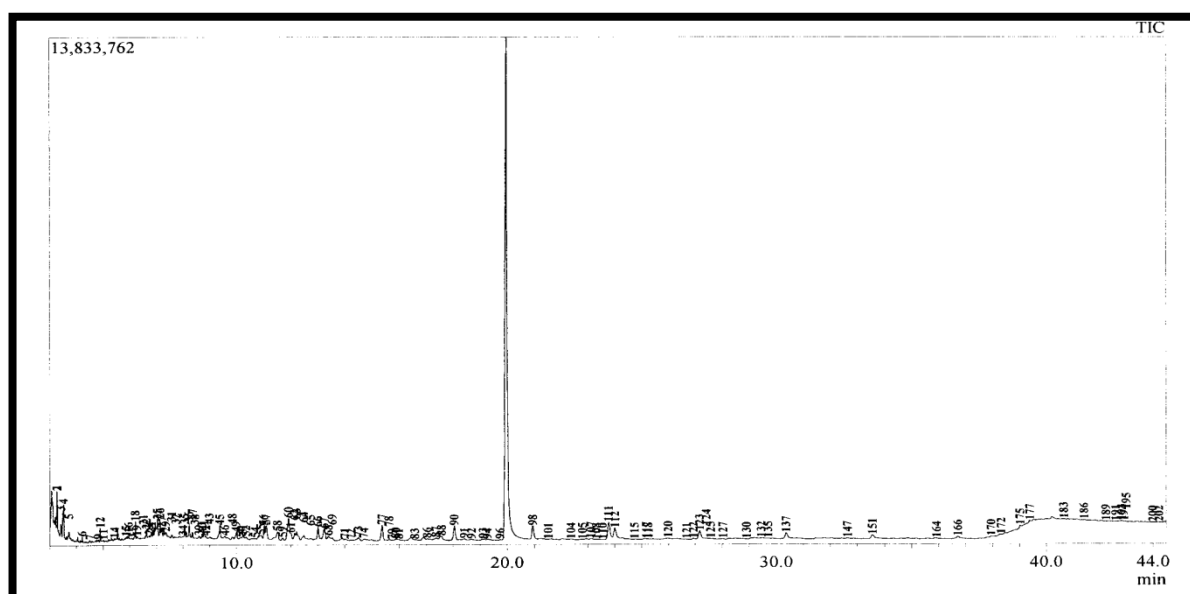


Figure 29: Profil chromatographique de la 8^{ème} station (deuxième campagne d'échantillonnage).

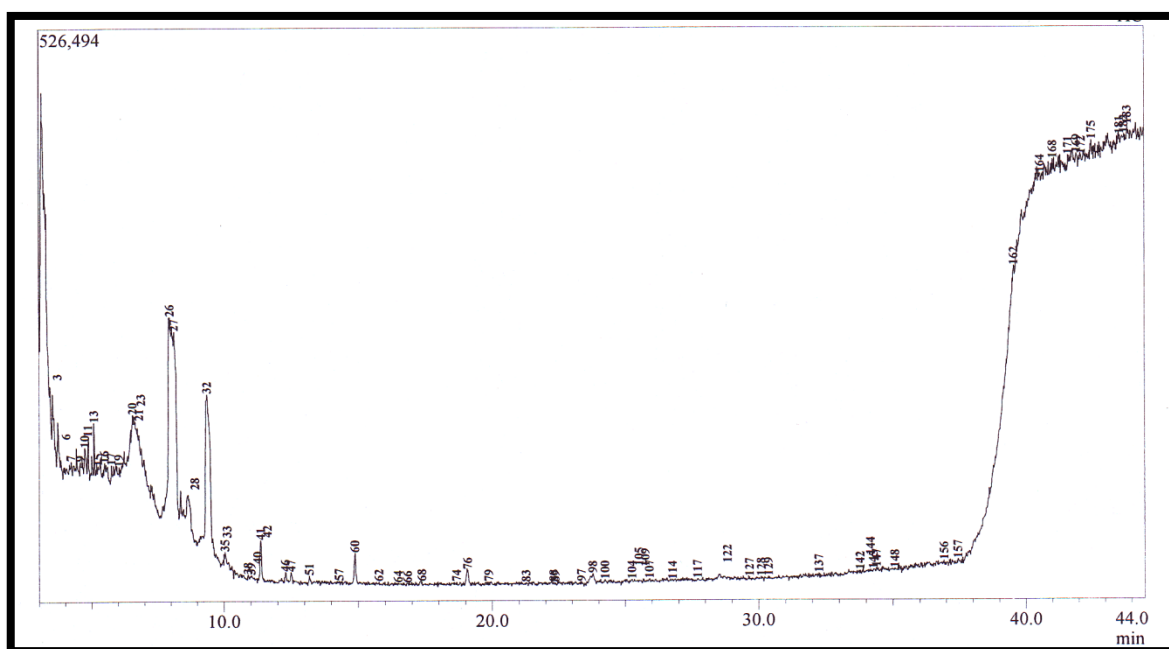


Figure 30: Profil chromatographique de 7^{ème} station (deuxième campagne d'échantillonnage).

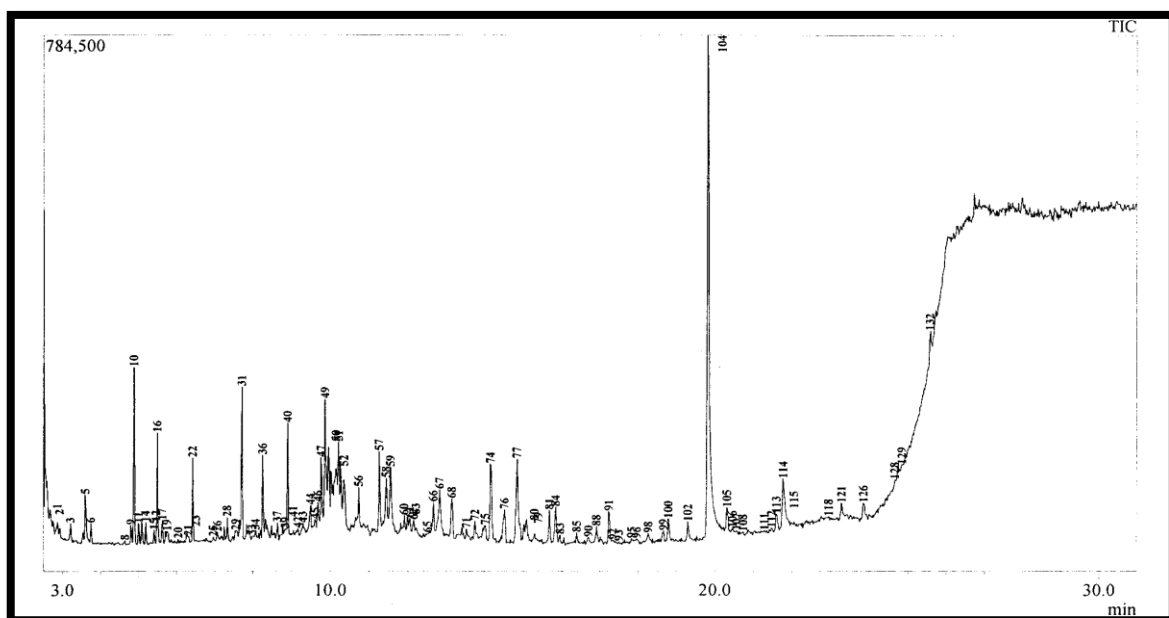


Figure 31: Profil chromatographique de la 1^{ère} station (troisième campagne d'échantillonnage).

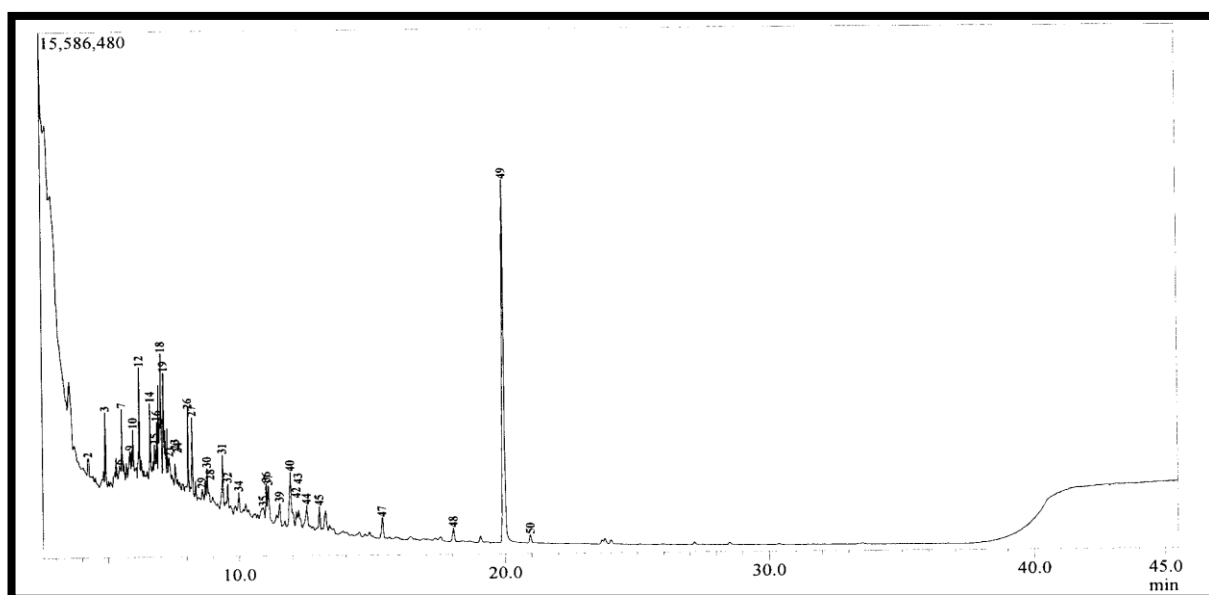


Figure 32: Profil chromatographique de la 1^{ère} station (première campagne d'échantillonnage).

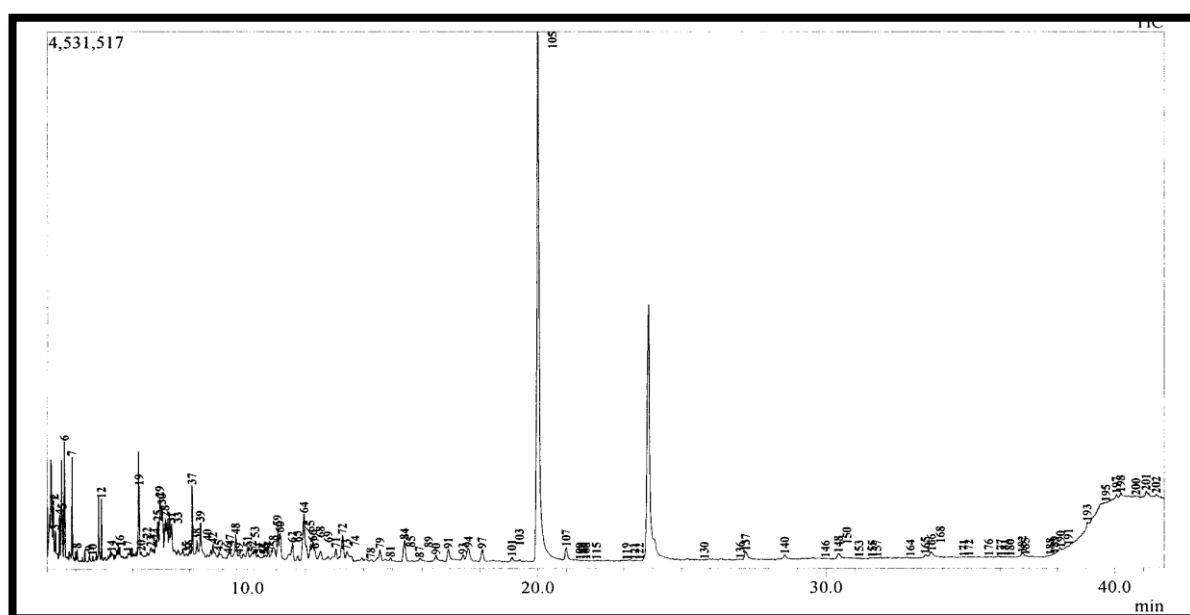


Figure 33: Profil chromatographique de la 4^{ème} station (deuxième campagne d'échantillonnage).

L'analyse des profils spectraux des différents échantillons n'a pas permis de déceler de molécules pesticides, à des doses décelables par la méthode analytique employée.

L'interprétation des spectres des composés se trouvant à l'état de traces dans certains échantillons analysés a, en effet, été limitée notamment par un trop fort bruit de fond, qui empêche de distinguer les spectres de masse des composés trace et qui nous a permis de détecter la présence de plusieurs substances organiques telles que les composés alcooliques : (2-propanol,1,3-dimercapto : pic 5 et ethanol,2-octadecyloxy : pic 86 de la figure 29), des acides : (sulfurous acid, pentyl undecyl ester : pic 17 et phthalic acid, nonyl tridec-2-yn-1-yl ester : pic 33 de la figure 30) et les esters : (butyric acid, heptafluoro-, butyl ester : pic 92 et oxalic acid, butyl 2-isopropylphenyl ester : pic 46 de la figure 33), les médicaments : (amyl nitrite : pic 109 et eicosane : pic 32 de la figure 31).

Nous avons aussi détecté ,dans tous les échantillons analysés, des composés phtalates suivants en quantités notoires (dibutyl phtalate : pic 33 , naphthalene,2,3,6-trimethyl : pic 10 de la figure 28), des composés benzéniques (benzene,1-pentyloctyl : pic 42 , benzene,1-methyldodecyl : pic 39 de la figure 29) et des composés phenoliques (phenol,4-[1,1-dimethoxymethylpropyl] : pic 43 et phenol,4-[1,1,3,3-tetramethylbutyl] : pic 47 de la figure 31).

Díscussíon

Discussion des résultats

I. Les analyses physico-chimiques

I.1. La température

Les résultats obtenus au cours de notre étude montrent que les températures moyennes de l'eau sont inférieures à la norme de l'OMS qui est de 25°C.

La température de l'eau est un paramètre important pour la vie aquatique en rivière. En fait, la majorité des paramètres physico-chimiques et biochimiques sont dépendants de la température [81]. Ainsi, un réchauffement entraîne l'apparition des algues flottantes et des organismes aquatiques indésirables [82].

L'élévation de la température s'accompagne toujours d'une modification de densité, d'une réduction de la viscosité, d'une augmentation de la tension à vapeur saturante à la surface (évaporation) et d'une diminution de la solubilité de l'oxygène dont la carence peut conduire à une situation critique se traduisant par une accumulation des déchets tels que S_2H , SO_2 , CH_4 et la matière organique. Ainsi, les phénomènes de fermentation sont facilités par l'élévation de la température d'où l'apparition d'odeurs nauséabondes dans les cours d'eau et les barrages. La température de l'eau varie en fonction de la température extérieure (l'air), des saisons, de la nature géologique et de la profondeur du niveau d'eau par rapport à la surface du sol [83].

Les différentes températures enregistrées durant les trois saisons varient en fonction de la température atmosphérique. La température est basse durant la période des crues et élevée durant la période d'étiage. Cette élévation favorise une prolifération des algues ce qui est vérifié, dans notre étude, puisque lors de nos prélèvements d'avril, nous avons remarqué ce phénomène (prolifération des algues) presque dans toutes les stations, en raison des températures élevées mais aussi la présence du phosphore.

La différence de température constatée entre les stations n'est pas considérable et peut être expliquée par la situation géographique, l'exposition au soleil et la profondeur du niveau de l'eau de chaque station.

I.2. Le pH

Le pH des eaux de surface est déterminé, en partie par la nature géologique du bassin de drainage. Pour le pH des eaux de Hammam Grouz, les résultats de notre étude ont montré que les valeurs moyennes se trouvent dans l'intervalle de la norme fixée par l'OMS (6.5 à 9.5).

D'une manière générale, le pH moyen des eaux de Hammam Grouz est neutre à légèrement alcalin, ce qui reflète clairement l'influence de la nature géologique du bassin versant sur la composition chimique des eaux. En effet, le bassin versant drainé est formé essentiellement par des roches sédimentaires et calcaires (géologie de la zone d'étude).

Le pH influence la plupart des processus chimiques et biologiques des écosystèmes aquatiques et c'est un facteur limitant : si le pH est inférieur à 4,5 ou supérieur à 10, il devient toxique pour les organismes vivants [84]. Le pH peut être aussi influencé par d'autres facteurs tels que les conditions climatiques. Ainsi, la température élevée conduit indirectement au déplacement de l'équilibre calcaire-carbonique vers la formation des carbonates sous l'effet de la photosynthèse qui provoque une élévation de pH [85].

Les eaux du barrage en embouchure (station 01) et en aval (station 07 et 08) sont légèrement plus basiques qu'en amont et au milieu (d'autres stations) ce qui est dû à la masse polluante ramenée par l'Oued Rhumel pour la 1^{ère} station, le drainage des terrains agricoles et l'altération chimique des roches (sédimentaires et calcaires) pour les stations 07 et 08 entraînant une élévation du pH liée à la dégradation de la matière organique (station 01) et l'enrichissement en sel minéraux (stations 07 et 08).

La différence entre les saisons n'est pas significative. Ceci pourrait s'expliquer par l'usage intensif des engrais durant toute l'année (drainage des terrains agricoles), ainsi que la charge polluante générée par les fermes et les habitations.

I.3. La conductivité électrique

La conductivité donne une mesure indirecte de la concentration en sels minéraux dissous dans l'eau et détectée par la teneur en ions libres.

Pour l'ensemble des stations, notre étude a montré des valeurs de la conductivité supérieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{Cm}$ (norme de l'OMS), ce qui indique que les eaux du barrage sont plus riches en éléments dissous. Cet enrichissement est attribué au drainage des terrains

agricoles. Ainsi, le bassin versant de Hammam Grouz est formé essentiellement par les roches calcaires et sédimentaires qui sont plus sensibles à l'altération chimique et en conséquence la mise en solution des minéraux consécutifs de ces terrains [89]. A ceci, s'ajoute la minéralisation de la matière organique (issue des débris des récoltes culturales et même les rejets occasionnels des fermes implantées au voisinage de l'oued Rhumel qui alimente le barrage). Nous constatons aussi que la conductivité s'accroît progressivement de l'amont vers l'aval. Ceci pourrait être dû au taux de matières en suspension plus élevé en amont qu'en aval, et par conséquent l'adsorption des sels en amont [90].

Dans les eaux de Hammam Grouz, la conductivité a tendance à évoluer avec la saison ; elle est plus élevée durant la saison sèche par rapport à la saison humide ce qui peut être expliqué par une concentration des éléments chimiques durant la période d'étiage suite à une évaporation de l'eau (la climatologie de la zone d'étude), et une dilution due aux apports pluvieux de la période des crues.

I.4. L'oxygène dissous

Les résultats de notre étude montrent que les valeurs d'oxygène dissous sont variables d'une station à une autre et dépassent la norme de l'OMS (5-7). Ce qui peut être expliqué par l'accélération du débit, ainsi que l'exposition aux courants d'air et le mouvement de brassage de l'eau entraîne un enrichissement en oxygène.

La présence d'oxygène dissous dans l'eau est indispensable au développement de la vie animale (en particulier pour les poissons) et végétale (la photosynthèse). Sa concentration est contrôlée par plusieurs processus physiques et biologiques variables dans l'espace et dans le temps tels que la température, la photosynthèse, l'échange avec l'atmosphère et la charge des eaux en matière organique [91].

Dans notre étude, l'évolution saisonnière de l'oxygène dissous montre des concentrations élevées en période humide par rapport à la période sèche. Ceci serait essentiellement dû à la diminution de la température de l'eau; car une eau froide contient une plus grande quantité d'oxygène dissous qu'une eau chaude [92], et aux fortes vitesses des vents qui engendrent un brassage continue de la masse d'eau et par conséquent un enrichissement de la phase dissoute en oxygène dissous pendant la saison hivernale. Le débit important enregistré durant la période de pluie peut aussi augmenter l'échange de l'oxygène avec l'atmosphère et faciliter ainsi et la circulation de l'air et par la suite influencer la

concentration en oxygène dissous. En effet, les valeurs élevées sont enregistrées dans les stations (01, 02, 03, 06) qui ont connu la crue pendant la campagne de janvier 2013. Cependant, pendant la saison estivale, le réchauffement de l'eau et le faible débit de l'oued provoquent une diminution de la dissolution de l'oxygène dissous, aggravée par une augmentation de la consommation de l'oxygène par les organismes et une chute de la vitesse des vents.

Les faibles teneurs en oxygène dissous observées dans les stations (04, 05 et 08) sont dues à la situation géographique (mal exposées aux courants d'air).

I.5. La demande biologique en oxygène (DBO₅)

La DBO₅ constitue une mesure de la pollution de l'eau par les matières organiques biodégradables [92]. Selon l'OMS, la commission de la directive internationale de l'eau potable prévoit pour les eaux superficielles destinées à la production de l'eau alimentaire, que pour un traitement physique simple et une décontamination microbienne simple, la valeur guide doit être inférieure à 3 mg d'O₂/l. Dans des limites raisonnables de 3-5 milligrammes par litre, la DBO₅ peut être plutôt favorable à la vie aquatique et il est admis qu'une DBO₅ inférieure à 1 mg/l peut être considérée comme normale, entre 1 et 3 comme acceptable et au-delà de 3 à 5 comme douteuse ou anormale [93].

Pour nos résultats, la DBO₅ moyenne des eaux du barrage sont élevées et dépassent la valeur guide fixée par l'OMS (3-5 mg/l).

D'un point de vue spatial, nos résultats montrent une diminution de la DBO₅ de l'embouchure vers le milieu (station 01, 02) et de l'amont vers l'aval sauf la station 06 qui a une valeur élevée. Ce qui peut être expliqué par, l'accumulation de la matière organique issue de la biomasse noyée en aval du barrage, auxquelles s'ajoute la matière organique issue des engrais organiques utilisées par les agriculteurs et quelques rejets occasionnels par les habitants et les fermes voisins de l'oued Rhumel qui alimente le barrage.

Pour la station 06, sa forte valeur de DBO₅ serait liée à l'accumulation de la matière organique des débris des végétaux (présence des arbres et des espaces verts tout près de la station 06)

I.6. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est un test permettant d'estimer la teneur en matière organique et minéral d'une eau. C'est une mesure du carbone total à l'exception de certains composés, tel que le benzène, qui n'est pas complètement oxydés dans les conditions de l'essai [90].

Les eaux des égouts, les eaux résiduaires industrielles et les eaux polluées consomment de l'oxygène par les actions réductrices sans intervention des micro-organismes [93].

Pour nos résultats, les valeurs de la DCO observées nous permettent de conclure qu'elles dépassent largement la norme de l'OMS (30 mg/L). De ce fait, nous pouvons déduire que la charge polluante est élevée avec la présence des matières non biodégradables car la DCO est supérieure à la DBO5.

L'évolution spatiale (selon les stations) montre une diminution de l'embouchure (station 01) vers le milieu et de l'amont (station 05) vers l'aval ce qui serait due à l'accumulation des polluants dans la retenue en embouchure et en amont du barrage, et une diminution de la charge polluante en aval.

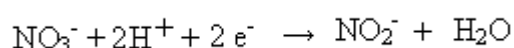
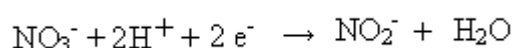
D'un point de vue temporel (selon les saisons), la DCO a tendance à évoluer avec la saison ; elle est maximale en période des basses eaux suite au phénomène de concentration, et minimale durant la période des hautes eaux qui est due à la dilution suite aux pluies.

I.7. Les nitrate

Les nitrates (NO_3^-) représentent la forme la plus oxygénée de l'azote, c'est une forme très soluble. Sa présence dans l'eau est liée à l'utilisation des engrais chimiques et les rejets domestiques [93].

Pour l'ensemble des stations, nos résultats montrent que les teneurs en nitrates sont très faibles et sont loin de dépasser la norme de potabilité fixée par l'OMS (45 mg/l).

On peut expliquer ces teneurs faibles par la réduction des nitrates en nitrites par les bactéries dénitrifiantes selon l'équation suivante :



La distribution spatiale montre une diminution des concentrations des nitrates de l'embouchure vers le milieu et de l'amont vers l'aval ce qui peut être expliqué par la situation géographique de chaque station. Pour les stations situées en embouchure et en amont du barrage les teneurs enregistrées seraient liées aux eaux de drainage des terrains agricoles du bassin versant et aux eaux usées des habitations.

L'évolution temporelle montre une faible différence entre les trois saisons qui est expliquée par le phénomène de concentration et la dilution.

I.8. Les nitrites

Les nitrites NO_2^- ou azote nitreux, représentent une forme moins oxygénée et moins stable. C'est un passage entre les nitrates et l'ammonium, c'est une forme toxique. Les nitrites sont répandus dans le sol, les eaux et dans les plantes mais en quantités relativement faibles. Dans les eaux de surface leurs teneurs excèdent rarement 0.1 mg/l. Il est toutefois important de signaler que les eaux de contact avec certains terrains peuvent contenir des nitrites indépendants de toute souillure [92].

Dans les eaux du barrage Hammam Grouz, notre étude a montré des teneurs supérieures à la limite fixée par l'OMS (0.1 mg/l). Ces teneurs élevées des nitrites proviendraient soit de l'oxydation incomplète de l'ammonium, soit d'une réduction des nitrates qui sont d'origine agricole, sous l'influence des bactéries dénitrifiantes [90].

Notre étude a montré une diminution des concentrations des nitrites de l'embouchure vers le milieu et de l'amont vers l'aval ce qui peut être expliqué par la situation géographique de chaque station. Pour les stations situées en embouchure et en amont (station 01,02 et 05) du barrage les teneurs élevées seraient liées aux eaux de drainage des terrains agricoles du bassin versant et aux eaux usées des habitations, et à l'absence de cette charge en aval.

I.9. Les orthophosphates

Le phosphore est naturellement présent dans les eaux superficielles en faible quantité, il est déterminant pour la productivité des écosystèmes aquatiques [93]. Cet élément joue un rôle très important dans le développement des algues ; il est susceptible de favoriser leur multiplication dans les eaux des lacs où elles contribuent à l'eutrophisation. Les phosphates font partie des anions facilement fixés par le sol, leur présence naturelle dans l'eau est liée

aux caractéristiques des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique. Des teneurs supérieures à 0.5 mg/l doivent constituer un indice de pollution [90]. .

D'une manière générale, les résultats de notre étude sur le barrage de Hammam Grouz montrent des concentrations élevées en orthophosphates dépassant la valeur guide fixée par l'OMS (0.7 mg/l), ce qui révèle une situation douteuse avec un état anormal et critique. Cette situation peut être attribuée d'une part, au lessivage des terres agricoles du bassin versant traitées par les engrais et d'autre part aux rejets occasionnel des fermes et habitations voisines,

D'un point de vu spatiale, les stations situées en embouchure et en amont du barrage station (01, 04 et 05) contiennent des teneurs élevées en phosphates par rapport aux autres stations situées au milieu et en aval. Ceci peut être attribué d'une part, au lessivage des terres agricoles du bassin versant traitées par les engrais et d'autre part, par les eaux usées charriées par l'Oued qui alimente le barrage. Les faibles teneurs en phosphates peuvent être expliquées par l'absence de la charge polluante et le phénomène de dilution.

Une petite différence est remarquée entre les saisons qui seraient due sans doute au phénomène de concentration en périodes sèches et aux phénomènes de dilution suite aux précipitations enregistrées dans la période des crues.

II. Pesticides

Le développement de l'agriculture est accompagné par l'utilisation des produits phytosanitaires partout dans le monde. Cette utilisation a montré ses avantages notamment dans l'augmentation des rendements de production par l'élimination ou la réduction des déprédateurs des cultures. Toutefois, derrière ces bienfaits, peuvent se cacher des effets insidieux dont les méfaits sur l'environnement, sur la qualité des produits agricoles et sur la santé des populations. Les mécanismes impliqués dans la présence de pesticides dans les eaux sont nombreux, complexes (de nature physique, chimique et biologique), interagissent les uns avec les autres, et pour la plupart, jouent un rôle de filtre protecteur à l'égard de ces eaux [94].

L'analyse des profils spectraux des échantillons prélevés lors des trois campagnes n'a permis de mettre en évidence ni des molécules de pesticides, ni leurs métabolites. Le facteur primordial pouvant expliquer la non-détection de produits phytosanitaires dans la totalité des échantillons prélevés sont les conditions climatiques particulières ayant précédé l'étape de l'échantillonnage des eaux. En effet, les conditions climatiques notamment la pluviométrie sont considérées par plusieurs auteurs comme étant les plus impliquées dans le déterminisme du transfert des pesticides dans les eaux [95].

La pluviométrie doit, en effet, être considérée sous différents aspects, à la fois dans son intensité et sa distribution dans le temps. Les résultats de plusieurs travaux indiquent que le temps qui sépare l'application du pesticide de la première pluie efficace serait le facteur majeur qui contrôle les pertes par lessivage des pesticides. Ainsi, à mesure que le temps passe entre l'application et la pluie, les auteurs observent une baisse ou des pertes totales de pesticides [96].

Nous avons supposé que le lessivage de la saison pourrait être pris en compte. Il est alors fort possible que des phénomènes de lessivage ont entraîné les molécules de pesticides vers la nappe. De l'autre côté, les données pluviométriques durant la période hivernale étaient des plus favorables pour augmenter le transfert rapide et la contamination des eaux souterraines et la dilution de la concentration des pesticides.

Autre hypothèse pouvant expliquer la non-détection des pesticides dans les échantillons des eaux prélevées se trouve dans la méthodologie. D'abord, l'analyse des différents spectres a révélé une forte contamination par les composés phtalates. Cette contamination constitue, en effet, une contrainte analytique majeure dans l'analyse des résidus

de pesticides dans les matrices environnementales. Ceci est due au fait que les pics de ces composés sont souvent d'une forte intensité pouvant ainsi recouvrir ceux des éléments présents à l'état de traces dans l'échantillon incluant ceux des pesticides recherchés, raison pour laquelle, il est fortement recommandé dans ce type d'analyses d'éviter tout contact entre l'échantillon de l'eau et les matières en plastique renfermant des teneurs élevées en ces composés. L'apparition d'une forte contamination par les composés phtalates dans nos résultats peut, en effet, mettre en cause l'appareillage utilisé (colonne d'injection en plastiques).

Les fuites de produits phytosanitaires dans l'environnement, et plus particulièrement vers les eaux de surface et les eaux souterraines, sont le résultat de l'interaction de multiples facteurs qui interagissent entre eux : les propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires, l'hydrologie du bassin versant et les caractéristiques de l'occupation des sols (pauvreté en matière organique, texture sableuse, perméabilité élevée...).

La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique. La durée de vie de ces substances, et donc leur persistance dans l'environnement, est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus que l'on qualifie d'abiotiques (photolyse, hydrolyse, réaction d'oxydoréduction....) ou biotiques (biodégradation, métabolisation) [97].

Conclusión

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les engrais et les pesticides forment un groupe important de substances chimiques qui peuvent contaminer l'écosystème et affecter la santé humaine. Malgré les efforts fournis pour développer des méthodes alternatives, les pesticides sont toujours le moyen de lutte prédominant et leurs résidus constituent une menace potentielle. La dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines constitue l'un des principaux impacts environnementaux causée par l'emploi de ces produits qui soulèvent ainsi des inquiétudes puisqu'elle est à l'origine d'une perte continue des ressources hydriques.

Dans le but de l'évaluation de l'impact des activités agricoles de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila) sur les eaux du barrage Hammam Grouz, une étude physico-chimique a été effectuée sur les eaux de ce barrage.

A travers le corpus de ce travail, l'eau paraît constituer de plus en plus une matière précieuse, surtout avec la mise en valeur des terres agricoles. La pollution de l'eau, considérée comme la plus grave avec celle de l'air, a atteint au cours des dernières années des seuils alarmants. A ce titre, les principales sources de pollution qui affectent les eaux du barrage Hammam Grouz restent les activités agricoles telles que les rejets des fermes effluentes directement dans l'Oued Rhumel et le lessivage des terrains agricoles avec de fortes concentrations de l'amont vers l'aval. Elles consistent en les matières organiques, azotées et phosphorées.

Les résultats obtenus montrent que les eaux du barrage Hammam Grouz sont assez contaminées avec une certaine hétérogénéité dans leur composition. Il est certain que le barrage subit l'influence d'une pollution d'origine agricole et des rejets des habitants voisins. Ces influences seront aggravées au cours du temps si les pouvoirs publics locaux et nationaux n'adoptent pas une politique environnementale efficace.

Les teneurs des différents polluants organiques et inorganiques varient d'une station à une autre. Généralement, ils diminuent de l'embouchure vers le milieu et de l'amont vers aval, en fonction de la charge polluante contenue dans les eaux de lessivage des terres agricoles, dans l'eau effluente de la zone Laaouassa qui contient plusieurs fermes d'élevage, surtout les teneurs des orthophosphates, des nitrites qui dépassent largement les normes.

D'un point de vu temporelle la contamination des eaux du barrage Hammam Grouz est variée en fonction des conditions climatiques, généralement faibles durant la période hivernale et élevées selon les périodes d'étéage.

En effet, la charge organique estimée par la mesure de la DBO₅ (toutes s les valeurs dépassent la norme de l'OMS qui est de 3-5 mg d'O₂/l) et de la DCO (toutes les valeurs dépassent la norme de l'OMS qui est de 20-25 mg/l) montre que ces concentrations sont élevées ; ce qui laisse supposer une pollution organique, avec une accumulation de la matière organique au voisinage de la station 01.

L'analyse des résultats des échantillons, prélevés lors de trois campagnes, n'a pas permis de mettre en évidence une contamination des eaux échantillonnés par les résidus pesticides, ce qui est très certainement due en partie aux conditions climatiques particulières qui ont précédé l'étape d'échantillonnage de ces eaux. La contamination des eaux de surface par entraînement des produits de traitement des cultures est une réalité dont il faut se préoccuper. Ce phénomène est très variable à la fois dans le temps et dans l'espace. Sa maîtrise implique de rechercher des pratiques culturales et agricoles restreignant le ruissellement et l'infiltration vers les ressources en eau, et favorisant la dégradation des produits sur le lieu d'épandage. Toutefois, dans la plupart des cas, même si cela permet de limiter significativement le phénomène de contamination, cela ne permet pas de l'éliminer. Tout en continuant les efforts de modification des pratiques, il est donc nécessaire aussi à long terme de rechercher des stratégies de protection phytosanitaire limitant le recours aux pesticides mais sans hypothéquer les résultats économiques de la filière.

Cette étude a mis en évidence le risque auquel est exposée la population humaine qui consomme l'eau du barrage de Hammam Grouz. Par conséquent cette étude devra éventuellement être suivie par d'autres études complémentaires qui seront financées par l'administration pour protéger la santé des populations de la toxicité des polluants et préserver l'eau de l'oued et du barrage de toute sorte de pollution.

Il paraît primordial de mettre terme à cette pollution en adoptant des mesures nécessaires. La restauration de ce barrage qui est alimenté par l'oued Rhumel impose un plan de réaménagement reposant sur l'emplacement des réseaux d'assainissement permettant de joindre les eaux des rejets aux collecteurs généraux, ou la construction de canaux tout le long des rives des oueds alimentant le barrage pour regrouper toutes les eaux rejetées. Les canaux pourront les acheminer à l'aval, vers des stations d'épuration qui seront mises en place.

Il est également nécessaire que l'état impose son autorité au secteur industriel pour qu'il respecte la réglementation en vigueur en matière de protection et de respect de l'environnement. Il faut que la ministère de l'environnement et de l'aménagement du territoire se dote d'une police écologique composée de personnel technique hautement qualifié et très bien équipé pour faire appliquer la loi.

Il est également primordial d'adopter une politique de tri des déchets et ordures et leur recyclage (collectes des piles batteries, matériaux plastique, pneus des véhicules.....). Ceci a un double avantage. Le premier est écologique et le deuxième est économique puisque le tri et le recyclage des déchets créent des emplois tel que prouvé dans les pays développés.

Nous envisageons en perspectives de :

- Faire une étude physico-chimique des sédiments de l'oued et du barrage.
- Faire une étude microbiologique des eaux et des sédiments de l'oued et du barrage.
- Prolonger l'étude faite lors de ce mémoire pour surveiller les effets chroniques de l'oued et du barrage.
- Faire des études écotoxicologiques sur les espèces de poissons introduites dans le barrage et qui peuvent être prises comme des indicateurs de la pollution.

La liste des références

- [1] **Gartet A., Gartet J., Conesa G. C.** 2001. Hydrochimie des eaux, dissolution spécifique et salinité des cours d'eau dans le bassin de l'oued L'ébène (Périf central, Maroc). *Papeles de Geografía, Revue de l'Université de Murcia*, vol 34: 143-161.
- [2] **Sarkar S. K., Saha M., Takada H., Bhattacharya A., Mishra P., Bhattacharya B.** 2007. Water quality management in the lower stretch of the river Ganges, east coast of India: an approach through environmental education. *Journal of Cleaner Production*, vol 15: 1559-1567.
- [3] **ANRH.** 2012. L'état et qualité des eaux des barrages en Algérie. 355p.
- [4] **Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Chamay M.P., Coquet Y.** 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole, 637 p.
- [5] **Craven C., Hoy S.** 2005. Pesticides persistence and bound residues in soil – regulatory significance, *Environmental Pollution* vol 133: 5-9.
- [6] **Michard G.** 2002. Chimie des eaux naturelles. Principes de géochimie des eaux. Édition Publisud. 565p.
- [7] **M. Defrance Schki.** 1996. L'eau dans tous ses états. Édition Ellipses. Paris. 632p.
- [8] **Bensouilah S.** 1995. Contribution à l'étude hydrogéologique des Hautes Plaines sétifiennes dans le cadre de la haute vallée de l'Oued Rhumel en amont d'Oued Athmania, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, Département de la géologie, 247p.
- [9] **Gilli E., Mangan C., Murdy J.** 2004, hydrogéologie : objets, méthodes, applications. Edition DUNOD, Paris, 301p.
- [10] **Mebarki A.** 2005. Hydrologie des bassins de l'Est algérien : Ressources en eau, aménagement et environnement, Thèse de doctorat d'Etat, Université Mentouri de Constantine, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, Département de l'aménagement du territoire, 360 p.
- [11] **Mebarki A.** 1982. Le bassin du Kebir Rhumel, Ressources en eaux et aménagement en Algérie, Thèse doctorat 3ème cycle, Université de Nancy II, 303p.

- [12] **Ministère de développement durable, environnement et parcs.** 2012. critères de qualité de l'eau de surface. Quebec. Canada. 230p.
- [13] **François R.** 2000. Dictionnaire encyclopédique de la pollution. Edition internationale. Paris. 755p.
- [14] **François R.** 2002. Dictionnaire encyclopédique d'écologie et de science de l'environnement. 2^{ème} édition DUNOD. Paris. 704p.
- [15] **Gilli E., Mangan C., Mudry J.** 2004. Hydrogéologie : objets, méthodes et applications. Édition DUNOD. Paris. 352 pages.
- [15] **Gaujout D.** 1995. La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire, 2^{ème} édition TEC et DOC. Paris. 520p.
- [16] **Faurie C., Erra C., Médorie P., Devane J., Rempt J. L.** 2003. Écologie, approche scientifique et pratique. 5^{ème} édition LAVOISIER. 823p.
- [17] **Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y.** les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales ; 2005, Edition FRANCE AGRICOLE. 637 pages.
- [18] **Grosclaude G. C.** 1999. L'eau, Tome II, usage et polluants, Institut national de la recherche agronomique. Paris, France. 210p.
- [19] **Conrad J. E., Colvin C., Sililo O., Görgens A., Weaver J., Reinhardt C.** 1999. Assessment of the Impact of Agricultural Practices on the Quality of Groundwater Resources in South Africa. Water Research Commission, Pretoria, South Africa. Report 641/1/99. 86P.
- [20] **Danish EPA;** DAISY: Soil-Plant-Atmosphere System Model. Danish Research; Program on Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter, Danish EPA, 1999, Copenhagen, Denmark, Report A10. 236p.
- [21] **Berdai H.** 2003. Lixiviation des nitrates et pollution des eaux souterraines en zones irriguées: Etude expérimentale et modélisation; Cas du Tadla. Thèse de Doctorat des sciences Agronomiques de l'IAV Hassan II, N° d'ordre: EM/1/2003. 211p.
- [22] **Lemerrier B.** 2003. La pollution par les matières Phosphorées en Bretagne. Sources, Transfert Et moyennes de lutte. Direction régional de l'environnement Bretagne. 85p.

- [23] **Adriano D.C.** 2001. Trace elements in terrestrial environments; Biochemistry, bioavailability and risks of metals. 2^{ème} édition. Springer-Verlag. New York. 867p.
- [24] **Domange N.** 2005. Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut- Rhin), Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I. France. 285p.
- [25] **Boucher C.G., Margoum C.** 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses, caractérisation physico-chimique et hydrodynamique, Thèse de doctorat Université Joseph Fourier- Grenoble I. France. 292p.
- [26] **Bouchon C., Lemoine S.** 2003. Niveau de contamination par les pesticides des chaînes trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche des biomarqueurs de génotoxicité, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guadeloupe. France. 265p.
- [27] **S. Guimont** ; Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2005 , France. 341p.
- [28] **M.T. Scholtus** ; Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2004, France. 295p.
- [29] **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, Unité de recherche mixte : CEMAGREF-ENGREF « Structures et Systèmes Spatiaux », Montpellier, , France. 274p.
- [30] **López B. C., Gómez Á. S. , Rey G. M. , Cancho G B., Simal G J.** 2005. Determination of carbamates and organophosphorus pesticides by SDME–GC in natural water, Analytical and bioanalytical chemistry. vol 383(4): 557-561.
- [31] **Loi algérienne N° 87-17 relative à la protection phytosanitaire. 1987.** Journal officiel de la république algérienne N°32 du 05-08-1987.
- [32] **Aubertot J. N., Barbier J. M., Carpentierx A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M.,** 2005. Pesticides, agriculture et environnement : Réduire

l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux ; Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA ET CEMAGREF. France. 64p.

[33] **Belmonte V. A., A. Garrido F., Martinez V. J.L.** 2005. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, vol 538: 117-127.

[34] **Cairns T., Sherma J.** 1996. *Emerging Strategies for Pesticide Analysis*. CRC Press, Boca Raton. Florida. USA. vol 754:125–135.

[35] **Hildebrandt A., Guillamon M., Lacorte S., Tauler r., Barcelo D.** 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain); *Water research* ISSN 0043-1354 CODEN WATRAG , vol. 42, n°13: 3315-3326.

[36] **Chernyak S.M., Rice C.P., Connell L.L.** 1996. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi Seas, *Marine Pollution Bulletin*, vol 32:410-419.

[37] **Delphin J.E., Chapot J.Y.** 2006. Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil. *Chemosphere*, vol 64:1862-1869.

[38] **Di Corcia A., Marchetti M.** 1991. Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis, *Analytical Chemistry*, vol 63:580-585.

[39] **Himel C.M., Loats H., Bailey G.W.** 1990. Pesticide sources to the soil and principles of sprays physics. *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling*, SSSA Book series, vol 2:7-50.

[40] **IFEN (Institut Français de l'Environnement)**, Décembre 2007. Les pesticides dans les eaux. 112p.

[41] **Jokanović M.** 2001. Biotransformation of organophosphorus compounds. *Toxicology*. Vol 166:139-160.

[42] **Kamel A., Byrne C., Vigo C., Ferrario J., Stafford C., Verdin G., Siegelman F., Knizner S., Hetrick J.** 2009. Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water, *Water Research*, vol 43(2):522-34.

- [43] **Knezovich J.P., Harrison F.L., Wilhelm R.G.** 1987. The bioavailability of sediment sorbed organic chemicals, a review. *Water, Air and Soil Pollution*, vol 32:233-245.
- [44] **Leonard R.A.** 1990. Pesticide movement into surface waters. *Pesticides in the soil environment, Processes, impacts and modeling*, Soil Science Society of America, Madison, USA. Vol 9 :303-349.
- [45] **Carsel R. F., Mulkey L. A., N.Lorber M., Baskin L. B.** 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): A Procedure for Evaluating Pesticide Leaching Threats to Ground Water, *Ecol Modeling*, Vol 30: 49–69.
- [46] **Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G.** 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. *Etude Gestion Sols*. Vol 3:279-296.
- [47] **Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y.** 2005. Devenir des pesticides dans les sols : conséquences agronomiques et environnement, Editions FRANCE AGRICOLE - DUNOD, Paris. 637p.
- [48] **CORPEN groupe.** 1995. Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture : Recommandations générales. CORPEN groupe « Phytopratt », Ministères de l'Agriculture et de la pêche, et de l'Environnement. France. 89p.
- [49] **Scheunert I.** 1992. Transformation and degradation of pesticides in soil, SPRINGER-VERLAG, Berlin. 125p.
- [50] **Schiavon M., Perrier C.G., Portal J.M.** 1995. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires, état et origine, *Agronomie*, vol 15 :157-170.
- [51] **Soulas G.** 1996. La biodégradabilité des pesticides dans le sol; Congrès : Microbiologie, Industrielle et Environnement. Société Française de Microbiologie. 98p.
- [52] **Marlière F.** 2001. Pesticides dans l'air ambiant. Rapport INERIS DRC 01–27138–AIRE n°801. 182p.
- [53] **Gril J.J., Gouy V., Carlier C.** 1998. Processus de transfert des pesticides par ruissellement, de la parcelle au bassin versant. *Agriculture et Environnement « Les produits entraînés par l'eau »*. Colloque d'Hydrotechnique 159' Session du Comité Scientifique et Technique. Document de la Société Hydrotechnique de France. 380p.

- [54] **Landreau A.,Mouvet C., Normand B. 2007.** Quelques aspects hydrologiques des transferts de solutés de l'infiltration vers les nappes « nitrates et phytosanitaires ». Agriculture et Environnement « Les produits entraînés par l'eau ». Colloque d'Hydrotechnique 159' Session du Comité Scientifique et Technique. Document de la Société Hydrotechnique de France. 380p.
- [55] **Mouvet C. 1996.**La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines : Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants, Actes du Séminaire Hydro-systèmes, Nancy 22-23 mai1996.255p.
- [56] **Jokanović M. 2009.**Medical treatment of acute poisoning with organophosphorus and carbamate pesticides. Toxicology Letters, vol 190(2):107-115.
- [57] **Meyer A.,Chrisman J.,Moreira J.C., Koifman S. 2003.** Cancer mortality among agricultural workers, from Serrana Region. State of Rio de Janeiro Brazil. Environmental Research, vol93:264-271.
- [58] **Marinovich M.,Ghilardi F., Galli C.L. 1996.** Effect of pesticide mixtures on in vitro nervoucells: Comparison with single pesticides. Toxicology. vol 108:201-206.
- [59] **Levine S.L.,Oris J.T. 1999.** Enhancement of Acute Parathion Toxicity to Fathead Minnows Following Pre-exposure to Propiconazole. Pesticide biochemistry and Physiology, Vol65:102-109.
- [60] **Munnia A., Puntoni R., Merlo F.Parodi S., Peluso M. 1999.**Exposure to Agrochemical sand DNA Adducts in Western Liguria, Italy. Environmental and molecule armutagenesis.vol34:52-56.
- [61] **Arias E. M., Lopez P. E., Martinez C. E., Simal G. J., Merut J. C., Garcia R. L. 2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems and Environment vol 123: 247-260.
- [62] **Capkin E., Altinok I., Karahan S. 2006.** Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. Chemosphere vol 64:1793–1800.

- [63] Cuppen J. G.M., Van den Brink P. J., Camps E., Uil K. F., Brock T. C. M. 2000. Impact of the fungicide carbendazim in fresh water microcosms. Water quality breakdown of particulate organic matter and responses of macro invertebrates. *Aquat Toxicol.* Vol 48 : 233–250.
- [64] Relyea R. A. 2009. A cocktail of contaminants: How mixtures of pesticides at low concentrations affect aquatic communities. *Oecologia*, vol 159 (2): 363-376.
- [65] service de l'environnement, la cité administrative, wilaya de Mila.
- [66] François R. 2010. *Eléments d'écologie : Ecologie appliquée*. 7^{ème} édition DUNOD, Paris. 754p.
- [67] Pedelaborde P. 1991. *Introduction à l'étude scientifique du climat*. Édition DUNOD, Paris. 623p.
- [68] Debieche T.H. 2002. *Évolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution agricole et industrielle*. Thèse de doctorat en hydrogéologie de l'environnement. Université de Franche- Comté. France. 312p.
- [69] office national de la météorologie (ONM). 2013. *station de contrôle de l'aéroport AIN EL BEY, Constantine*.
- [70] Mebarki A., 2005. *Hydrologie des bassins de l'Est algérien : Ressources en eau, aménagement et environnement*, Thèse de doctorat d'Etat en hydrogéologie de l'environnement. Université de Mentouri de Constantine, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, Département de l'aménagement du territoire, Algérie. 321p.
- [71] Direction des services agricoles de la wilaya de Mila.
- [72] Service de conservation des forêts, subdivision de Chelghoum Laid.
- [73] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2005. *Mode de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du règlement sur la qualité de l'eau potable*. Bibliothèque nationale du Québec. Canada. 260p.

- [74] **Agence de l'eau de Loire Bretagne.** 2003. Le prélèvement d'échantillon en rivière Techniques d'échantillonnage en vue d'analyse physicochimiques. Guide technique.60p.
- [75] **AQUA-REF.** 2011. guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques : opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental. 32p.
- [76] **Rodier J.** 2008. Analyse de l'eau naturelle et des eaux résiduaires et eaux de mers. 8^{ème} édition DUNOD. Paris. 1578p.
- [77] **Tahboub Y. R., Zaater M. F., Talla Z. A.** 2005.Determination of limits of identification of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scangas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A, vol1098: 150-155.
- [78] **Vagi C. M., Petsas A. S., Kostopoulou M. N., Lekkas T. D.** 2001. Sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental matrices. A review, University of the Aegean, Greece, vol 2: 320-332.
- [79] **Granström M., Rosén I.** 2004.Comparison of passive and active sampling of polar organic compounds in Nicaraguan water.Université d'Umea, Swedem, vol 12: 420-438.
- [80] **Brondi S. H. G.,Lanças F. M.** 2005.Development and validation of a multi-residue methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography.Braz. Chem. Soc, vol 16 (3B): 650-653.
- [81] **Nemoraw N. L.** 1985. Stream lake Estuary and ocean pollution Van Nostrand Reinhold company incnewyork.
- [82] **Belanger M., Eljabi N., Caisse D., Ashcar F., Ribi J.M.** 2005. Estimation de la température de l'eau en rivière en utilisant les réseaux des nouerones et la régression linéaire multiple. Revue de science de l'eau. Vol 18 : 403- 421.
- [83] **Gaujou D.** 1995.Pollution des milieux aquatiques ;aide-mémoire. 2^{ème} édition TEC et DOC.Paris. 458p.

- [84] **Bloundi M.K.** 2005. Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental) Impacts des facteurs anthropiques. Thèse de Doctorat. Université Mohamed V- Agdal Faculté des Sciences de Rabat, Maroc. 344p.
- [85] **Rejesk F.** 2005. Analyse des eaux Aspects règlementaires et techniques. Édition CRDP. Paris. 785p.
- [86] **Samuel Y.** 2005. Elaboration des stratégies de réduction des risques de maladies diarrhéiques pour les populations humaines dus aux petits barrages en Afrique de l'Ouest Cas du barrage de Yitenga. Rapport Final de recherche. 95p.
- [87] **Jean P. Ph. D.** 1997. La qualité de l'eau des rivières du Québec états de tendances. Rapport Ministère de l'Environnement et de la Faune. 89p.
- [88] **Cardot C.** 2002. Le traitement de l'eau procédée physicochimique et biologique. Édition CRDP. Paris. 622p.
- [89] **Desjardins R.** 1998. Le traitement des eaux de rivière. 2^{ème} édition école polytechnique. 293p.
- [90] **Sarkar S. K., Saha M., Takada H., Bhattacharya A., Mishra P., Bhattacharya B.** 2007. Water quality management in the lower stretch of the river Ganges, east coast of India: an approach through environmental education. Journal of Cleaner Production, vol 15: 1559–1567.
- [91] **Cisse I., Fall S. T., Badiane M., Diop Y. M., Diouf A.** 2006. Horticulture et usage des pesticides dans la zone périurbaine des Niayes au Sénégal. Institut sénégalais de recherches agricoles. 255p.
- [92] **Rondeau B.** 2005. La qualité de l'eau du secteur fluvial – La contamination par les toxiques – 2^{ème} édition. Environnement Canada – Région du Québec et ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. Fiche d'information de la collection « Suivi de l'état du Saint-Laurent », Saint-Laurent Vision 2000, ISBN 0-662-88163-X, En4-20/2002F, 6p.
- [93] **Rousseau N., Roy N., Cantin P., P. Cardinal.** 2004. Étude sur la qualité de l'eau potable dans sept bassins versants en surplus de fumier et impacts potentiels sur la santé.

Méthodologie. MENV, MSSS, MAPAQ, INSPQ. ISBN 2-550-43507, Envirodoq ENV/2004/0311, 35p.

[94] Mouvet C., Baran N. 2005. Contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires : mécanismes impliqués et concentrations observées. 325p.

[95] Grébil G., Novak S., Ganier C. P., Schiavon M. 2003. La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol. ENSAIA INRA. 128p.

[96] Amalric L., Baran N., Jeannot R., Martin J.C., Mouvet C.b. 2003. Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux., BRGM/RP-51590-FR. 223p.

[97] Oufiroz S. C. N., Lazou K., Sandra P., Jardim I. C. S. F. 2004. Determination of pesticides in water by Liquid Chromatography-(Electrospray Ionisation)-Mass Spectrometry (LC-ESI-MS). Pesticidas, R. Ecotoxicol. Melo Ambiente, Curitiba, vol14: 53-60.

Annexe 01

Annexe 01

1. Tableau 01 : les données climatiques de la région d'étude

Paramètres	P (mm)	m (°c)	M (°c)	M+m/2	EVP%	Hum%	Neige	vent	Gelée
Mois									
Jan	93.00	02.89	12.29	07.59	39.70	79.10	2.20	2.73	8.70
Fév	51.14	02.91	13.63	8.27	41.40	76.80	2.00	2.82	7.80
Mar	44.10	05.07	16.83	10.95	61.80	71.60	0.30	2.58	4.60
Avr	52.79	07.02	19.40	13.21	69.40	70.00	0.00	2.85	1.60
Mai	41.09	11.57	25.38	18.47	96.40	65.40	0.00	2.54	0.00
Jui	24.53	15.88	31.14	23.51	136.40	55.10	0.00	2.44	0.00
Jui	04.81	18.49	34.50	26.49	179.40	48.2	0.00	2.45	0.00
Aut	12.41	19.18	34.38	26.78	170.80	50.70	0.00	2.40	0.00
Sep	44.12	16.09	28.57	22.33	101.60	64.90	0.00	2.12	0.00
Oct	32.66	11.44	24.15	17.79	83.90	67.60	0.00	2.15	0.00
Nov	75.06	07.26	16.76	12.01	54.60	67.00	0.30	2.75	0.40
Déc	80.43	04.48	13.17	8.82	42.00	78.44	1.30	3.03	5.40
Total	556.14	122.28	270.2	196.22	1077.4	794.84	6.1 3	0.86	28.5
Moyenne	46.3	10.19	22.50	16.35	89.78	66.23	0.50 2	4.57	2.37

2. Tableau 02 : les délais de conservation des échantillons

Elément analysé	Technique de conservation	Volume minimum du prélèvement (en ml)	Température de conservation (en °C)	Effectuer la mesure avant...
DBO	remplir complètement pour chasser l'air	1000	4	24 h (obsc.)
DCO	Acide sulfurique q.s.p. pH < 2	100	4	1 mois
Nitrates	acide chlorhydrique q.s.p. pH < 2	250	4	7 jours
Nitrites	/	200	4	24 h (obsc.)
orthophosphates	/	250	4	24 h (obsc.)

NB : pour les analyses in situ (les mesures ont faits sur place)

3. Protocole de demande biochimique en oxygène (DBO)

3.1. Technique respirométrique

Cette technique présente un avantage important par rapport à la technique classique de dilution ; elle permet en effet d'être renseigné en continu grâce à un enregistrement cumulé de la DBO₅, ce qui donne des précisions intéressantes sur les cinétiques des réactions.

3.2.Principe

La diminution de l'oxygène consommé lors de la biodégradation d'un échantillon provoque une diminution de pression mesurée à l'aide d'un manomètre.

L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermostatée est mis à incuber en présence d'air. Les micro-organismes présents consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au-dessus de l'échantillon. L'anhydride carbonique formé est piégé par de l'hydroxyde de potassium.

3.3.Mode opératoire

Le dosage de la DBO5 est effectué en incubant un échantillon d'eau enfermée à l'abri de la lumière et maintenu pendant 5 jours à 20°C.

Lors de la biodégradation des matières organique, les micro-organismes consomment l'oxygène de l'air contenu dans le flacon, et libèrent le CO₂. Ce dernier est adsorbé sur le chou sodé

Notre mesure est effectuée à l'aide d'un appareil manométrique de DBO de type OXITOP IS6.

4. Demande chimique en oxygène(DCO) :

C'est la quantité d'oxygène consommée par les matières contenues dans l'eau et oxydable dans des conditions opératoires définies. Ceci concerne toutes les matières oxydables aussi bien organiques que minérales.

4.1.Principe de dosage :

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide fort H₂SO₄ et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas réagi est titré par une solution de Fe (II) (solution de sel de Mohr, Fe (NH₄)₂(SO₄)₂). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser.

On opère en présence d'un catalyseur (Ag⁺) et en présence d'un complexant des ions chlorure (Cl⁻). Hg⁺⁺ complexe Cl⁻ en HgCl₂ qui empêche Cl⁻ d'être oxydé par le bichromate en Cl₂ gazeux. La concentration de la solution de Fe (II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de

déterminer le titre exact de la solution utilisée pour une série de dosages. Une mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur de l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un "blanc". En effet, le bichromate est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène. Les réactions d'oxydoréductions sont les suivantes:

***Réactifs utilisés :**

- Eau distillée.
- Sulfate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ mercurique en cristaux (complexant de Cl^-).
- Sulfate d'argent (6,6 g.L⁻¹) en solution dans H_2SO_4 (catalyseur).
- Sel de Mohr (0,1 M à vérifier sur place).
- Bichromate de potassium 0,05 M.
- Acide sulfurique concentré 95 % ($d=1.85$).
- Ferroïne indicateur de Fe (II).

4.2.Détermination du titre exact du sel de Mohr :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, nous introduisons 10 mL de solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (BIC) 0,25 N et 90 ml d'eau distillée. Après ajout lentement de 30 ml de H_2SO_4 concentré, nous laissons refroidir avant d'ajouter 3 gouttes de ferroïne. On titre par le sel de Mohr. Le point équivalent correspond au virage du bleu-vert au rouge-brun. On note le volume de sel de Mohr de burette pour déduire le titre de la solution.

4.3.Mode opératoire :

Dans un tube rodé de 250 mL, introduire 0,4 g de sulfate mercurique, puis 20 mL d'échantillon, 10 mL de la solution de bichromate et (lentement) 30 mL du mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'argent. Agiter pour bien homogénéiser et ajouter une ou deux pierres ponce avant de mettre à chauffer. Installer le reflux. Ni l'acide sulfurique ni le bichromate ne sont volatils. Il y a six positions simultanées. On préparera donc en même temps: deux blancs d'eau distillé et 4

échantillons. Compte tenu du mode de dosage en retour, il faut être sûr que le bichromate est en excès mais pas trop. On ne peut pas changer les quantités de bichromate. On sera donc amené à effectuer plusieurs dilutions d'un échantillon complètement inconnu.

4.4.Dosage :

Récupérer l'ensemble avec précaution et sans hâte au bout de deux heures de chauffage en rinçant et rassemblant bien tous les résidus. Laisser refroidir un peu avant de manipuler le système. On doit aboutir à un volume d'environ 140 mL que l'on dose avec le sel de Mohr en présence de ferroïne.

4.5.Expression des résultats :

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en mg/l d'oxygène

$$\text{DCO} = 8000(V_0 - V_1) T/V.$$

V_0 : Volume de solution de sel de Mohr nécessaire au dosage en ml

V_1 : volume de sel de Mohr nécessaire à l'essai à blanc en ml

T : titre de solution de sel de Mohr

V : volume de la prise d'essai

5. Dosage des nitrates

Les nitrates sont dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire selon la méthode décrite par Rodier.

5.1.Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de Sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique.

5.2.Réactifs

Solution mère étalon d'azote nitrique à 100 mg/l

- Solution fille étalon d'azote nitrique à 5 mg/l

Solution d'azoture de sodium

- Acide acétique
- Solution de salicylate de sodium à 15 %
- Solution d'hydroxyde de sodium
- Acidesulfurique (d = 1,84)

5.3.Mode opératoire

◆ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de Béchers de 250 ml nous avons introduit successivement :

N° des Béchers		T	1	2	3	4
Solutions						
Solution fille étalon d'azote nitrique à 5 mg/l (ml)		0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)		10	9	8	5	0
Solution d'azoture de sodium (ml)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acide acétique		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Après 5 minutes, nous avons évaporé à sec au bain Mari à 80 °C, 1 ml de solution de salicylate de sodium est ensuite ajouté dans chaque bécher. Bien mélanger puis évaporer une seconde fois au bain Mari (80 °C).

Après refroidissement, le résidu est additionné de nouveau de 1 ml d'acide sulfurique concentré, et laisser agir pendant 10 minutes.

15 ml d'eau distillée et 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium sont ensuite ajoutés à chaque mélange. La lecture de la densité optique est effectuée au spectrophotomètre UV visible « Shimadzu corporation UV mini-1240 » à une longueur d'onde 415 nm. La courbe d'étalonnage est établie en soustrayant l'absorbance du témoin des absorbances (DO) de chaque étalon.

◆ Dosage de l'échantillon

L'échantillon est filtré sur papier filtre ordinaire. Récupérer 10 ml d'eau à analyser dans un Becher de 250 ml et le doser de la même manière que pour la courbe d'étalonnage. L'eau distillée est utilisée comme témoin.

5.4.L'expression des résultats

L'absorbance est calculée en soustrayant de l'absorbance mesurée pour l'échantillon l'absorbance mesurée pour le témoin. La teneur en azote nitrique (C_{N-NO_3}) est déduit directement de la courbe d'étalonnage exprimée en mg/ l d'eau.

Pour obtenir la teneur en nitrate (C_{NO_3}) la concentration de l'azote nitrique est multipliée par 4,43.

C_{N-NO_3} Erreur ! Signet non défini. 4,43

6. Dosage des nitrites

Les nitrites sont dosés selon la méthode au réactif de Zambelli selon Rodier.

6.1.Principe

Dans un milieu chlorhydrique, l'acide sulfanilique en présence d'ion ammonium et de phénol, forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré en jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

6.2.Réactifs

- Solution mère étalon de NO_2^- à 0,23 g/l
- Solution fille étalon d'ion NO_2^- à 0,0023 g/l
- Réactif Zambelli
- Ammoniaque pure $d = 0,925$

6.3.Mode opératoire

◆ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml et numérotées, nous avons introduit successivement en agitant après chaque addition :

Fioles Solutions	N° des	T	1	2	3	4	5
Solution fille étalon à 0,0023 g/l (ml).		0	1	5	10	15	20
Eau distillée en (ml)		50	49	45	40	35	30
Réactif de Zambelli (ml)		2	2	2	2	2	2

Les fioles sont laissées au repos pendant 10 minutes, ensuite 2 ml d'ammonium pur sont ajoutés.

La lecture de la densité optique de chaque étalon est effectuée au spectrophotomètre UV visible « Shimadzu corporation UV mini-1240 » à 435 nm. La courbe d'étalonnage est structurée en tenant compte des valeurs des témoins.

◆ Analyse de l'échantillon

Après filtration de l'échantillon, récupérer 50 ml d'eau à analyser est procédé de la même manière que pour la courbe d'étalonnage. Un témoin est préparé avec 50 ml d'eau distillée.

6.4.L'expression des résultats

Pour une prise d'essai de 50 ml, la courbe donne directement la teneur en NO_2^- , exprimée en mg/l d'eau.

7. Dosage des ortho phosphates

Pour le dosage des orthophosphates, nous avons suivi la méthode de Rejsek (2002) et celle de Rodier (1996) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

7.1.Principe

En milieu acide (H_2SO_4) et en présence de molybdate d'ammonium, les ions ortho phosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui après réduction par l'acide ascorbique développe une coloration bleue dont l'intensité est susceptible d'être doser spectrophotométriquement.

Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

7.2.Réactifs

- Solution mère étalon à 50 mg/l de phosphore
- Solution fille étalon à 1 mg/l de phosphore

- Solution d'acide ascorbique à 20 g/l
- Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2,8 g/l
- Solution de molybdate d'ammonium à 40 g/l
- Acide sulfurique ($d = 1,54$) à 15 % environ de volume
- Réactif

7.3.Mode opératoire

◆ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de Becher de 25 ml nous avons introduit successivement :

N° des fioles	T	1	2	3	4	5
Solutions						
Solution fille étalon de (P) à 1 mg/l (ml)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée en (ml)	20	19	15	10	5	0

1 ml de solution d'acide ascorbique est ensuite introduit dans chaque fiole. Après agitation, 4 ml de réactif sont additionnés et mélangés soigneusement. Ces mélanges sont laissés au repos à température ambiante pendant 30 minutes pour favoriser l'intensification de la couleur.

La lecture de l'absorbance de chaque solution étalon est effectuée au spectrophotomètre « Shimadzu corporation UV mini-1240 » à une longueur d'onde de 800 nm, et la courbe d'étalonnage est structurée en tenant compte des valeurs obtenues pour le témoin.

◆ Dosage de l'échantillon

Après filtration et vérification des pH des échantillons qui doit être compris entre 2 et 7, nous avons introduit 25 ml d'eau à analyser dans un Becher et nous avons poursuivi le dosage comme pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. De la même manière nous avons effectué un essai (témoin) avec l'eau distillée.

7.4.L'expression des résultats

La courbe d'étalonnage donne la teneur en phosphore des orthophosphates, exprimée en mg/l, en utilisant comme absorbance la différence $A_{\text{ech}} - A_{\text{témoi}}$.

La conversion teneur en mg de phosphore par litre en mg de PO_4^{3-} /l se fait comme suit.

$$1 \text{ mg de P/l} = 3,06 \text{ mg de PO}_4^{3-}/\text{l}$$

8. Le programme de température utilisé en CPG :

T° initiale : 90 °C pendant 1 minute.

Programme 1 : 20 °C / minute.

T° finale : 180 °C pendant 1 minute.

Programme 2 : 2 °C/ minute.

T° finale : 240 °C pendant 1minute.

Programme 3 : 20 °C/ minute.

T° finale : 310 °C pendant 10 minutes.

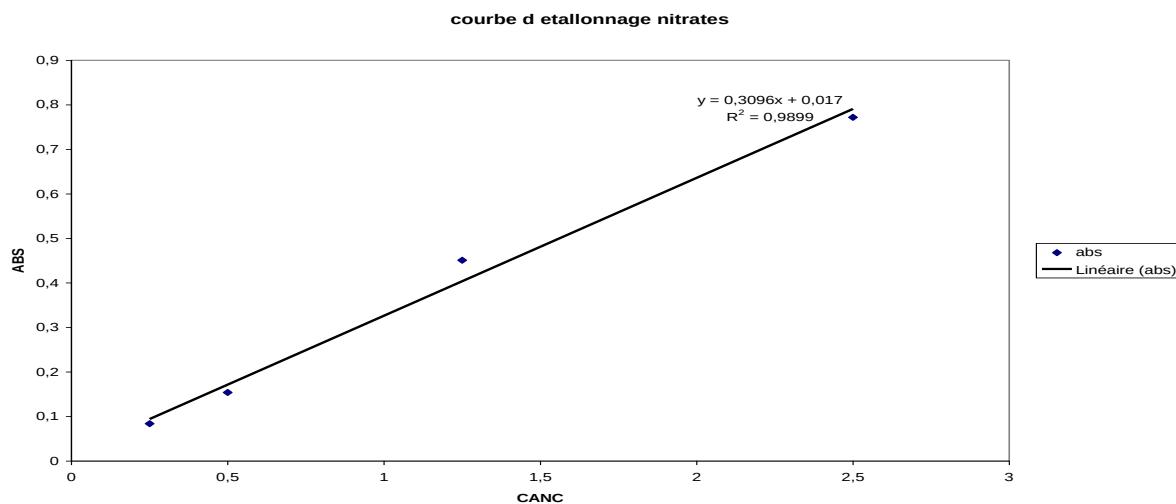
Temps d'analyse : 32, 5 minutes.

Annexe 02

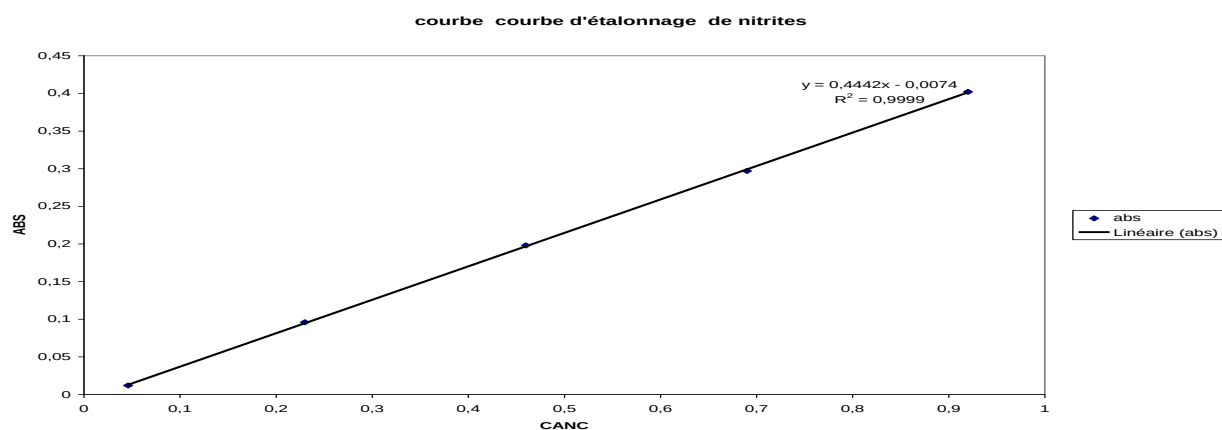
ANNEXE 02

1. Les courbes d'étalonnages

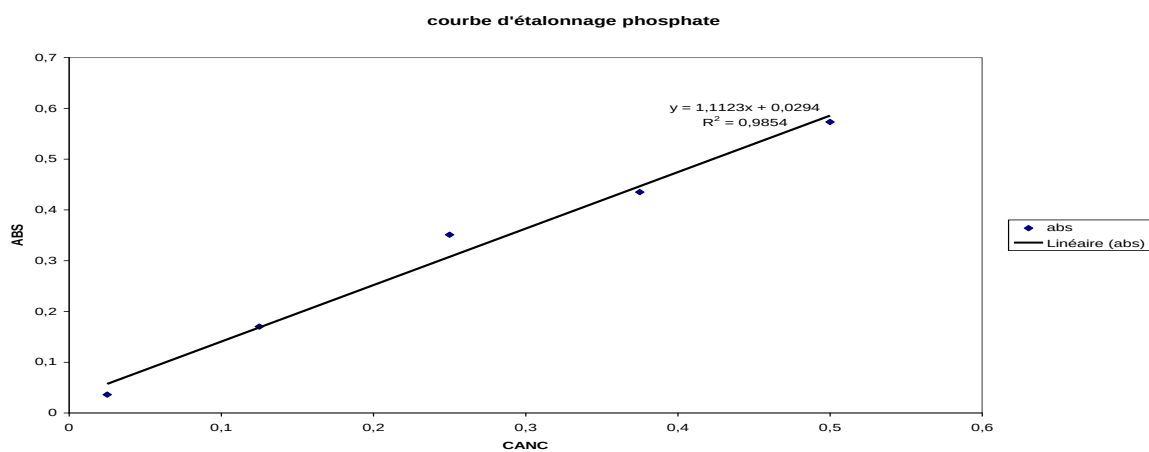
1.1. Courbe d'étalonnage des nitrates



1.2. Courbe d'étalonnage des nitrites



1.3. Courbe d'étalonnage des phosphates.



2. Les chromatogrammes

2.1. Les chromatogrammes de la première compagne

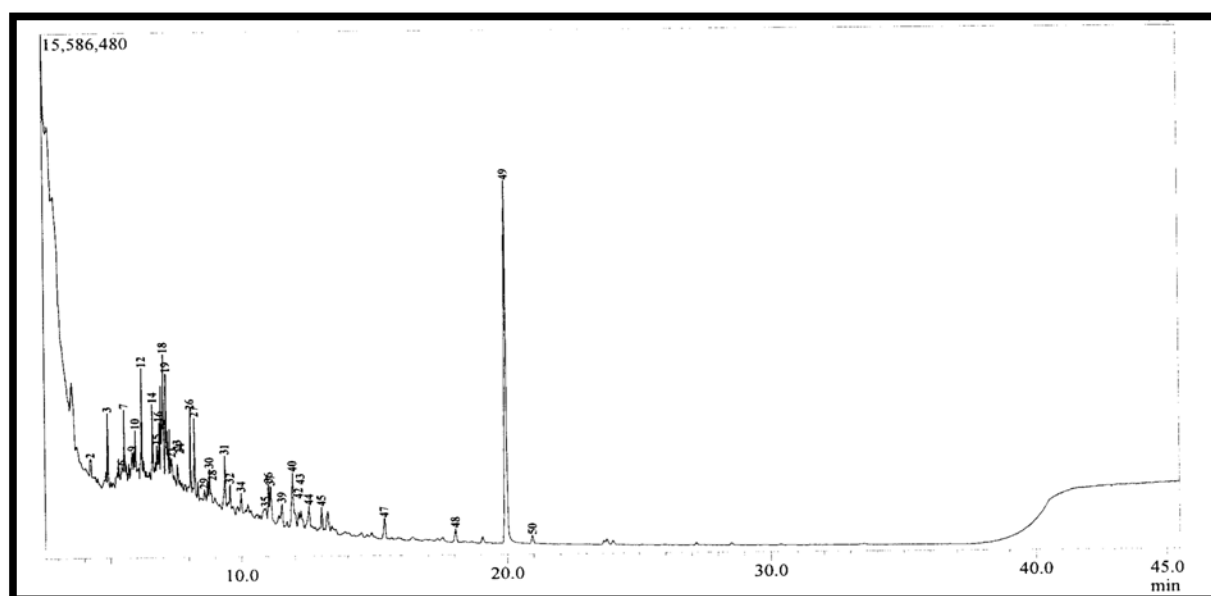


Figure 01: Profil chromatographique de la station 1

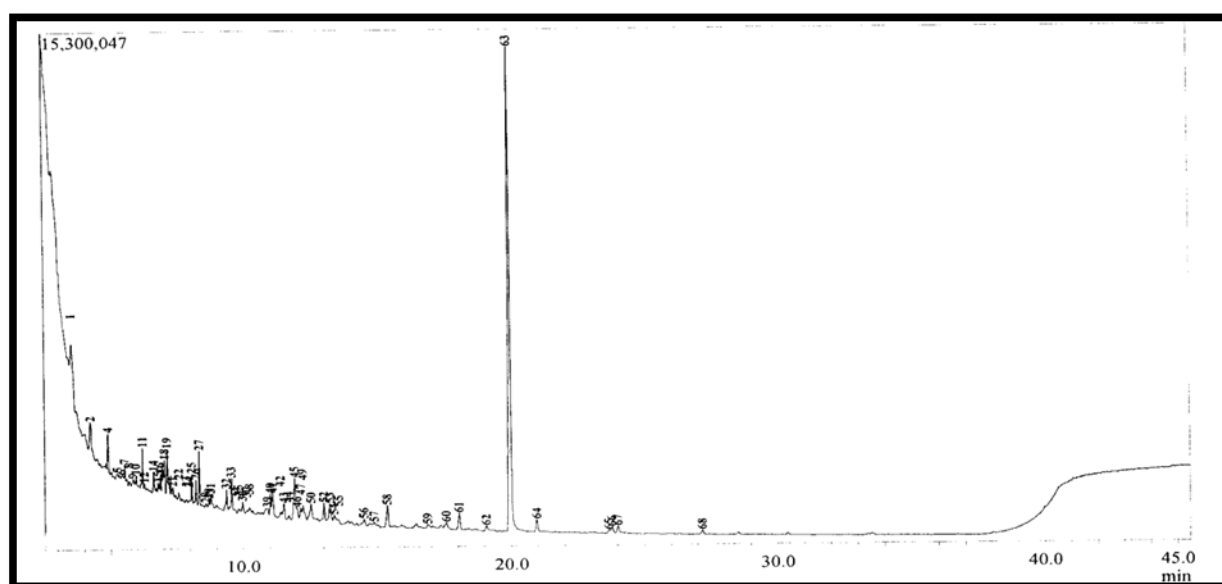


Figure 2: Profil chromatographique de la station 2

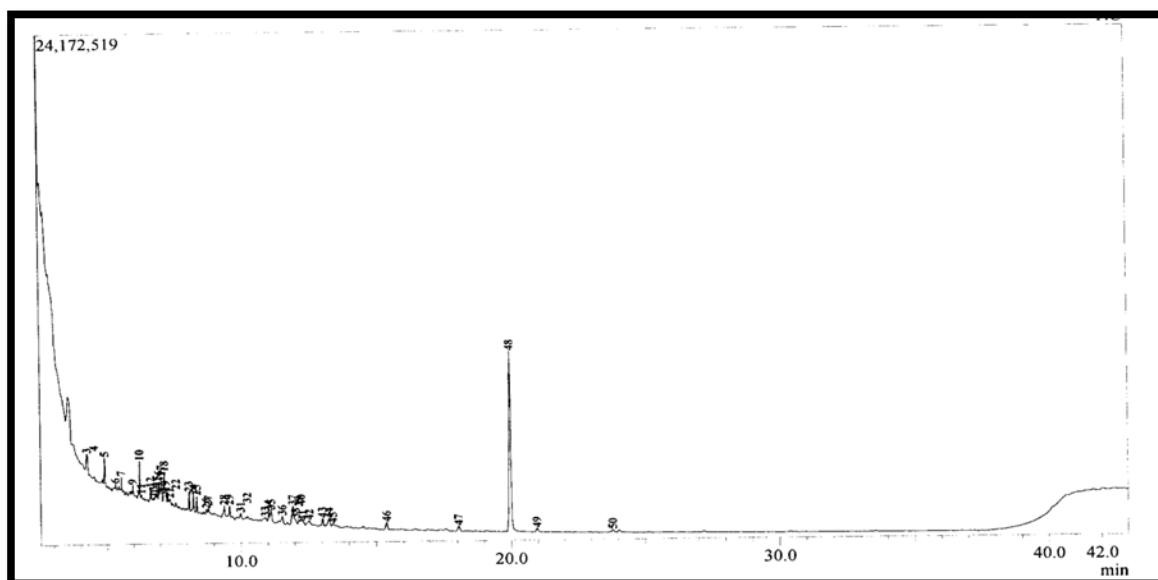


Figure 3: Profil chromatographique de la station 3

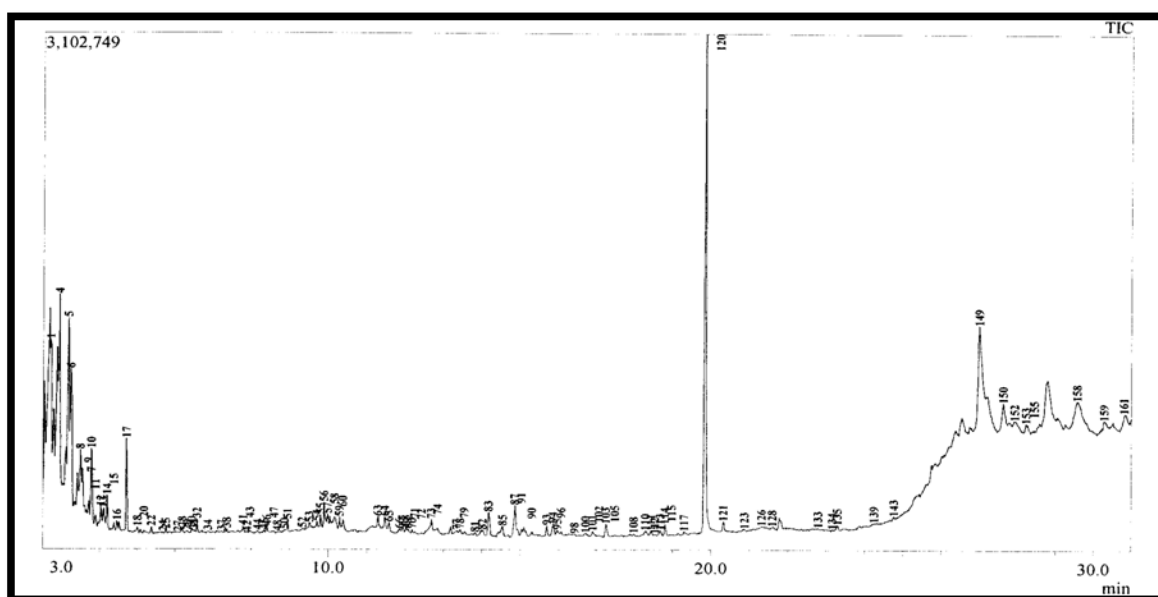


Figure 4: Profil chromatographique de la station 4

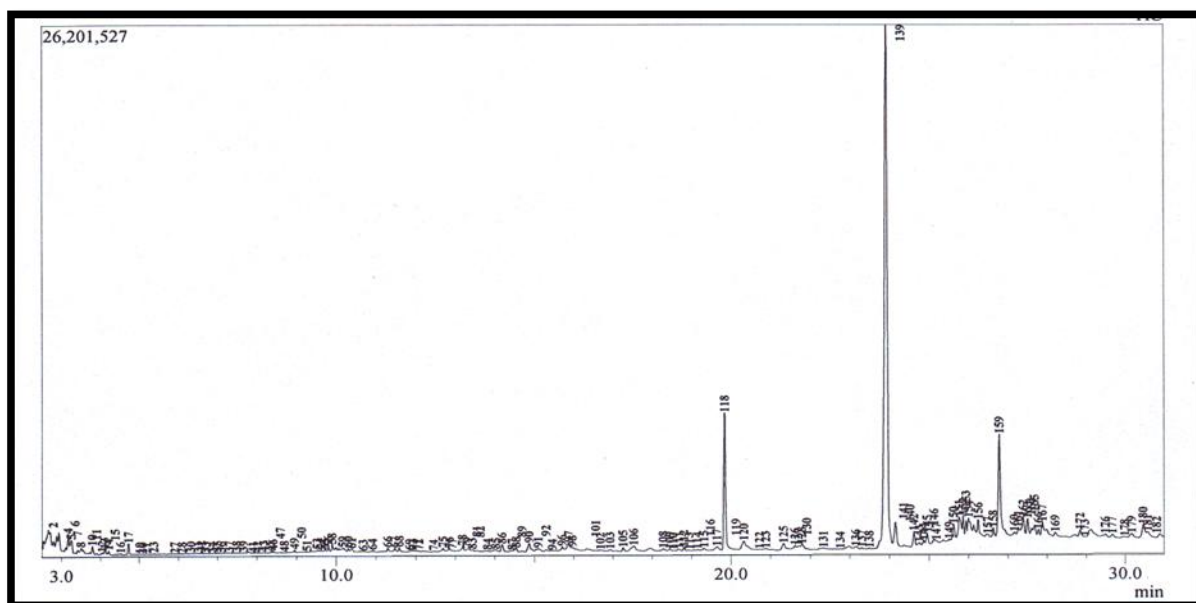


Figure 5: Profil chromatographique de la station 7

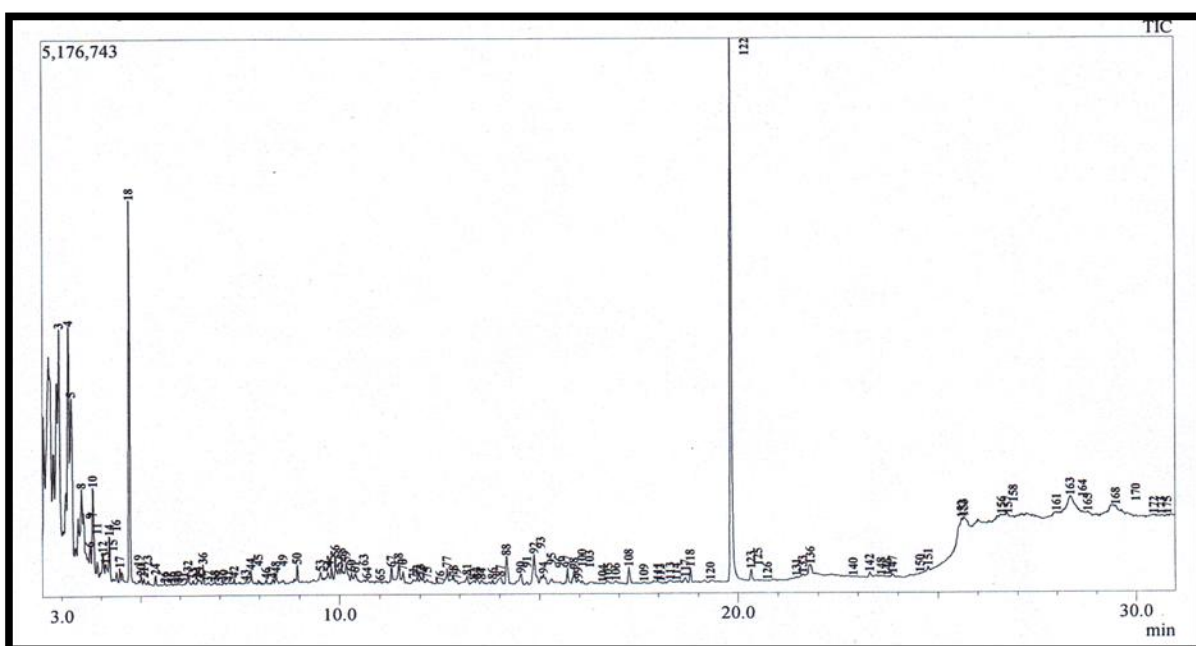


Figure 6: Profil chromatographique de la station 8

2.2. Les chromatogrammes de la deuxième campagne

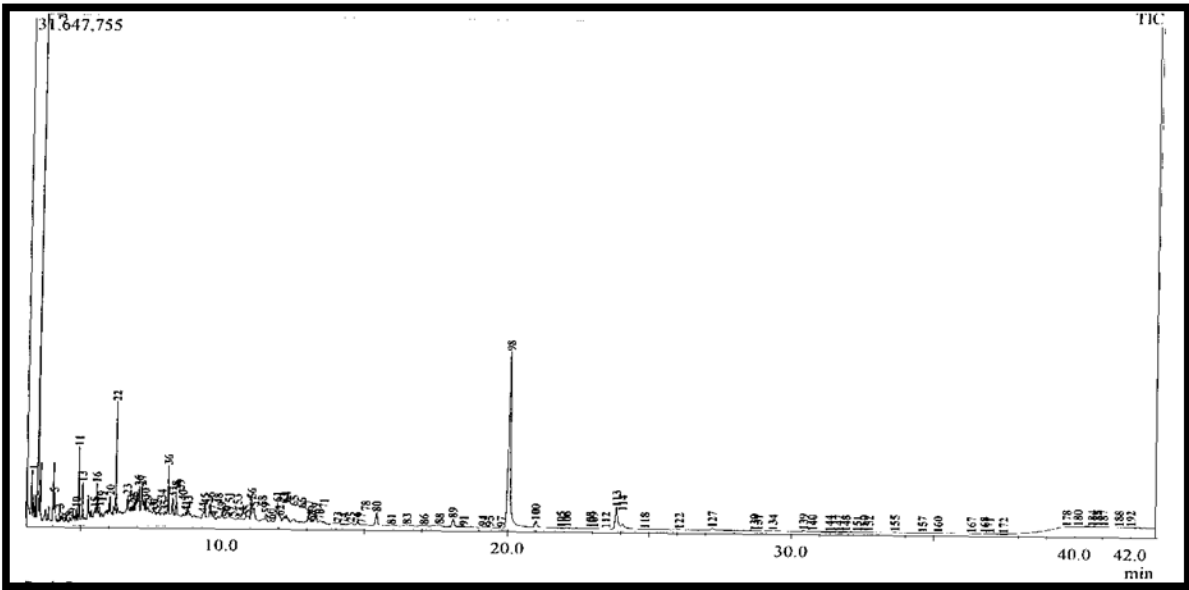


Figure 7: Profil chromatographique de la station 1

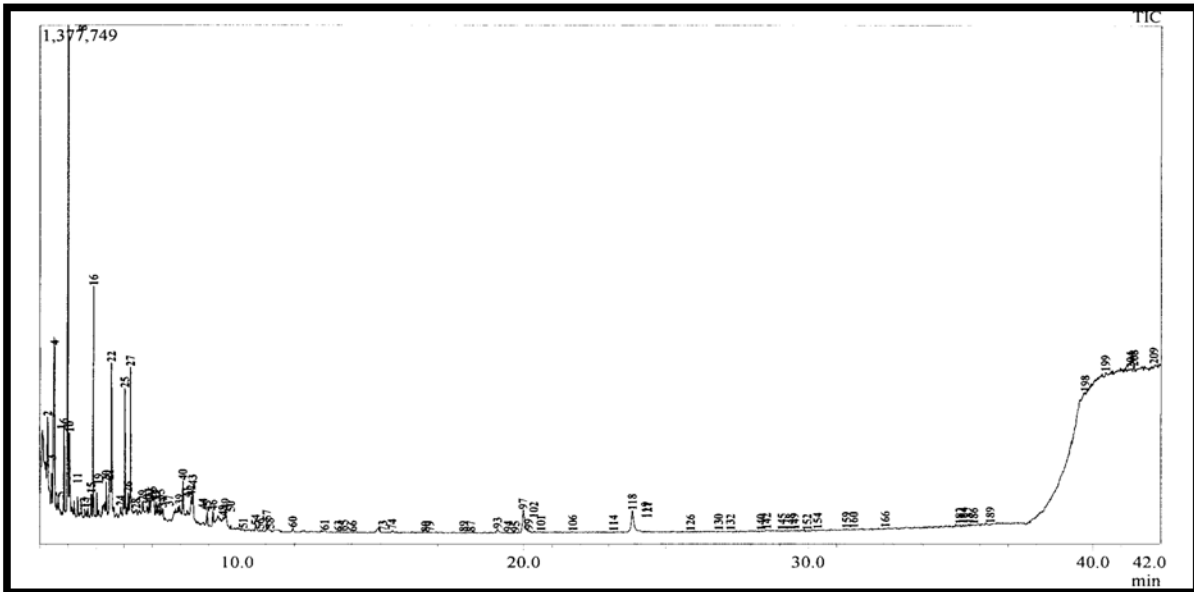


Figure 8: Profil chromatographique de la station 2

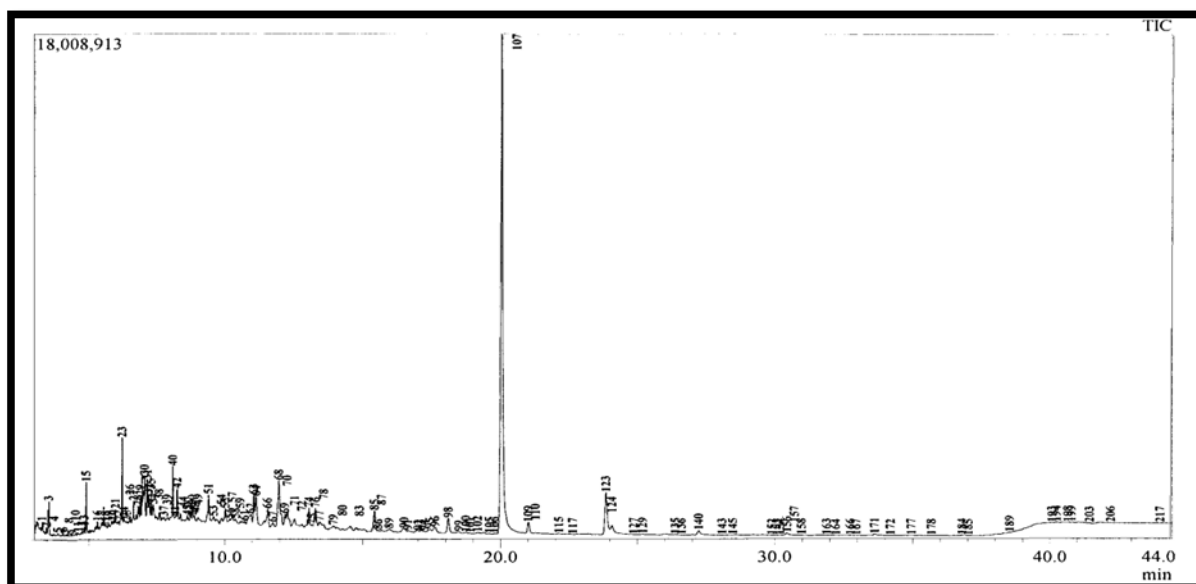


Figure 9: Profil chromatographique de la station 3

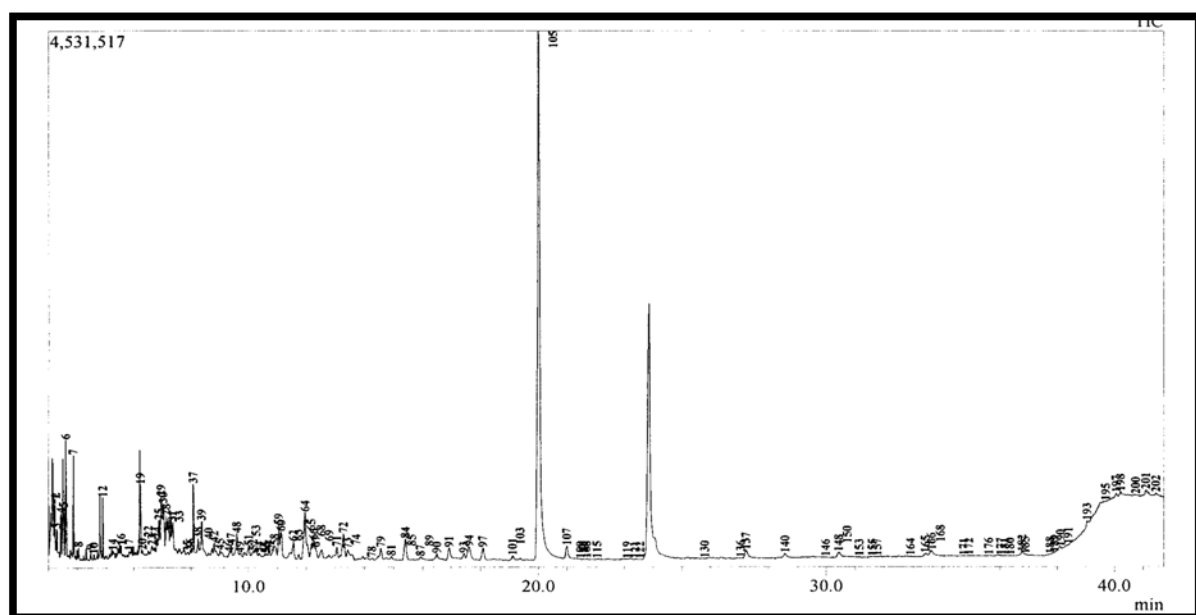


Figure 10: Profil chromatographique de la station 4

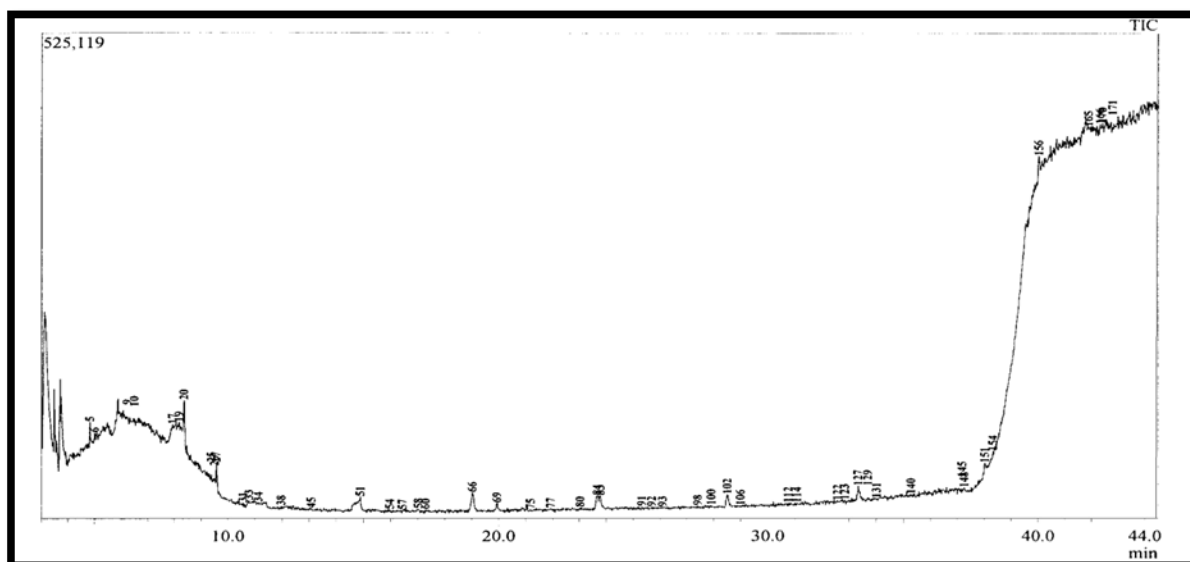


Figure 11: Profil chromatographique de la station 5

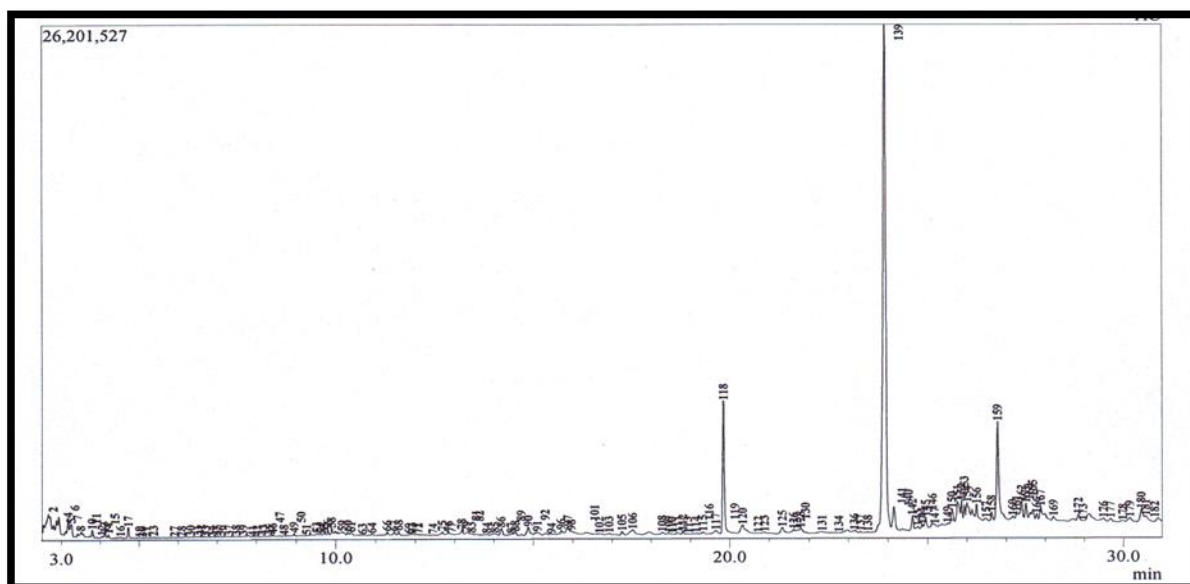


Figure 12: Profil chromatographique de la station 6

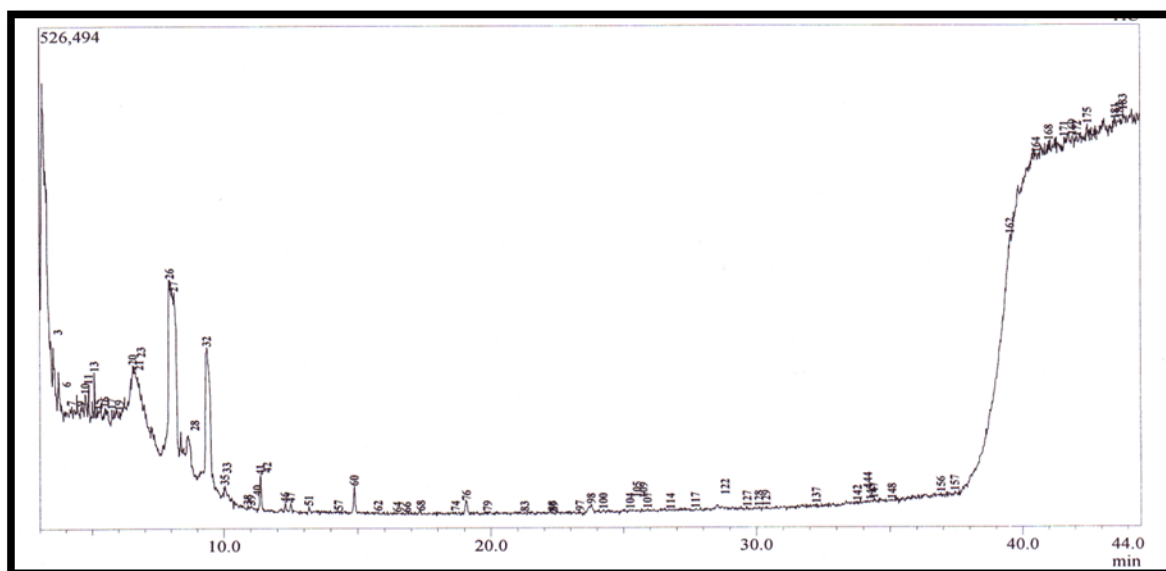


Figure 13: Profil chromatographique de la station 7

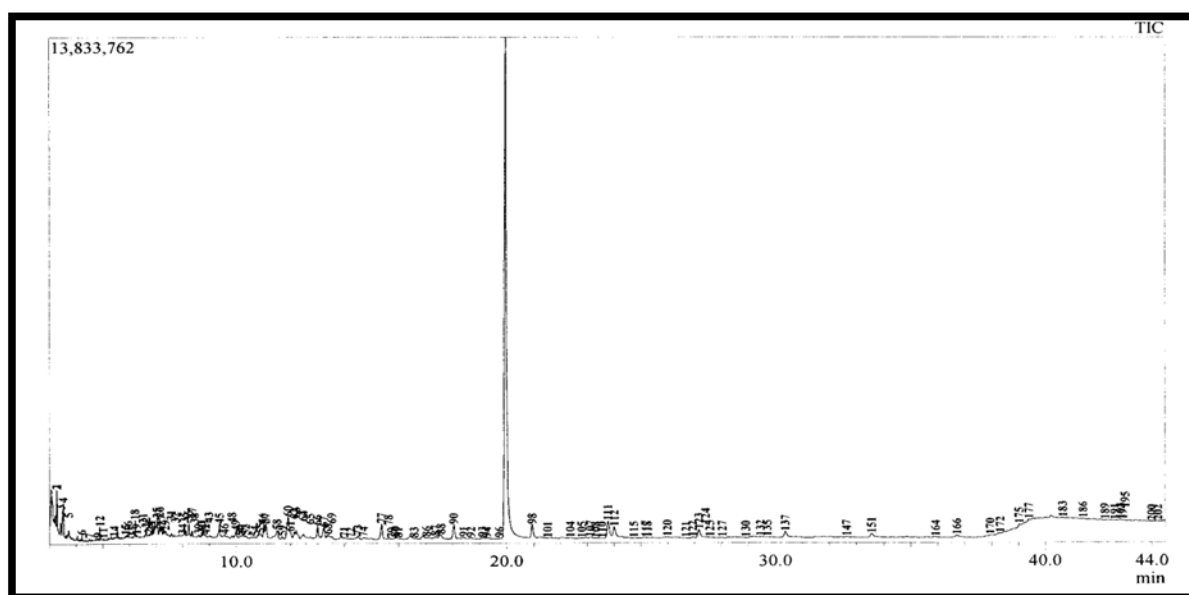


Figure 14: Profil chromatographique de la station 8

2.3. Les chromatogrammes de la troisième campagne

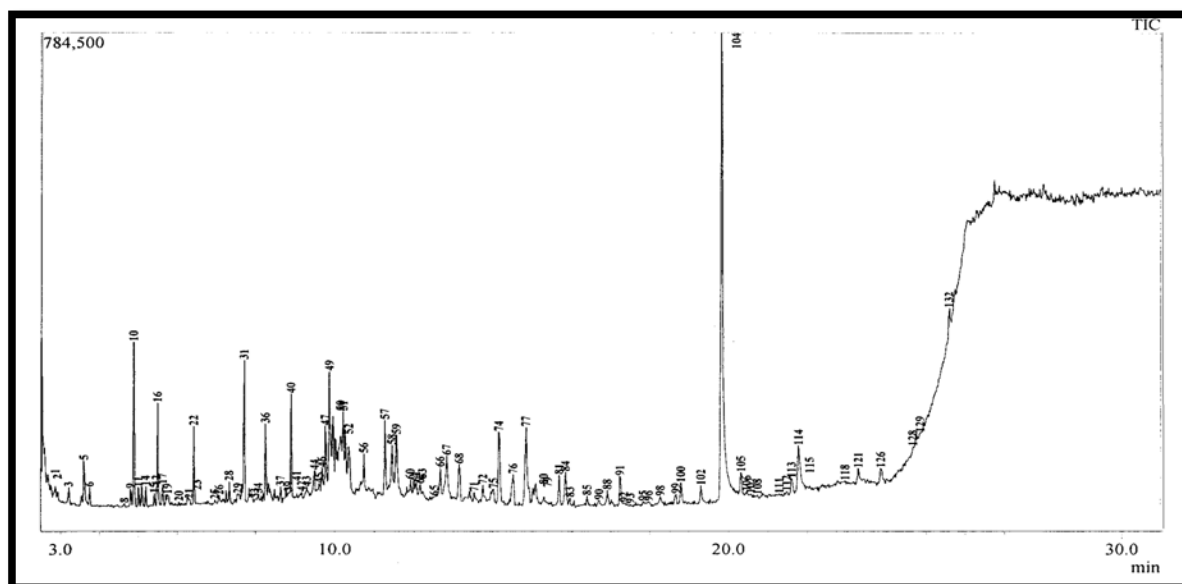


Figure 15 : Profil chromatographique de la station 1

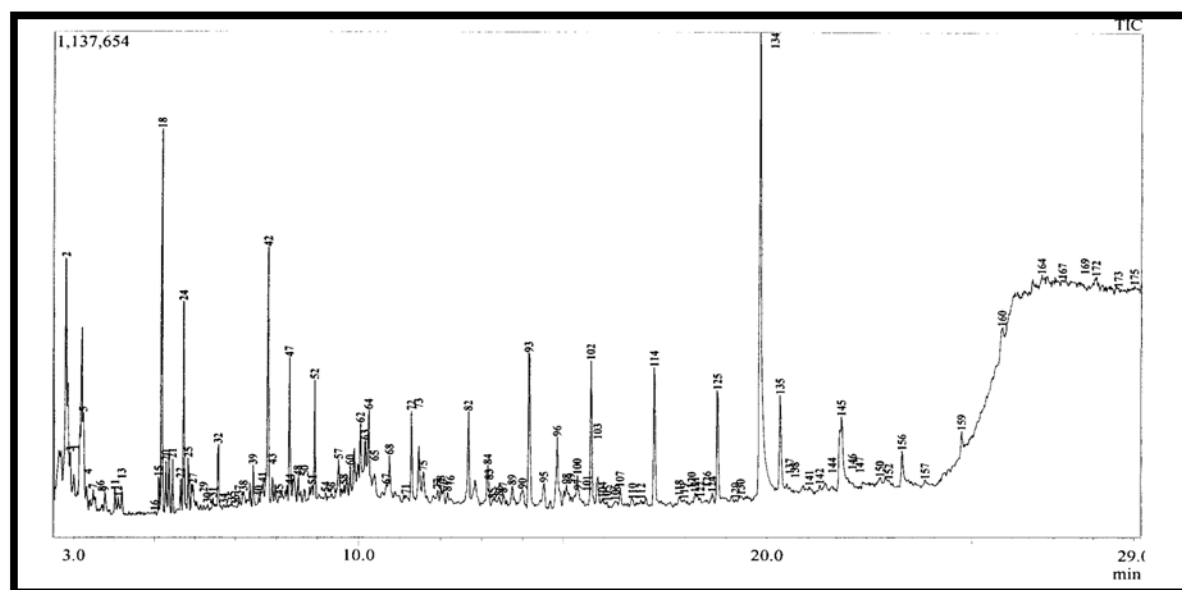


Figure 16: Profil chromatographique de la station 2

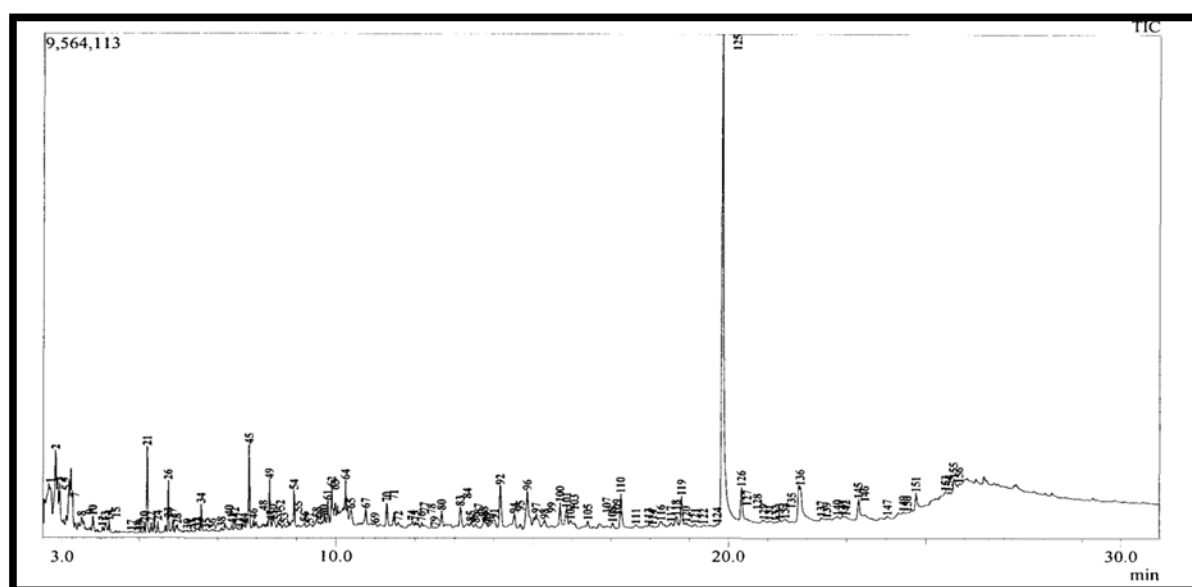


Figure 17: Profil chromatographique de la station 3

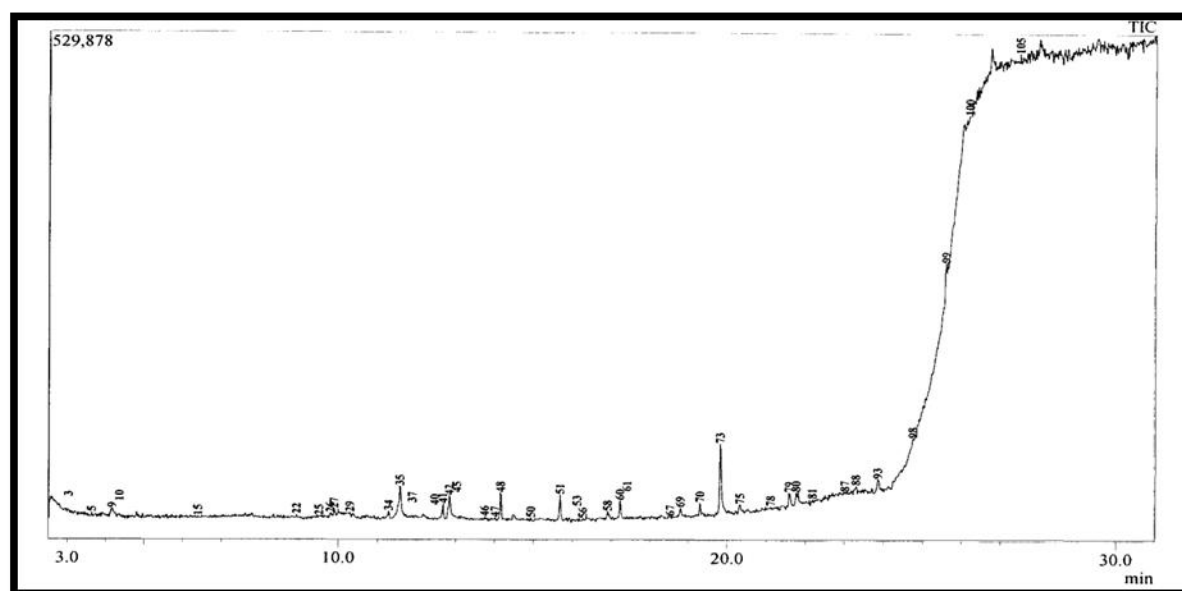


Figure 18: Profil chromatographique de la station 4

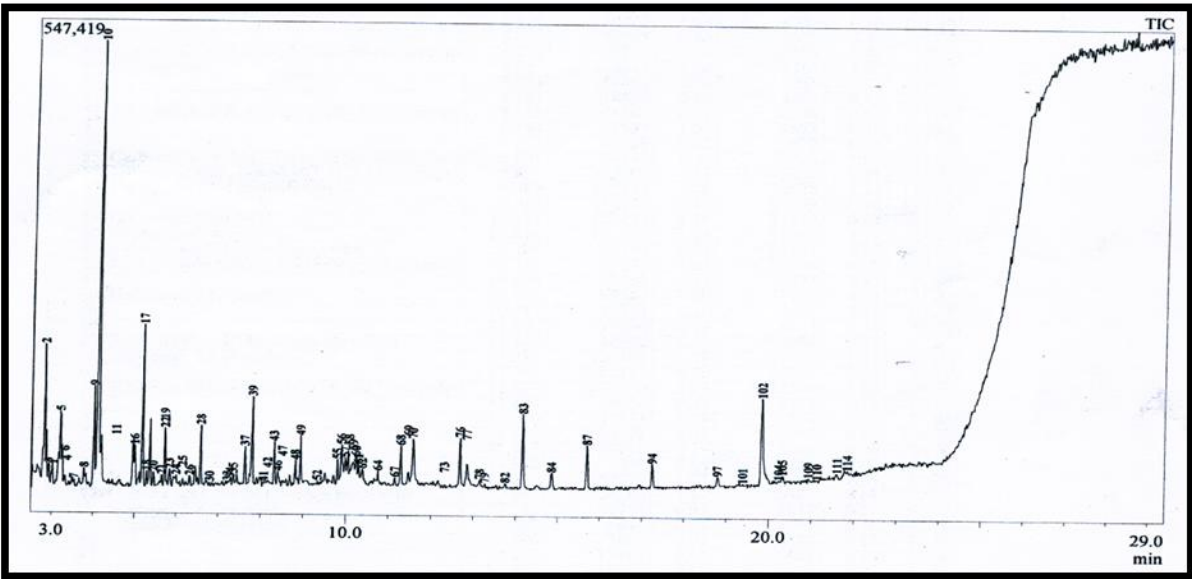


Figure 19: Profil chromatographique de la station 5

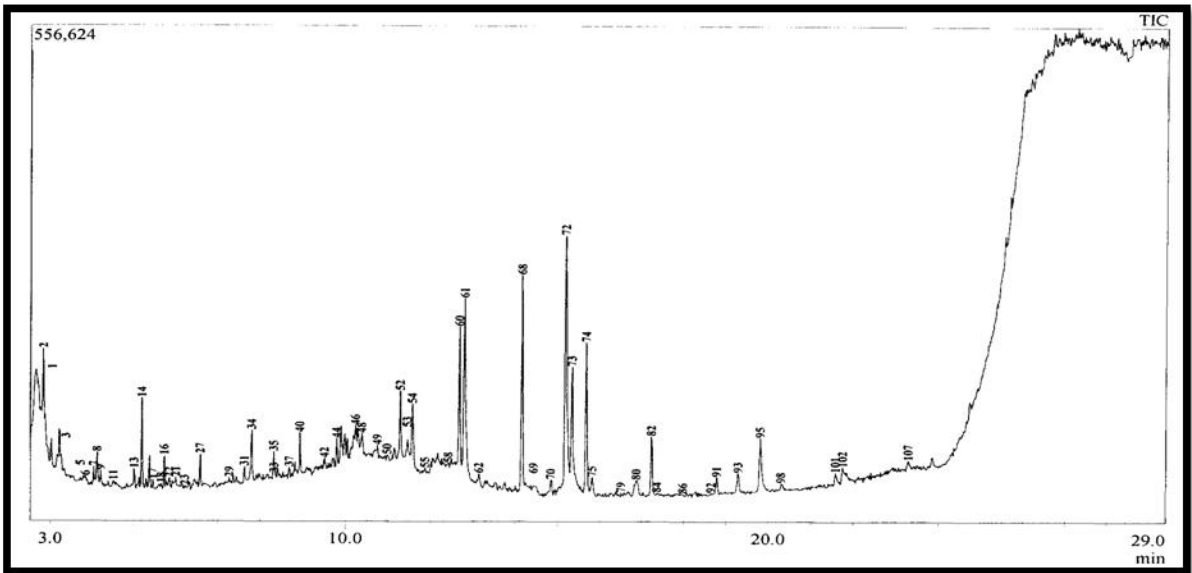


Figure 20 : Profil chromatographique de la station 6