



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



N° d'ordre : 301/20

Centre d'Études Doctorales « Sciences et Techniques »

Formation doctorale « Ressources Naturelles, Environnement et Santé »

THÈSE

Présentée par

BENAMAR ABDERRAHIM

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie**

Option : **Chimie Analytique et Environnement**

Etude de la qualité des eaux de la rivière Oum Er Rbia : Approche analytique et chimiométrique, et traitement des effluents par voie physicochimique et biologique

Soutenue le 23 Décembre 2020 devant la commission d'examen :

| | | |
|---------------------------------|---|--------------------|
| Pr. El Mamoune ZAHIDI | Professeur, Université Chouaïb Doukkali, F.S. El Jadida, Maroc | Président |
| Pr. Jilali ELHAJRI | Professeur, Université Chouaïb Doukkali, F.S. El Jadida, Maroc | Rapporteur |
| Pr. Mohamed ABDENNOURI | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Khouribga, Maroc | Rapporteur |
| Pr. Abdelouahid MEDAGHRI-ALAOUI | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc | Rapporteur |
| Pr. Fouzia KZAIBER | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, E.S.T. Béni-Mellal, Maroc | Examinateur |
| Pr. Fatima Zahra MAHJOUBI | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc | Invité |
| Pr. Abdelkhalek OUSSAMA | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, E.S.T. Béni-Mellal, Maroc | Directeur de thèse |

Année Universitaire : 2019/2020

Fiche présentative de la thèse

- **Nom et prénom de l'auteur : BENAMAR Abderrahim.**
- **Intitulé de la thèse :** Etude de la qualité des eaux de la rivière Oum Er Rbia : Approche analytique et chimiométrie, et traitement des effluents par voie physicochimique et biologique.
- **Directeur de la thèse : OUSSAMA Abdelkhalek,** Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES).
- **Formation doctorale :** Ressources Naturelles, Environnement et Santé (RNES).
- **Lieu de réalisation des travaux :**
 - ✓ Institution : Université Sultan Moulay Slimane - Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal.
 - ✓ Laboratoire : Laboratoire de Spectro-Chimimétrie Appliquée et Environnement (LSCAE).
- **Période de réalisation des travaux :** 2016-2020.
- **Mots clés :** Rivière Oum Er Rbia, Qualité de l'eau, Paramètres physico-chimiques, Indice de qualité de l'eau (WQI), Chimimétrie, Analyse en composantes principales (ACP), Sources de contamination, Margines, Infiltration percolation, Traitement biologique.

✓ Publications scientifiques

1. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, Gomaa A. M. Ali, F. Kzaiber and A. Oussama, **A chemometric method for contamination sources identification along the Oum Er Rbia river (Morocco)**, Bulgarian Chemical Communications, 52 (1) (2020) 159-171.
2. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, N. Barka, F. Kzaiber, K. Boutoial, Gomaa A. M. Ali and A. Oussama, **Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment**, SN Applied Sciences, 2(655) (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2481-1>.
3. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Evaluation of water quality of Oum Er Rbia river (Morocco) using water quality index method**, Journal of Applied Surfaces and Interfaces, 5(1-3) (2019) 1-12.
4. A. Hirri, S. Tagourmate, A. Benamar, F. Kzaiber and A. Oussama, **Prediction of Kinematic Viscosity in Motor Oil Using FTIR coupled with Partial Least Squares Regression**, International Journal of Chemical, Material and Environmental Research, 4 (1) (2017) 102-107.

✓ Communications orales

1. A. Benamar, F.Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment with soil microorganisms**, International Conference on Frontiers in Materials Science & Technology (ICoFMST 2019), in Langkawi, Malaysia, 23-24 Dec 2019, Best virtual presenter award.
2. A. Benamar, F.Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Intérêt de la chimiométrie dans l'interprétation des données des analyses physicochimiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia (Maroc)**, 7^{ème} Rencontre Internationale sur la Chimiométrie et la Qualité 7RICQ organisée les 24 et 25 Octobre 2018 à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (FSTF).

✓ Communications par affiche

1. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Evaluation of water quality of Oum Er Rbia river (Morocco) using water quality index method**, 1^{ère} journée scientifique sous le thème: Environnement et Climat organisée le 14 juin 2019 à l'Ecole Supérieure de Technologie de Béni Mellal (ESTBM).
2. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Using a chemometric method for contamination sources identification along the Oum Er Rbia river (Morocco)**, 1^{ère} journée scientifique sous le thème: Environnement et Climat organisée le 14 juin 2019 à l'Ecole Supérieure de Technologie de Béni Mellal (ESTBM).
3. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Olive mill wastewater treatment by infiltration percolation in column coupled with biological treatment using soil microorganisms under aerobic conditions**, 2^{ème} Journée Internationale en Génie des Procédés au Service Du Développement Durable 2JGPS2D organisée le 29 Novembre 2018 à la Faculté des Sciences et Techniques de Settat (FSTS).
4. A. Benamar, F. Z. Mahjoubi, F. Kzaiber and A. Oussama, **Assessment of water quality of Oum Er Rbia river (Morocco) using water quality index (WQI) method**, 7^{ème} Rencontre Internationale sur la Chimométrie et la Qualité 7RICQ organisée les 24 et 25 Octobre 2018 à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (FSTF).
5. A. Benamar, A. Hirri, F. Kzaiber and A. Oussama, **Contribution of chemometric methods in the interpretation of physicochemical results of Oum Er Rbia river water (Morocco)**, 1^{er} Forum National sur la Biodiversité et Ressources Naturelles organisé les 12 et 13 Décembre 2017 à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (FSTF).
6. A. Benamar, A. Hirri, F. Kzaiber and A. Oussama, **Analyse multivariée des paramètres physicochimiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia (Maroc)**, Forum International sur les Changements Climatiques organisé dans le cadre ATLAS COP les 18 et 19 Octobre 2016 à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal (FSTBM).

Résumé

L'eau est une ressource naturelle importante qui recouvre les trois quarts de la surface de notre planète. Ce précieux trésor est indispensable à la vie humaine, animale et végétale. Cette ressource répond aux besoins fondamentaux de l'homme dans divers domaines tels que l'agriculture, la production d'électricité, les industries, ainsi que les usages domestiques. Donc elle doit être protégée de toute contamination extérieure, pour ce faire, il faut diagnostiquer l'état de ces ressources en eau les plus touchées sur terre notamment les rivières afin de connaître leurs états actuels, c'est le cas de notre étude le long de la rivière Oum Er Rbia. Le présent travail est subdivisé en trois chapitres.

L'objectif du premier chapitre de ce manuscrit, était d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux et d'identifier les sources de pollution au niveau de la rivière Oum Er Rbia, en utilisant la méthode de l'indice de qualité de l'eau. Pour évaluer la qualité de cette rivière, nous avons fait l'analyse physico-chimique des échantillons d'eau prélevés au niveau de huit stations en saison sèche et en saison humide, le long de la rivière Oum Er Rbia. Cette étude a indiqué que l'eau de la rivière Oum Er Rbia, que ce soit en période humide et en période sèche est potentiellement dangereuse pour la santé des utilisateurs sans aucun traitement, et signale la nécessité de traiter les eaux usées des villes avoisinantes avant de les rejeter au niveau de la rivière, pour éviter les effets néfastes, que peut causer l'eau de cette rivière sur la santé des consommateurs.

Dans le second chapitre, un outil chimiométrique, à savoir l'analyse en composantes principales, a été utilisée pour comprendre le comportement des stations d'échantillonnage, la relation entre les variables mesurées et pour classer les points d'échantillonnage en groupes, qui ont des caractéristiques de qualité de l'eau semblables, afin de déterminer les sources de contamination responsables ou bien qui affectent la qualité des eaux le long de cette rivière en question. L'analyse en composantes principales en tant que méthode chimiométrique, a montré les similitudes et les dissemblances entre les différents sites d'échantillonnage selon leurs caractéristiques de l'eau, les corrélations possibles entre les différents variables étudiées, classé les points d'échantillonnage en trois groupes (GR1, GR2 et GR3), selon les caractéristiques de qualité de l'eau de chaque site et aussi a montré d'une façon simple, les sites contaminés d'après leur charge selon les paramètres physicochimiques. Les résultats ont montré que la méthode chimiométrique utilisée dans ce travail, est efficace et souvent utile pour l'analyse, l'interprétation et la classification de l'eau de la rivière en fonction de la

charge physico-chimique de chaque point de prélèvement, pour déterminer les sources de contaminations le long de la rivière Oum Er Rbia.

Le dernier chapitre de ce rapport, est consacré au traitement des margines par infiltration percolation à travers différentes colonnes, suivie d'un traitement biologique utilisant les microorganismes du sol en conditions aérobies, ces rejets sont considérés néfastes pour l'environnement.

Les résultats obtenus ont révélé l'efficacité de ces deux méthodes utilisées, pour le traitement avec une meilleure réduction globale des différents paramètres physicochimiques et ont suggéré, que le traitement des margines brutes par infiltration percolation en colonne est une méthode importante, qui pourrait être réalisée avant le traitement biologique pour obtenir une réduction satisfaisante, comme montré dans ce travail. L'analyse en moyen infrarouge, a confirmé les résultats obtenus durant les différentes étapes du traitement. L'étude a montré que le traitement par infiltration percolation, couplé à un traitement biologique, pourrait être considérée comme une solution alternative efficace pour le traitement des margines.

Mots clés : Rivière Oum Er Rbia, Qualité de l'eau, Paramètres physico-chimiques, Indice de qualité de l'eau (WQI), Chimométrie, Analyse en composantes principales (ACP), Sources de contamination, Margines, Infiltration percolation, Traitement biologique.

Abstract

Water is an important natural resource that covers three-quarters of the surface of our planet. This precious treasure is indispensable for human, animal and plant life. This resource meets basic human needs in various fields such as agriculture, power generation, industry and domestic uses. Therefore, it must be protected from any external contamination, to do this, it is necessary to diagnose the state of its most affected water resources on earth, especially rivers, in order to know their current state; this is the case of our study along the Oum Er Rbia River. This work is subdivided into three main chapters.

The objective of the first chapter of this manuscript was to assess the physico-chemical quality of the water and to identify the pollution sources along the Oum Er Rbia river, using the water quality index method. In order to assess the quality of this river, we carried out the physico-chemical analysis of water samples taken at eight stations during the dry and wet seasons, along the Oum Er Rbia river. This study indicated that water, without any treatment, from the Oum Er Rbia river in both wet and dry seasons, is potentially dangerous to the health of the users without any treatment, and points out the need to treat wastewater from nearby towns before discharging it into the river, to avoid the adverse effects, that the water from this river can cause on the health of consumers.

In the second chapter, a chemometric tool, such as principal component analysis, was used to understand the behavior of sampling stations, the relationship between the measured variables and to classify the sampling points into groups, with similar water quality characteristics, in order to determine the contamination sources responsible or affecting water quality along the river in question. The principal component analysis as a chemometric method, showed the similarities between the different sampling sites according to their water characteristics, the possible correlations between the different variables studied, classified the sampling points into three groups (GR1, GR2 and GR3), according to the water quality characteristics of each site and also showed in a simple way, the contaminated sites according to their load in physicochemical parameters. The obtained results show that the chemometric method used in this work, is efficient and often useful for the analysis, interpretation and classification of river water according to the physico-chemical load of each sampling point, to determine the contamination sources along the Oum Er Rbia river.

The last chapter of this work is devoted to the olive mill wastewater treatment by infiltration percolation through different columns, followed by a biological treatment using

soil micro-organisms obtained under aerobic conditions, these discharges are considered harmful to the environment.

The obtained results reveals the efficiency of these two methods used, for treatment with a better overall reduction of the different physicochemical parameters and suggested, that the treatment of raw olive mill wastewater by infiltration percolation in column is an important method, that could be carried out before biological treatment to obtain a satisfactory reduction, as shown in this work. The mid infrared analysis, confirmed the results obtained during the various stages of the treatment. The study showed that the treatment by infiltration percolation, coupled with a biological treatment, could be considered as an effective alternative solution for the olive mill wastewater treatment.

Keywords : Oum Er Rbia river, Water quality, Physico-chemical parameters, Water quality index (WQI), Chemometric, Principal component analysis (PCA), Sources of contamination, Olive mill wastewater (OMWW), Infiltration percolation, Biological treatment.

Liste des abréviations et des symboles

| | | |
|------------------------------------|---|---|
| ABHOER | : | Agence du Bassin Hydraulique de l'Oum Er Rbia |
| ACP | : | Analyse en Composantes Principales |
| AEP | : | Alimentation en Eau Potable |
| ATR | : | Réflexion Totale Atténuée |
| CP | : | Composante Principale |
| Cd | : | Cadmium |
| Cl⁻ | : | Chlorure |
| Cr | : | Chrome |
| CE | : | Conductivité Electrique |
| Cu | : | Cuivre |
| DBO | : | Demande Biologique en Oxygène |
| DCO | : | Demande Chimique en Oxygène |
| Fe | : | Fer |
| FTIR | : | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |
| GR | : | Groupe |
| MES | : | Matière En Suspension |
| Mg | : | Milligramme |
| Mg/l | : | Milligramme par litre |
| NH₄⁺ | : | Ammonium |
| Ni | : | Nickel |
| NM | : | Norme Marocaine |
| NO₃⁻ | : | Nitrate |
| NO₂⁻ | : | Nitrite |
| NTU | : | Nephelometric Turbidity Unit |
| OD | : | Oxygène Dissous |
| OMS | : | Organisation Mondiale de la Santé |
| Oxy | : | Oxydabilité |
| Pb | : | Plomb |
| pH | : | Potentiel d'Hydrogène |
| PVC | : | Polychlorure de vinyle |
| S/m | : | Siemens par mètre |
| S | : | Station, Site |
| SO₄²⁻ | : | Sulfate |
| TAC | : | Titre Alcalimétrique Complet |
| T (°C) | : | Température |
| TH | : | Titre Hydrométrique, ou Dureté Totale |
| Turb | : | Turbidité |
| T_n | : | Colonne |
| VMA | : | Valeur Maximal Admissible |
| WQI | : | Water Quality Index |
| Zn | : | Zinc |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figure I.I.1 : Structure de la molécule d'eau..... | 9 |
| Figure I.I.2 : Cycle de l'eau..... | 10 |
| Figure I.I.3 : Réductions (%) des précipitations dues au changement climatique. | 30 |
| Figure I.I.4 : Situation géographique du bassin et de la rivière Oum Er Rbia. | 34 |
| Figure I.I.5 : Images qui montrent le type de pollution générée au niveau de la ville de Kasbat Tadla..... | 36 |
| Figure II.I.6 : Carte représentant la situation géographique des stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 71 |
| Figure II.I.7 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration en ammoniums (NH_4^+)..... | 77 |
| Figure II.I.8 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des nitrites (NO_2^-). | 79 |
| Figure II.I.9 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des nitrates (NO_3^-). | 83 |
| Figure II.I.10 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la teneur en sulfates (SO_4^{2-}). . | 89 |
| Figure II.I.11 : Variation spatio-temporelle de la température en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 95 |
| Figure II.I.12 : Variation spatio-temporelle du pH en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia..... | 96 |
| Figure II.I.13 : Variation spatio-temporelle de la conductivité électrique en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 97 |
| Figure II.I.14 : Variation spatio-temporelle des chlorures en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 98 |
| Figure II.I.15 : Variation spatio-temporelle de l'oxygène dissous en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 99 |
| Figure II.I.16 : Variation spatio-temporelle des nitrates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 100 |
| Figure II.I.17 : Variation spatio-temporelle de l'ammonium en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 101 |
| Figure II.I.18 : Variation spatio-temporelle des nitrates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 102 |
| Figure II.I.19 : Variation spatio-temporelle de la turbidité en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figure II.I.20 : Variation spatio-temporelle des sulfates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 104 |
| Figure II.I.21 : Variation spatio-temporelle de l'oxydabilité en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 105 |
| Figure II.I.22 : Variation spatio-temporelle de la dureté totale en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 106 |
| Figure II.I.23 : Variation spatio-temporelle du titre alcalimétrique complet en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 107 |
| Figure II.I.24 : Variation spatio-temporelle de tous les métaux lourds étudiés en période sèche et humide au niveau des huit stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 109 |
| Figure II.II.25 : Variation Spatio-temporelle de la température de l'eau (A), la température de l'air (B), le pH (C), la conductivité électrique (D), la turbidité (E), le titre alcalimétrique complet (F), la dureté totale (G), l'oxygène dissous (H), les chlorures (I), les sulfates (J), les nitrites (K), les nitrates (L), l'ammonium (M), l'oxydabilité (N), le fer (O), le cuivre (P), le cadmium (Q), le plomb (R), le nickel (S), le zinc (T), et le chrome (U), au niveau des sites d'échantillonnage durant les trois périodes d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. | 122 |
| Figure II.II.26 : Graphique de la moyenne et de l'écart-type des différentes variables. | 125 |
| Figure II.II.27 : Diagrammes en boîtes à moustache des différentes variables. | 126 |
| Figure II.II.28 : Variance expliquée de chaque composante principale. | 128 |
| Figure II.II.29 : Graphique des scores des échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia dans chaque station d'échantillonnage. | 129 |
| Figure II.II.30 : Graphique des loadings des différentes variables étudiées. | 130 |
| Figure II.II.31 : Graphique de bi-plot des variables et des stations d'échantillonnage, défini par les deux premières composantes principales (PC1-PC2). | 134 |
| Figure II.III.32 : Carte montrant la station d'échantillonnage des margines au niveau de la province de Beni Mellal. | 140 |
| Figure II.III.33 : Courbe d'étalonnage pour la détermination des polyphénols. | 145 |
| Figure II.III.34 : Pourcentage d'élimination des matières en suspension MES, de la DCO, de la DBO ₅ et les polyphénols, au niveau de chaque colonne. | 155 |
| Figure II.III.35 : Pourcentage d'élimination de la DCO, de la DBO ₅ et des polyphénols au cours du traitement biologique. | 157 |
| Figure II.II.36 : Spectres en moyen infrarouge (FTIR-ATR) d'échantillons des margines en poudre pour les margines brutes (a), après infiltration percolation T4 (b) et après traitement biologique (c). | 160 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I.I.1 : Evolution mondiale de la population, des prélèvements et des consommations d'eau des principaux secteurs au cours du XXe siècle..... | 15 |
| Tableau I.I.2 : Barrages et leurs utilisations au niveau du bassin versant Oum Er Rbia. | 35 |
| Tableau I.III.3 : Composition chimique des margines. | 54 |
| Tableau II.I.4 : Paramètres physicochimiques de qualité de l'eau et leurs appareils et méthodes de mesure. | 72 |
| Tableau II.I.5 : Catégories de l'indice de qualité de l'eau (WQI)..... | 93 |
| Tableau II.I.6 : Analyses des paramètres physico-chimiques des eaux au niveau de la rivière Oum Er Rbia en saison sèche et humide. | 94 |
| Tableau II.I.7 : Calcul de l'indice de qualité de l'eau (WQI) de la rivière Oum Er Rbia. | 110 |
| Tableau II.I.8 : Valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) des différents sites d'échantillonnage, y compris les métaux lourds. | 112 |
| Tableau II.I.9 : Valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) de toutes les stations sans inclure les éléments traces métalliques. | 112 |
| Tableau II.II.10 : Statistiques descriptives (minimum, maximum, moyenne et écart-type).. | 124 |
| Tableau II.II.11 : Projection des stations d'échantillonnage dans l'espace formé par PC1 et PC2. | 129 |
| Tableau II.II.12 : Matrice de corrélation des différentes variables étudiées. | 133 |
| Tableau II.III.13 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe d'étalonnage standard des polyphénols totaux..... | 145 |
| Tableau II.III.14 : Caractéristiques du sable filtrant. | 146 |
| Tableau II.III.15 : Caractéristiques du charbon actif granulaire. | 146 |
| Tableau II.III.16 : Contenu de chaque colonne. | 147 |
| Tableau II.III.17 : Résultats de l'analyse des indicateurs de qualité des sols. | 148 |
| Tableau II.III.18 : Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes. | 150 |
| Tableau II.III.19 : Caractéristiques physico-chimiques des margines après traitement par infiltration percolation..... | 151 |
| Tableau II.III.20 : Analyse statistique des résultats obtenus..... | 156 |
| Tableau II.III.21 : Résultats globaux obtenus lors du traitement biologique..... | 157 |

Sommaire

| | |
|--|-------------|
| Résumé..... | iv |
| Abstract | vi |
| Liste des abréviations et des symboles | viii |
| Liste des figures | ix |
| Liste des tableaux | xi |
| Introduction générale..... | 1 |
| Références bibliographiques..... | 4 |
| Partie I : Revue bibliographique | 7 |
| Chapitre I : Aperçu sur l'eau | 8 |
| I. Introduction | 8 |
| II. Généralités sur l'eau | 8 |
| 1. Définition de l'eau | 8 |
| 2. Cycle de l'eau | 9 |
| 3. Types de l'eau | 10 |
| III. Rareté de l'eau | 12 |
| IV. Qualité de l'eau de consommation..... | 12 |
| V. Eau et la Santé | 13 |
| VI. Usage mondial de l'eau..... | 14 |
| VII. Pollution de l'eau | 15 |
| 1. Pollution industrielle..... | 16 |
| 2. Pollution agricole | 16 |
| 3. Pollution domestique | 17 |
| 4. Pollution d'origine naturelle | 17 |
| VIII. Principaux types de polluants des eaux naturelles | 17 |
| IX. Pollution des eaux de surface..... | 18 |
| X. Impact des rejets sur l'environnement et la santé humaine | 18 |
| 1. Sur l'environnement..... | 18 |
| 2. Sur la santé humaine | 19 |
| XI. Paramètres physicochimiques d'évaluation de la qualité de l'eau..... | 19 |

| | | |
|---|--|-----------|
| XII. | Ressources en eau au Maroc | 29 |
| XIII. | Risques d'aggravation de la pénurie d'eau dus aux Changements climatiques au Maroc | 29 |
| XIV. | Pollution des eaux au Maroc | 30 |
| XV. | Consommation de l'eau au Maroc | 32 |
| XVI. | Impact de la sécheresse sur les ressources en eau au Maroc..... | 32 |
| XVII. | Généralités sur la rivière et le bassin versant de l'Oum Er Rbia..... | 33 |
| XVIII. | Les principales sources de pollution des eaux de la rivière Oum Er Rbia | 35 |
| XIX. | Références bibliographiques | 37 |
| Chapitre II : Généralités sur la chimiométrie..... | | 44 |
| I. | Introduction | 44 |
| II. | Définition de la chimiométrie | 44 |
| III. | Principaux objectifs de la chimiométrie | 44 |
| IV. | Evolution de la chimiométrie..... | 45 |
| V. | Chimie et chimiométrie | 46 |
| VI. | Analyse en composantes principales (ACP)..... | 46 |
| VII. | Références bibliographiques | 50 |
| Chapitre III : Les margines, composition et impact sur l'environnement et les ressources en eaux | | 52 |
| I. | Introduction | 52 |
| II. | Procédés d'extraction d'huile d'olive | 52 |
| III. | Sous-produits de l'olivier..... | 53 |
| 1. | Grignons..... | 53 |
| 2. | Margines | 53 |
| IV. | Généralités sur les margines | 54 |
| 1. | Définition des margines | 54 |
| 2. | Composition générale de la margine..... | 54 |
| V. | Origine de la coloration des margines | 54 |
| VI. | Caractéristiques des margines..... | 55 |
| 1. | Caractéristiques physicochimiques | 55 |
| 2. | Caractéristiques microbiologiques..... | 55 |
| VII. | Problématique des margines | 56 |

| | | |
|---|---|------------|
| VIII. | Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement..... | 56 |
| 1. | Impact sur les eaux..... | 56 |
| 2. | Impact sur l'air | 57 |
| 3. | Impact sur les sols | 57 |
| 4. | Impact sur les plantes | 57 |
| IX. | Toxicité des margines | 58 |
| X. | Traitement des margines..... | 58 |
| 1. | Procédés thermiques | 59 |
| 2. | Procédés physiques | 60 |
| 3. | Procédés chimiques..... | 60 |
| 4. | Procédés biologiques | 61 |
| XI. | Références bibliographiques | 62 |
| Partie II : Etude expérimentale..... | | 67 |
| Chapitre I : Etude de la qualité des eaux de la rivière Oum Er Rbia, en utilisant la méthode de l'indice de qualité de l'eau (WQI) | | 68 |
| I. | Introduction | 68 |
| II. | Matériels et méthodes | 69 |
| 1. | Données géographiques et climatiques | 69 |
| 1.1. | Localisation de la zone d'étude | 69 |
| 1.2. | Conditions climatiques | 70 |
| 2. | Méthodologie | 70 |
| 2.1. | Stations d'échantillonnage..... | 70 |
| 2.2. | Procédure d'échantillonnage | 71 |
| 2.3. | Analyses physicochimiques..... | 71 |
| 3. | Calcul de l'indice de qualité de l'eau (WQI) | 92 |
| III. | Résultats et discussions..... | 93 |
| 1. | Caractéristiques physico-chimiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia | 93 |
| 2. | Évaluation de la qualité physicochimique de l'eau de la rivière Oum Er Rbia à l'aide de l'indice de qualité de l'eau (WQI)..... | 110 |
| IV. | Conclusion | 113 |
| V. | Références bibliographiques..... | 114 |
| Chapitre II : Approche chimiométrique pour l'interprétation des résultats analytiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia | | 117 |

| | | |
|---|--|------------|
| I. | Introduction | 117 |
| II. | Matériels et méthodes | 118 |
| 1. | Procédure et stations d'échantillonnage..... | 118 |
| 2. | Analyses physicochimiques des échantillons d'eau | 118 |
| 3. | Analyse des données | 119 |
| III. | Résultats et discussions..... | 119 |
| 1. | Paramètres physico-chimiques étudiés | 119 |
| 2. | Analyse chimométrique des données..... | 124 |
| 2.1. | Statistiques descriptives..... | 124 |
| 2.2. | Analyse multivariée des données (Application de l'analyse en composantes principales) | 127 |
| IV. | Conclusion | 135 |
| V. | Références bibliographiques..... | 136 |
| Chapitre III : Traitement des margines par infiltration percolation en colonne suivie d'un traitement biologique aérobie par des micro-organismes du sol | | 139 |
| I. | Introduction | 139 |
| II. | Matériels et méthodes | 140 |
| 1. | Échantillonnage et origine des margines | 140 |
| 2. | Méthodes d'analyses physicochimiques des margines | 141 |
| 3. | Procédure expérimentale..... | 146 |
| 3.1. | Traitement par infiltration percolation | 147 |
| 3.2. | Traitement biologique..... | 147 |
| 4. | Échantillonnage et analyse microbiologique du sol..... | 148 |
| 5. | Analyse statistique | 149 |
| 6. | Analyse en moyen infrarouge (ATR-FTIR) | 149 |
| III. | Résultats et discussions..... | 149 |
| 1. | Caractérisation des margines utilisées pour le traitement..... | 149 |
| 2. | Traitement des margines par infiltration percolation en colonne | 150 |
| 3. | Résultats globaux de chaque paramètre physico-chimique avec le temps, au cours du traitement biologique..... | 156 |
| IV. | Conclusion | 161 |
| V. | Références bibliographiques..... | 162 |
| Conclusion générale | | 165 |

| | |
|---------------------|------------|
| Annexes..... | 169 |
| Annexe 1..... | 169 |
| Annexe 2..... | 175 |

Introduction générale

L'eau, en tant que solvant polaire, est un élément précieux, indispensable, irremplaçable et fondamental à la vie, que ce soit en tant qu'habitat soutenant un écosystème, ou en tant qu'ensemble de services fournis par les écosystèmes aquatiques. Elle joue un rôle essentiel dans le développement de la société humaine [1]. C'est une matière essentielle pour la vie biologique, non seulement, elle est un nutriment vital, mais elle est aussi impliquée dans de nombreuses fonctions physiologiques essentielles telles que la digestion, l'absorption, la thermorégulation et l'élimination des déchets [2]. Sans cette matière simple et complexe en même temps, la vie sur terre n'aurait jamais existé, donc c'est un élément noble qu'on doit protéger pour les générations futures [3].

Cette ressource naturelle est donc fondamentale, en termes de la production d'un approvisionnement alimentaire suffisant et le développement durable dans toutes les régions du monde, mais surtout dans les régions où l'eau est rare ou déficiente [4]. Les ressources en eau, en particulier les ressources en eau douce, sont inégalement réparties dans le monde en raison des conditions naturelles, et de nombreux pays et régions en sont dépourvues, une situation encore plus affectée par le changement climatique [5]. Ces ressources en eau notamment celles de surfaces, sont sujettes à une grave dégradation due à de multiples facteurs tels que la croissance démographique, les changements dans l'utilisation des terres, l'expansion agricole et urbaine et la surexploitation due au développement économique.

La pénurie de l'eau est un problème grave et croissant, 71 % de la population mondiale, soit 3 à 4 milliards de personnes, connaissent une pénurie d'eau modérée à grave pendant au moins une partie de l'année [6]. Ce pourcentage devrait augmenter en raison du changement climatique et le Rapport sur les risques mondiaux (2019) du Forum économique mondial [7], classe les crises de l'eau parmi les dix principaux risques, tant en termes de probabilité que d'effets. D'après des études récentes réalisées par l'Organisation des Nations Unies (ONU), près de la moitié de la population des pays méditerranéens, se trouvera en situation de tension ou de pénurie d'eau en 2025 [8]. Les émissions industrielles, agricoles et domestiques dans les plans d'eau conduisent à un état de pollution [9].

La Commission du Lancet sur la pollution et la santé, estime qu'il y a 1.8 million de décès dans le monde à cause de la contamination de l'eau [10]. Les sources d'eau contaminées sont la principale cause de transmission de maladies importantes pour la santé publique. Par exemple, la diarrhée, due à la consommation d'eau infectée, est responsable de

plus de 5 décès par an dans le monde. Dans les régions en développement, la situation est bien pire et les approvisionnements en eau contaminée sont l'une des principales causes de morbidité et de mortalité [11]. Une eau destinée à la consommation humaine est potable lorsqu'elle est exemptée d'éléments chimiques et biologiques nuisibles à plus ou moins long terme à la santé des individus [12]. En tant que sources importantes d'eau de surface, les rivières sont considérées comme essentielles pour la faune aquatique [13], pour la production de l'eau potable, l'agriculture et l'industrie [14]. La détérioration des rivières due aux activités humaines est un problème critique [15]. Par conséquent, les eaux des rivières devraient être fréquemment suivies et surveillées pour faciliter l'élaboration de plans de gestion durable de la qualité de l'eau [16]. Ce besoin se retrouve plutôt dans les pays semi-arides comme le Maroc, dont les ressources en eau sont de plus en plus difficiles à renouveler, du fait de leur surexploitation par une population en forte croissance. Cependant, la principale cause de pollution des rivières est le drainage des eaux usées industrielles, domestiques et agricoles [17, 18]. En outre, avec la détérioration continue de la qualité de l'eau des rivières, le développement de l'économie agricole est sérieusement affecté, de même que la production et la qualité des céréales et autres cultures.

La pollution des rivières a affecté la vie et la survie normales de l'homme. Il est donc crucial de surveiller la qualité de l'eau des rivières, afin d'utiliser rationnellement les ressources en eau [19]. La question de la qualité de l'eau au sein des programmes humanitaires, se pose essentiellement en termes de consommation humaine et d'irrigation, et la mauvaise qualité de l'eau peut être induite par des activités anthropiques ou par des phénomènes naturels. Les caractéristiques physico-chimiques peuvent être utilisées pour évaluer la qualité de l'eau ou son degré de pollution [20], c'est le cas de notre étude au niveau de la rivière Oum Er Rbia.

La rivière Oum Er Rbia, principal cours d'eau traversant le bassin versant d'Oum Er Rbia passant par plusieurs villes connaît depuis plusieurs années, une dégradation notable causée par plusieurs facteurs, à savoir, la surexploitation des engrais (l'agriculture) c'est la région la plus agricole du Maroc, non seulement sa superficie est élevée, mais aussi sa consommation par hectare est une des plus élevée au Maroc, aussi les rejets des eaux usées domestiques et industrielles de quelques villes avoisinantes directement dans la rivière sans aucun traitement (plusieurs émissaires d'égouts au sein de la rivière), et finalement l'augmentation de la population (croissance démographique en développement) dans les villes à côté de la rivière (augmentation des rejets urbains).

Notre travail a eu donc pour objectifs, en premier temps, l'étude de la qualité physicochimique des eaux de la rivière Oum Er Rbia, et voir l'impact environnemental sur la qualité de ces eaux utilisant une approche analytique et une autre approche chimométrique. Dans le deuxième contexte, nous avons présenté vers la fin du manuscrit un chapitre sur le traitement physicochimique et biologique des margines.

Les margines générées par l'extraction de l'huile d'olive, posent un problème environnemental majeur lorsqu'elles sont directement rejetées dans les rivières; elles modifient considérablement la qualité des eaux de surface, notamment celle des rivières et produisent de graves dommages environnementaux et perturbent le fonctionnement des stations d'épuration, lorsqu'elles passent par les égouts. Le pressage de 1 kg d'olives peut générer 0.5 à 1 litre des margines avec les modes de production modernes [21, 22]. Dans la région méditerranéenne qui produit environ 97% des huiles d'olive mondiales, la production des margines est estimée à 30 millions de m³ par an [23], pendant la saison de récolte, généralement de novembre à mars. Le Maroc est parmi les pays méditerranéens les plus producteurs d'huile d'olive. Cette industrie, si bénéfique pour l'économie nationale, génère des rejets liquides polluants dans l'environnement. Les quantités des margines produites au Maroc (sixième producteur mondial d'huile d'olive) sont estimées à plus de 250.000 m³ par an [24]. Le traitement de ces effluents liquides présente un défi, en vue de la forte charge en matière organique et en polyphénols avec des pH acides. C'est l'objectif du troisième chapitre de notre étude, qui sera dédié au traitement des margines.

Ce rapport comporte deux parties :

- La première partie est consacrée à la revue bibliographique.
- La deuxième partie du manuscrit est réservée à l'étude expérimentale.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives d'avenir.

- La première partie elle-même est subdivisée en trois chapitres :
 - ✓ Le premier chapitre de la revue bibliographique présente un aperçu générale sur les eaux, leur utilisation et leur pollution que ce soit au niveau mondiale ou au niveau du Maroc, ainsi que les différentes sources de l'eau et leurs qualité, définition des différents paramètres physicochimiques et les métaux lourds analysés, l'état des ressources en eau au Maroc, enfin une brève identification du bassin versant Oum Er Rbia et de sa rivière principale Oum Er Rbia (la zone d'étude).

- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la définition de la chimiométrie et sa relation avec la chimie, puis une représentation détaillée de la fameuse méthode chimiométrique utilisée dans notre étude, à savoir l'analyse en composantes principales (ACP).
 - ✓ La présentation des margines, leurs effets sur les différentes composantes de l'environnement, leurs différents traitements, sont mis sous forme d'un troisième chapitre.
- La deuxième partie qui représente l'étude expérimentale, elle-même aussi est composée de trois chapitres :
- ✓ Le premier chapitre porte sur l'étude de la qualité physicochimique des eaux de la rivière Oum Er Rbia en période humide et en période sèche, en utilisant la méthode de l'indice de qualité de l'eau (WQI).
 - ✓ Le deuxième chapitre concerne l'utilisation d'une méthode chimiométrique, pour voir les corrélations entre les différentes variables utilisées, les similitudes entre les différents sites d'échantillonnages, et classifier les eaux de la rivière selon la charge polluante de chaque station, afin de faire une identification des sources de contamination au niveau de la rivière sous l'étude.
 - ✓ Pour le dernier chapitre, il est consacré au traitement physicochimique et biologique des margines.

Références bibliographiques

- [1] Manju, S., Sagar, N. (2017). Renewable energy integrated desalination: A sustainable solution to overcome future fresh-water scarcity in India, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 73:594-609.
- [2] Kirkpatrick, K., Fleming, E. (2008). La qualité de l'eau, ROSS TECH 07/47, 12 p.
- [3] Henri, L. (2012). L'eau Potable, Édition réimprimée, 190 p.
- [4] Zapata-Sierra, A.J., Manzano-Agugliaro, F. (2017). Controlled deficit irrigation for orange trees in Mediterranean countries. *J. Clean Prod.*, 162:130-140.
- [5] Bolashvili, N., Karalashvili, T., Geladze, V., Machavariani, N., Chikhradze, N., Kartvelishvili, D. (2015). Efficient use of water resources in agriculture. *Procedia Environ. Sci.*, 29:107-108.
- [6] Mekonnen, M.M., Hoekstra, A.Y. (2016). Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.*, 2(2): e1500323.
- [7] World Economic Forum. The global risks report. (2019). Geneva: World Economic Forum.

- [8] Raïs, M.T., Xanthoulis, D. (1999). Amélioration de la qualité microbiologique des effluents secondaires par stockage en bassins. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement.*, 3:149-157.
- [9] Evans, A.E.V., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., Ippolito, A. (2018). Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, 36:20-27.
- [10] Boelee, E., Geerling, G., Zaan, B.V.D., Blauw, A., Vethaak, A. D. (2019). Water and health: From environmental pressures to integrated responses. *Acta Trop.*, 193:217-226.
- [11] Singh, M. G., Kaushik, C. S. K., Mukherji, A. C. S. (2017). Revelations of an overt water contamination. *Med. J. Armed Forces India.*, 73:250-255.
- [12] John, P., Donald, A. (2010). *Microbiologie*, 3^{ème} Édition, 1216 p.
- [13] Tian, Y., Jiang, Y., Liu, Q., Dong, M., Xu, D., Liu, Y., Xu, X. (2019). Using a water quality index to assess the water quality of the upper and middle streams of the Luanhe River, northern China. *Sci. Total Environ.*, 667:142-151.
- [14] Bostanmaneshrad, F., Partani, S., Noori, R., Nachtnebel, H. P., Berndtsson, R., Adamowski, J. F. (2018). Relationship between water quality and macro-scale parameters (land use, erosion, geology, and population density) in the Siminehrood River Basin. *Sci. Total Environ.*, 639:1588-1600.
- [15] Namour, P., Schmitt, L., Eschbach, D., Bertrand, M., Fantino, G., Bordes, C., Breil, P. (2015). Stream pollution concentration in riffle geomorphic units (Yzeron basin, France). *Sci. Total Environ.*, 532:80-90.
- [16] Noori, R., Sabahi, M.S., Karbassi, A.R., Baghvand, A., Zadeh, H.T. (2010). Multivariate statistical analysis of surface water quality based on correlations and variations in the data set. *Desalination.*, 260:129-136.
- [17] Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol Appl.*, 8:559-568.
- [18] Jarvie, H.P., Whitton, B.A., Neal, C. (1998). Nitrogen and phosphorus in east coast British rivers: Speciation, sources and biological significance. *Sci. Total Environ.*, 210-211:79-109.
- [19] Wilson, J., Chaudhury, S., Lall, B. (2011). Establishing early warning system of river pollution to protect the water quality security. *J. Environ. Sci. Manag.*, 1:340-346.
- [20] Ahmed, N., Bodrud-Doza, M., Towfiqul Islam, A.R.M., Hossain, S., Moniruzzaman, M., Deb, N., Bhuiyan, M.A.Q. (2019). Appraising spatial variations of As, Fe, Mn and NO₃ contaminations associated health risks of drinking water from Surma basin, Bangladesh. *Chemosphere.*, 218:726-740.
- [21] Pintucci, C., Giovannelli, A., Traversi, M. L., Ena, A., Padovani, G., Carlozzi, P. (2013). Fresh olive mill waste deprived of polyphenols as feedstock for hydrogen photo-production by means of *Rhodospseudomonas palustris* 42OL. *Renew. Energy.*, 51:358-363.
- [22] Benyahia, N., Zein, K. (2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. *Sustainable Business Associates*, pp 1-8.
- [23] Meftah, O., Guergueb, Z., Braham, M., Sayadi, S., Mekki, A. (2019). Long term effects of olive mill wastewaters application on soil properties and phenolic compounds migration under arid climate. *Agric. Water Manag.*, 212:119-125.

[24] El Yamani, M., Sakar, E. H., Boussakouran, A., Ghabbour, N., Rharrabti, Y. (2019). Physicochemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) from different regions of northern Morocco. *Environ. Technol.*, [https:// DOI: 10.1080/09593330.2019.1597926](https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1597926).

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I : Aperçu sur l'eau

I. Introduction

L'eau est un précieux trésor qui est indispensable à la vie humaine, animale et végétale. Cette ressource qui représente les trois quarts de la superficie de la terre, répond aux besoins fondamentaux de l'homme dans divers domaines tels que, l'agriculture, la production d'électricité, les industries, ainsi que les usages domestiques. En raison de l'augmentation de la population humaine, les besoins en eau sont en croissance progressive. Ceci est aggravé par la diminution de la quantité d'eau potable disponible à cause de la réduction des précipitations (changements climatiques) d'une part, et de la pollution de l'eau d'autre part [1]. C'est une source indispensable à la vie de tous les organismes vivants sur terre. Chez l'être humain, par exemple, l'eau constitue 70 à 80% de son corps, ainsi les cellules, le sang et les os sont formés de 90%, 75% et 22% d'eau, respectivement [2].

II. Généralités sur l'eau

1. Définition de l'eau

L'eau est considérée partout comme l'élément le plus fondamental et indispensable de toutes les ressources naturelles. Pour la plupart des pays du monde, la gestion de cette ressource est un défi majeur [3]. C'est un composé omniprésent sur Terre, qui est essentiel pour tous les organismes vivants connus. L'eau est un composé chimique simple, liquide à température ambiante et à pression atmosphérique. Elle est gazeuse au-dessus de 100°C et solide en dessous de 0°C. Sa formule chimique est H_2O , ce qui signifie que chaque molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. L'eau est considérée comme solvant efficace pour la plupart des corps solides trouvés sur Terre, elle est parfois appelée «solvant universel». A l'état naturel, elle contient beaucoup de sels dissous et sur le plan chimique, une eau pure correspond à une eau distillée. L'eau, élément indispensable à la vie, est une part essentielle du patrimoine mondial, mais aussi essentielle aux activités humaines (Agricoles, industrielles, domestiques...). Une eau est dite potable ou eau de consommation quand elle satisfait un certain nombre de caractéristiques la rendant propre à la consommation humaine [4].

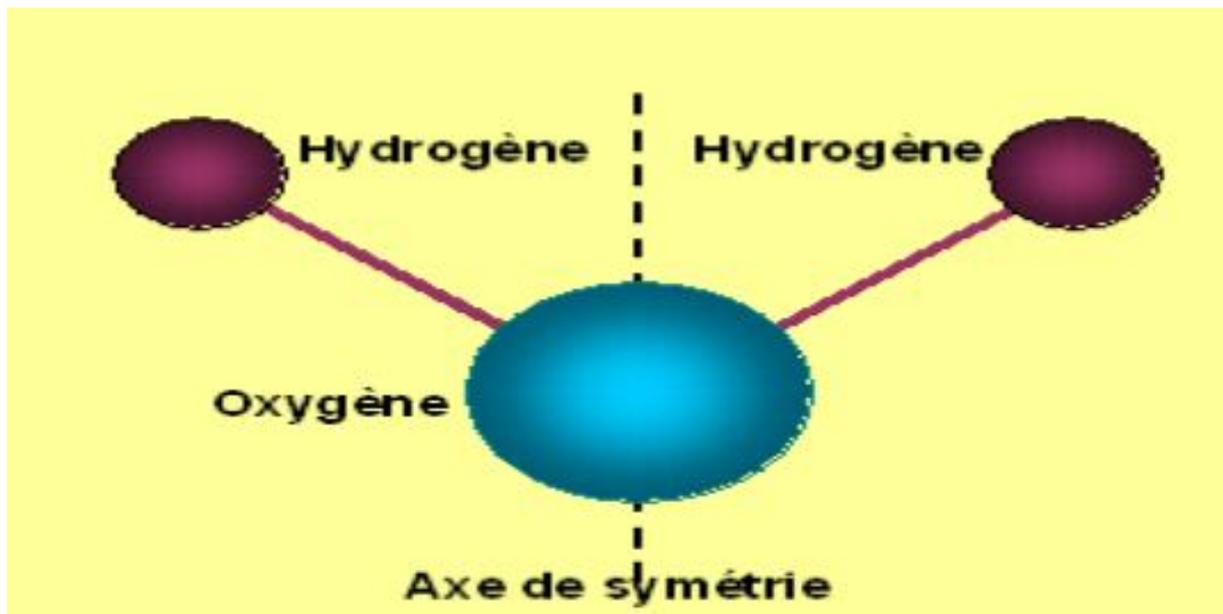


Figure I.I.1 : Structure de la molécule d'eau.

2. Cycle de l'eau

L'eau est un élément sous trois formes à savoir, liquide, gazeuse et solide. Elle parcourt un cycle éternel nommé cycle de l'eau. La connaissance de l'origine de l'eau, de son cycle, de sa dynamique dans la nature et sa répartition dans l'espace et dans le temps est une donnée fondamentale. L'eau fait partie d'un cycle naturel en perpétuel mouvement entre la terre et l'atmosphère.

L'eau s'évapore constamment au-dessus des océans, des lacs et des forêts, elle est condensée sous forme de nuages et ensuite transportée dans le ciel par le vent. Dans le ciel, les nuages se condensent sous forme de vapeur d'eau autour des particules de poussières, puis tombent en précipitations sous forme de pluie ou de neige, sous l'action de phénomènes météorologiques complexes où interviennent surtout les vents et les différences de températures.

L'eau qui ruisselle pénètre dans le sol où elle s'infiltré et va remplir les nappes souterraines. Elle traverse des couches de plus en plus profondes du sol et va abandonner dans son cheminement la quasi-totalité des impuretés dont elle s'était chargée [5]. Les eaux souterraines circulent elles aussi, une partie se jetant directement dans la mer et le reste venant alimenter les rivières à leur source ou par le biais d'un affluent.

Enfin, l'eau peut revenir directement à sa phase liquide dans l'atmosphère par la transpiration des végétaux qui éliminent ainsi une partie de l'eau contenue dans le sol et conservent une partie de l'eau de pluie dans leur feuillage [6].

La durée des diverses phases de ce cycle sont souvent méconnues, elles atteignent quelques jours entre l'océan et la pluie, quelques heures à quelques mois entre la pluie et la nappe (recharge), plusieurs années ou millénaires entre la nappe et la source ou le puits (écoulement-souterrain) [7].

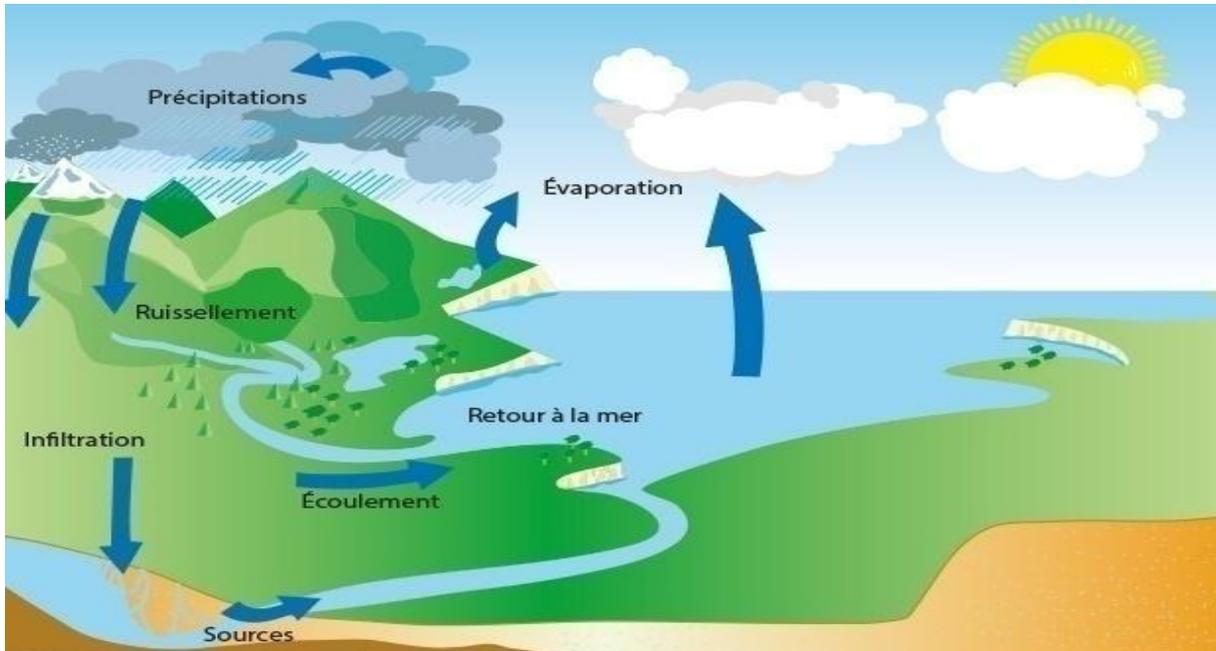


Figure I.I.2 : Cycle de l'eau [8].

3. Types de l'eau

Généralement, on trouve quatre sources principales d'eaux brutes qui sont : les eaux de pluie, les eaux de mer, les eaux de surface et les eaux souterraines. Les caractéristiques générales de chacune de ces sources reflètent l'interaction de l'eau et du milieu environnant.

1.1. Eaux de pluie

A l'origine, ces eaux sont pures sur le plan microbiologique, mais sur le plan chimique, elles leur manque souvent certains éléments indispensables à la santé comme le sodium, magnésium, manganèse, fer,... etc. [9]. Les eaux de pluie peuvent être collectées à partir des toitures des maisons dans des récipients ou dans des impluviums. Ces eaux sont des eaux de bonne qualité pour la consommation humaine. Elles sont très douces par la présence d'oxygène et d'azote et l'absence des sels dissous, comme les sels de magnésium et de calcium. Dans les régions industrialisées, les eaux de pluie peuvent être souillées par des poussières atmosphériques. La distribution des pluies dans le temps ainsi que les difficultés de captage font que peu de municipalités utilisent cette source d'eau [10, 11].

1.2. Eaux de mer

Les mers sont les grandes masses d'eau salée qui recouvrent les deux-tiers de la surface du globe terrestre, et elles représentent près de 97.4 % de la capacité des grands réservoirs d'eau à la surface de la terre [10]. La variation de la teneur moyenne en sel est fonction de l'arrivée d'eau douce (pluies et fleuves), lorsqu'il y a moins d'eau douce, la teneur en sel augmente.

Les eaux de mer sont une source d'eau brute qu'on n'utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen de s'approvisionner en eau douce. Ces eaux sont caractérisées par une grande salinité (varie de 33000 à 37000 mg/l), elles sont dénommées aussi «eaux saumâtres», ce qui rend l'utilisation de ces eaux difficile, notamment leur coût très élevé pour leur traitement [12]. Le dessalement de l'eau de mer et celui des eaux saumâtres constitue ces dernières années, la solution à la pénurie d'eau dans de nombreuses parties du monde même si leur coût de traitement est très élevé. Le Maroc a acquis une expérience réelle par la réalisation et l'exploitation de plusieurs unités de dessalement dans les provinces sahariennes depuis près d'une vingtaine d'années [13].

1.3. Eaux de surface

Les eaux de surface (douces) sont celles qui coulent ou qui stagnent à la surface du sol (fleuves, rivières, marigots, lacs, étangs, barrages...etc.). Elles sont issues essentiellement des précipitations et elles ont pour origine, soit des nappes souterraines dont l'émergence constitue une source, soit les eaux de ruissellement. Ce sont des eaux qui se caractérisent par une forte charge en impuretés et par une pollution qui varie en fonction du niveau de développement des populations [14].

La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement [15].

1.4. Eaux souterraines

Les eaux souterraines sont formées par les eaux d'infiltrations et exemptes de pollution. Cependant elles peuvent être contaminées par la technique de puisage, la proximité des

latrines ou d'autres sources de pollution, le manque de protection, d'autre part, elles peuvent être chargées par les éléments à savoir, NaCl pour les eaux saumâtres, Mg^{2+} , Ca^{2+} pour les eaux dures et Fe^{2+} pour les eaux ferrugineuses.

Ce type d'eau se trouve sous le niveau du sol et qui remplissent soit les fractures du socle rocheux, soit les pores présents dans les milieux granulaires tels que les sables et les graviers. Contrairement à l'eau de surface, l'eau souterraine n'est pas rassemblée comme un ruisseau ou une rivière, mais elle circule en profondeur dans les formations géologiques qui constituent l'espace souterrain [16].

III. Rareté de l'eau

L'eau est l'une des ressources les plus abondantes sur la Terre, mais il faut signaler également que seulement moins de 1% de cette ressource sont utilisables de façon fiable pour les besoins humains. L'eau se présente en majeure partie à l'état liquide mais elle est présente aussi à l'état solide et à l'état de vapeur [17]. Vu qu'environ 70% de la surface de la terre soit recouverte d'eau, elle est nommée la planète bleue. 97.2% de l'eau de cette planète est de l'eau salée (océans, mers). Seulement, moins de 3% du volume total de l'eau sur Terre est douce. Deux tiers de cette eau douce est sous l'état solide (calottes glaciaires, glaces et neiges permanentes) et enfin donc seulement moins de 1% de l'eau est douce et sous l'état liquide (lacs, sources, rivières, aquifères, ... etc.) [1].

Malgré cette rareté de l'eau qui est en augmentation continue, les humains n'ont pas encore compris que la disponibilité de l'eau douce est limitée. Cependant, tout le monde convient que la pénurie croissante d'eau douce et son abus constituent de graves menaces pour le développement durable.

IV. Qualité de l'eau de consommation

La qualité de l'eau potable est évaluée à partir des critères de qualité. En effet, l'utilisation d'une eau médiocre pour la production d'eau potable peut accroître les risques pour le consommateur si cette eau contient des produits nuisibles pour la santé. L'eau est considérée souvent comme un symbole de pureté, elle est progressivement devenue le produit alimentaire le plus surveillé, et est soumise aux normes de qualité les plus sévères [18, 19]. La surveillance de la qualité de l'eau correspond à la conduite des analyses, de tests et

d'observation de certains paramètres à des points clés du réseau d'alimentation en eau potable.

Malgré la pénurie, le gaspillage de l'eau est généralisé. Au village comme dans les grandes villes, à la ferme comme dans l'industrie et dans les pays en développement comme dans les économies industrialisées, on méduse universellement l'eau. La qualité de l'eau superficielle se dégrade dans les bassins versants sous l'effet des rejets de déchets urbains et industriels. La demande en eau pour les usages domestiques est modérée par rapport aux usages agricoles et industriels, cependant les exigences de qualité sont élevées pour l'alimentation en eau potable (AEP). Ces usages domestiques de l'eau se rapportent principalement à la consommation pour la boisson, le lavage, la préparation des aliments et les installations d'hygiène [20]. Actuellement l'approvisionnement en eau constitue un besoin majeur dans les différents domaines de la vie, en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie [21].

En générale, plus les eaux sont profondes, plus elles sont claires et bonnes à la consommation, c'est la raison par laquelle on a recourt aux eaux souterraines qui sont plus ou moins protégées et de qualité préservée et meilleure [22].

V. Eau et la Santé

Une eau de qualité, une bonne eau est nécessaire à la santé, indispensable à notre organisme. Elle est une composante majeure du sang, elle contribue au maintien de la tension artérielle, au transport des substances nutritives, intervient dans le bon fonctionnement de notre organisme, des hormones, elle assure le maintien de la température corporelle; elle permet la digestion des aliments, l'absorption des substances nutritives et l'élimination des déchets; également alliée d'une bonne hygiène. Donc l'eau est un collaborateur de santé par excellence [23].

Parallèlement l'eau constitue un facteur principal contribuant au développement des maladies à transmission hydrique provoquant des fléaux sanitaires dans le monde en développement. Les services de santé identifient cinq catégories de maladies d'origine hydrique :

- Maladies transmises par l'eau (typhoïde, choléra, dysenterie, gastroentérite et hépatite infectieuse);
- Infections de la peau et des yeux (trachome, gale, pian, lèpre, conjonctivite et ulcères);

- Parasitoses (bilharziose et dracunculose);
- Maladies dues à des insectes vecteurs comme les moustiques et les mouches;
- Infections dues au manque d'hygiène (tarnaises) [24, 25].

Près d'un milliard de personnes dans le monde ne disposent pas d'eau potable de qualité. Or, améliorer l'accès à l'eau potable, c'est améliorer sensiblement la situation sanitaire. L'hygiène personnelle progresse lorsque les disponibilités en eau dépassent les 50 litres par jour. On estime aussi que 1.7 milliard de personnes doivent s'accommoder d'installations sanitaires, et l'absence de réseaux d'égout et de traitement des eaux usées est une source majeure de pollution des eaux superficielles et souterraines [26].

VI. Usage mondial de l'eau

La terre est immensément riche en eau et la totalité contenue sur terre, forme ce qu'on appelle l'hydrosphère. Elle constitue la ressource la plus abondante sur terre et elle recouvre les trois quarts de la surface de notre planète. Dans le contexte d'utilisation des eaux au niveau mondial, quelques définitions préalables sont nécessaires :

- ✓ **Le prélèvement total** : il désigne la quantité totale prélevée annuellement pour les besoins domestiques, industriels et agricoles.
- ✓ **Le prélèvement domestique** : il comprend les prélèvements d'eau de consommation personnelle, ceux des établissements commerciaux, services publics et autres usages municipaux. Il peut inclure des données de prélèvements d'usines raccordées au système d'égout.
- ✓ **Le prélèvement industriel** : il comprend les prélèvements d'eau des usines non raccordées au système d'égout municipal, et peut comprendre, dans certains pays, l'eau de refroidissement utilisée par des usines.
- ✓ **Le prélèvement agricole** : il comprend les prélèvements pour l'irrigation et l'élevage du bétail [27].

A l'échelle mondiale, il semble que les prélèvements n'exercent qu'une pression modérée sur les ressources en eau, ils ne représentent en 2000 que 9 % des ressources renouvelables et les consommations (part de l'eau prélevée non restituée au milieu de prélèvements sous forme liquide) environ 5 %.

Le tableau I.I.1 détaille les différents prélèvements et consommations d'eau par secteur depuis 1900 jusqu'aux prévisions de 2050. D'après ce tableau, pour l'an 2000 :

- Le principal utilisateur d'eau est l'agriculture irriguée (65 % des prélèvements et 84 % des consommations). Le ratio consommation/prélèvement de l'irrigation est de 70%. Ces prélèvements sont peu importants dans les pays tempérés. Mais plus le climat est sec, plus l'agriculture doit avoir recours à l'irrigation et plus sa part dans les prélèvements augmente. Des valeurs de l'ordre de 90 % sont fréquentes dans les pays arides [29].
- La part des prélèvements industriels dans les prélèvements totaux est de 20 % et de 4 % pour les consommations. Le ratio consommation/prélèvement est de 11 %.
- L'eau prélevée pour les usages domestiques représente 10 % des prélèvements totaux et 2 % des consommations. Le ratio consommation/prélèvement est de 14 %.
- L'eau évaporée par les barrages et réservoirs représente 5 % des prélèvements et 10 % des consommations totales.

Tableau I.I.1 : Evolution mondiale de la population, des prélèvements et des consommations d'eau des principaux secteurs au cours du XX^e siècle.

| | 1900 | 1940 | 1950 | 1960 | 1970 | 1980 | 1990 | 1995 | 2000 | 2025 | 2050 |
|--|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Population (million) | ----- | ----- | 2542 | 3029 | 3603 | 4410 | 5285 | 5735 | 6181 | 8000 | 9200 |
| Superficie irriguée (Mha) | 47.3 | 75.9 | 101 | 142 | 169 | 198 | 243 | 253 | 264 | 307 | 331 |
| Prélèvements agricoles | 513 | 859 | 1080 | 1481 | 1743 | 2112 | 2425 | 2504 | 2605 | 3053 | 3283 |
| Consommation agricole | 321 | 586 | 722 | 1005 | 1186 | 1445 | 1691 | 1753 | 1834 | 2143 | 2309 |
| Ration consommation/prélèvement | 63% | 65% | 67% | 68% | 68% | 68% | 70% | 70% | 70% | 70% | 70% |
| Prélèvements municipaux (ou domestiques) | 21.5 | 58.9 | 86.7 | 118 | 160 | 219 | 305 | 344 | 384 | 522 | 618 |
| Consommation municipale | 4.61 | 12.5 | 16.7 | 20.6 | 28.5 | 38.3 | 45 | 49.8 | 52.8 | 73.6 | 86.4 |
| Ration consommation/prélèvement | 21% | 21% | 19% | 17% | 18% | 17% | 15% | 14% | 14% | 14% | 14% |
| Prélèvements industriels | 43.7 | 127 | 204 | 339 | 547 | 713 | 735 | 752 | 776 | 834 | 875 |
| Consommation industrielle | 4.81 | 11.9 | 19.1 | 30.6 | 51 | 70.9 | 78.8 | 82.6 | 87.9 | 104 | 116 |
| Ratio consommation/prélèvement | 11% | 9% | 9% | 9% | 9% | 10% | 11% | 11% | 11% | 12% | 13 |
| Evaporation des réservoirs | 0.3 | 7 | 11.1 | 30.2 | 76.1 | 131 | 167 | 188 | 208 | 302 | 362 |
| Prélèvements totaux | 579 | 1088 | 1382 | 1968 | 2526 | 3175 | 3633 | 3788 | 3973 | 4711 | 5138 |
| Consommation totale | 331 | 617 | 768 | 1086 | 1341 | 1686 | 1982 | 2074 | 2182 | 2623 | 2873 |

Valeurs en km³/an, sauf indication. Prévisions pour 2025 et 2050 basées sur la poursuite des tendances observées au XX^e siècle. D'après Shiklomanov, 1999 [28] et Marsily, 2006 [29].

VII. Pollution de l'eau

La pollution des eaux peut être définie comme une dégradation de celle-ci par les éléments qu'elle a accumulés de son utilisation. Ces éléments indésirables proviennent des excréments chimiques, des rejets provenant d'industries divers, du lessivage des terrains traversés. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Avec le développement industriel, les

problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture [17]. On distingue quatre principales sources de pollution :

1. Pollution industrielle

Les activités industrielles rejettent un bon nombre de substances qui vont polluer nos rivières et nos nappes, parfois d'une manière intensive que l'on n'en connaît pas les effets à long terme [30]. Les déchets industriels contiennent divers produits sous forme insoluble ou soluble d'origine minérale et/ou organique, dont les propriétés sont plus ou moins biodégradables et parfois toxiques même à de très faibles concentrations. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau usée [31].

2. Pollution agricole

Les pratiques agricoles peuvent constituer une source diffuse de la pollution aux conséquences importantes sur la qualité de l'eau. Les éléments fertilisants (essentiellement l'azote et le phosphore provenant des engrais et de l'élevage), les pesticides, les sels et les agents pathogènes sont les principaux polluants des masses d'eau dont l'agriculture est responsable, sous l'effet du ruissellement et du lessivage des sols, mais aussi les rejets provenant des élevages et des réseaux d'irrigation [32].

D'une manière générale, l'agriculture consomme beaucoup d'eau. Dans les conditions arides et semi-arides, les agriculteurs sont amenés à utiliser différentes sources d'eau pour arroser leurs cultures.

L'agriculture utilise également des quantités importantes de produits agrochimiques, comme des insecticides, des herbicides, des fongicides, des fertilisants et des produits

vétérinaires [33], qui sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines.

3. Pollution domestique

Les eaux usées urbaines sont constituées de matière organique biodégradable certes, mais de grandes consommatrices d'oxygène, de germes pathogènes et de produits chimiques [15]. Elles proviennent des habitations et sont en générale véhiculée par le réseau d'assainissement. Elles se caractérisent par :

- De fortes teneurs en matières organiques ;
- Des sels minéraux, dont l'azote et le phosphore ;
- Des détergents ;
- Des germes fécaux [34].

4. Pollution d'origine naturelle

Certaines substances naturellement présentes dans l'environnement entraînent parfois des problèmes de contamination de l'eau potable. Des composés inorganiques comme le baryum, l'arsenic, les fluorures, le sodium, les chlorures, le mercure, le cadmium et les cyanures peuvent contaminer l'eau potable. L'eau souterraine est particulièrement vulnérable lorsqu'il y a présence de métaux dans les formations géologiques environnantes [35].

VIII. Principaux types de polluants des eaux naturelles

L'eau, qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriels, agricoles, urbains...), qui est majoritairement anthropique, le pouvoir polluant d'une substance est déterminé par deux facteurs principaux à savoir :

- La dose d'introduction dans le milieu récepteur, déterminé par concentration dans l'eau et le volume d'eau en mouvement ;
- La fréquence des apports, dont la répétition accroît les risques car les sédiments et les êtres vivants ont un effet cumulatif [36].

IX. Pollution des eaux de surface

La pollution des eaux est une notion relative, son évolution se mesure par rapport à un état initial naturel. Par définition, la pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants ont fait l'objet de nombreux travaux [37-39]. Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique [40], qui sont principalement :

- ✓ Urbaines (activités domestiques, eaux d'égout, eaux de cuisine...etc.) ;
- ✓ Agricoles (engrais, pesticides) ;
- ✓ Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...etc.).

Le rejet direct de ces eaux usées d'origines des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lacs,...etc.) [41].

X. Impact des rejets sur l'environnement et la santé humaine

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans aucun traitement préalable peuvent causer des dommages irréversibles sur la santé des êtres vivants et sur les écosystèmes.

1. Sur l'environnement

Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre un phénomène appelé eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, ...etc.) [42].

La présence des éléments traces métalliques dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses,

provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction) [42].

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines [43].

2. Sur la santé humaine

L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80% des maladies sont dues à l'eau [44, 45].

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. Chaque année, il y a 1.7 million de personnes qui meurent à la suite de diarrhées, la plupart étant des enfants âgés de moins de cinq ans. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau [46, 47].

XI. Paramètres physicochimiques d'évaluation de la qualité de l'eau

Dans le but de surveiller la qualité d'une eau de rivières, de sources, de puits, de lacs, ... etc, les paramètres physico-chimiques doivent être testés régulièrement et comparés aux normes cités par chaque pays et aux réglementations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

1. Température

La température est l'un des premiers facteurs qui contrôlent l'essentiel des activités biologiques et écologiques des êtres vivants [48]. Elle est liée d'une part, aux variations saisonnières et journalières de la température ambiante et d'autre part, aux rejets des activités anthropiques (eaux de refroidissement). Sa perturbation peut influencer la vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans les processus bactériens comme la nitrification et la dénitrification [49]. La nitrification est optimale pour des températures

variant de 28 à 32°C, par contre elle est fortement diminuée pour des températures comprises entre 12°C et 15°C. Les températures inférieures à 5°C sont défavorables à ce phénomène. Plusieurs paramètres dépendent de la température de l'eau comme le pH et l'oxygène dissous [50]. Une haute température de l'eau est nocive pour la vie aquatique. Elle induit une réduction de la teneur d'oxygène dans l'eau [2].

2. Potentiel d'Hydrogène

C'est un paramètre qui permet la mesure de la concentration des protons H^+ dans un milieu aqueux en déduisant sa nature (acide, basique ou neutre) [51], ce paramètre joue un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. Il résume la stabilité de l'équilibre établi entre les différentes formes de l'acide carbonique et il est lié au système tampon développé par les carbonates et les bicarbonates [52, 53]. Le pH dépend de l'origine des eaux, de la nature géologique du substrat et du bassin versant traversé [54].

3. Conductivité électrique

La conductivité électrique (EC) est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Son unité est le Siemens par mètre (S/m). La conductivité électrique donne une idée de la minéralisation d'une eau et est à ce titre un bon marqueur de l'origine d'une eau [55]. En effet, la mesure de la conductivité électrique permet d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau, donc de sa minéralisation, elle nous renseigne sur le taux de salinité. Une eau faiblement minéralisée ($CE < 180 \mu S/cm$) peut être corrosive pour les canalisations. En plus, une CE élevée signifie la présence des ions qui peuvent être dangereux [56].

4. Turbidité

La turbidité est la mesure de l'aspect trouble de l'eau. C'est un paramètre indiquant la réduction de la limpidité de l'eau [57]. La turbidité d'une eau est causée par la présence des matières en suspension non dissoutes ou par des substances en solution comme les substances minérales (sables, argiles ou limons), des matières organiques (matières organiques mortes ou des végétaux en décomposition, du plancton suspendu) ou d'autres matières microscopiques qui forment un obstacle au passage de la lumière dans l'eau [58, 59].

Dans les rivières où les mouvements des liquides sont rapides, les particules sont d'une taille relativement large, la majorité des solides suspendus sont inorganiques dans la nature, mais quelquefois les substances organiques sont les constituants principaux [60]. Elle ne mesure pas cette quantité, mais elle exprime la capacité des particules à retenir et diffracter la lumière. La turbidité s'exprime en Unité Formazin (FTU) ou en Unité Néphélométrie (NTU).

5. Oxygène dissous

L'oxygène est l'un des paramètres particulièrement utile pour l'eau et constitue un excellent indicateur de sa qualité. C'est l'un des paramètres les plus sensibles à la pollution. Sa valeur nous renseigne sur le degré de pollution et par conséquent sur le degré de l'autoépuration d'un cours d'eau.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau est liée à plusieurs facteurs, en particulier la température, la pression atmosphérique et la salinité. L'oxygène dissous est aussi fonction de l'origine de l'eau. Les eaux superficielles peuvent en contenir des quantités relativement importantes proches de la saturation. Les eaux profondes n'en contiennent le plus souvent que quelques milligrammes par litre [61]. L'oxygène dissous (O_2) est très important par le fait qu'il conditionne l'état de plusieurs sels minéraux, la dégradation de la matière organique et la vie des animaux aquatiques [62]. Une valeur de 1 à 2 mg d' O_2 par litre indique une rivière fortement polluée.

6. Sulfates

Les ions sulfates sont très solubles et leur concentration est très variable dans les eaux naturelles. Les sulfates peuvent être trouvés dans toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfatés est l'oxydation des minerais de sulfites. D'autres origines sont l'érosion des roches et l'eau de mer [63].

Généralement les ions sulfates proviennent de la dissolution du gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Ils sont d'origines multiples : naturelles (gypses, pyrite, volcans), et industrielles : Les effluents des tanneries, des usines de textile et des fabricants de pâtes et de papiers. Les ions sulfates sont très solubles et leur concentration est très variable dans les eaux naturelles. Les organismes ont besoin de sulfates (acides aminés soufrés), mais un excès peut limiter la production biologique. Dans un milieu réducteur (anaérobie), les sulfates sont transformés par les bactéries en sulfures ou en hydrogène sulfuré qui sont des produits toxiques. En réseaux d'assainissement, l'hydrogène

sulfuré est corrosif, toxique et responsable de mauvaises odeurs. La norme marocaine pour les sulfates dans l'eau est de 400 mg/l [64]. La présence de ces ions en quantité supérieure à 300 mg/l peut entraîner dans certaines conditions une attaque du béton et accélérer la corrosion du fer. Une teneur supérieure à 480 mg/l rend l'eau impropre à l'agriculture. Une haute teneur en sulfate (sulfate de cuivre par exemple) peut causer des troubles digestives (irritation gastro-intestinale, diarrhée), des toxicités hépatiques et rénales [65].

7. Eléments azotés

L'azote se trouve naturellement dans l'environnement (air, eau et sol). Il joue un rôle primordial dans de nombreux processus biologiques, grâce à son cycle qui permet son assimilation par les producteurs primaires et sa régénération après dégradation par les bactéries hétérotrophes. Dans le milieu aquatique, l'azote est présent sous trois formes, gazeuse, organique et minérale. La forme gazeuse ou azote atmosphérique (N_2) provient principalement de l'atmosphère terrestre contenant 78% d'azote [66]. L'azote dans l'atmosphère ne peut pas être utilisé par la plupart des organismes, seules quelques bactéries et certaines algues unicellulaires peuvent le fixer. Cette fixation peut transformer l'azote atmosphérique en azote minéral (NH_4^+ , NH_3). L'azote minéral peut également être dérivé de la décomposition de l'azote organique composé de protéines, d'acides humiques, d'urée, ...etc. La minéralisation de l'azote organique conduit à la formation d'ammonium (NH_4^+), qui sera transformé en nitrite (NO_2^-) et puis en nitrate (NO_3^-).

7.1. Nitrites

Ce sont des composés intermédiaires entre l'ammoniaque et les nitrates qui résultent de la réduction des nitrates par action bactérienne. Leur présence peut indiquer une pollution organique (faible taux d'oxygénation) mais ils peuvent aussi exister dans des eaux bien oxygénées [67]. En plus des risques de cancer, une exposition importante aux nitrates et nitrites pourraient causer une maladie rare dans le sang nommée méthémoglobine [63]. Cette maladie entraîne la destruction des globules rouges et les empêche de transporter l'oxygène [2].

7.2. Ammonium

L'azote ammoniacal constitue un des maillons du cycle complexe de l'azote dans son état primitif. C'est un gaz soluble dans l'eau. Il existe en faible proportion, inférieure à 0.1

mg/l d'azote ammoniacal dans les eaux naturelles. Il constitue un bon indicateur de la pollution des cours d'eau par les effluents urbains. Dans les eaux superficielles, il provient de la matière organique azotée et des échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère [68]. Selon la dose et la durée d'exposition, le sel d'ammonium peut entraîner des problèmes de santé pour l'homme: œdème pulmonaire, dysfonctionnement des systèmes nerveux et rénal, augmentation de la pression artérielle [69].

7.3. Nitrates

Les nitrates (NO_3^-), représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitratisation correspondant à la transformation des NO_2^- en NO_3^- .

Les nitrates sont les formes d'azote les plus solubles dans l'eau. Par conséquent, leurs concentrations varient selon les événements hydrologiques atteignant ou dépassant parfois leurs critères respectifs de qualité pour l'eau brute d'alimentation humaine [70]. La présence de ces ions dans une eau est un indicateur de la pollution de cette eau. Ces ions proviennent soit naturellement du sol, soit de la pollution par l'industrie chimique, des décharges électriques ou des engrais azotés. Les eaux naturelles contiennent normalement des nitrates à des doses variant selon les saisons. Les concentrations de ces ions d'origine naturelle dans les eaux de surface et souterraines sont généralement de quelques milligrammes par litre. Dans de nombreuses eaux souterraines et de surface, on observe aujourd'hui une augmentation de la concentration de ces ions. La valeur maximale admissible en cet ion, d'après les normes marocaines relatives à la qualité des eaux d'alimentation humaine, est de 50 mg/l [64].

8. Alcalinité

Généralement, dans l'eau, l'alcalinité est majoritairement liée à la présence d'ions carbonates (CO_3^{2-}) et hydrogénocarbonates (HCO_3^-). Mais compte tenu du pH des eaux étudiées, l'espèce principale est HCO_3^- [71]. L'eau contient des hydroxydes et des carbonates. Le titre alcalimétrique hydroxyde (TAOH), mesure les hydroxydes. Le titre alcalimétrique (TA), mesure les hydroxydes et la moitié des carbonates. Le titre alcalimétrique complet (TAC), mesure la totalité des hydroxydes et des carbonates [72, 73].

9. Dureté totale

La dureté totale regroupe les quantités dissoutes des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Des valeurs relativement élevées, supérieures à 50°F (degrés Français) indiquent une pollution chimique du milieu aquatique. La dureté totale influence également la toxicité et la bioaccumulation des métaux lourds en favorisant la formation des carbonates insolubles qui sous l'effet compétitif des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec les métaux diminuent l'incorporation de ces derniers aux organismes [74].

La dureté totale a un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et correspond à la teneur en calcium et en magnésium [75]. Ce paramètre présente une grande variation qui serait liée à la nature lithologique de la formation aquifère [76]. Les eaux provenant de terrains calcaires ou surtout de terrains gypseux, peuvent avoir des duretés très élevées susceptibles d'atteindre 1g de CaCO_3/l [58, 77].

10. Chlorures

Les eaux trop riches en chlorures sont laxatives et corrosives [78]. L'eau contient presque toujours des chlorures, mais le rapport varie considérablement. Par conséquent, la teneur en chlorures de l'eau dans les zones granitiques est très faible, tandis que l'eau des zones sédimentaires contient plus de chlorures.

D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau. Les chlorures sont des anions inorganiques importants contenus en concentrations variables dans les eaux naturelles, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl). Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution. Ils ont une influence sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la croissance des végétaux. Les chlorures existent dans la quasi-totalité des eaux à des teneurs variables. Généralement, les chlorures servent à désinfecter l'eau, la valeur directive est limitée à 750 mg/l [64]. Pour des concentrations supérieures à cette valeur, le chlorure donne un mauvais goût à l'eau et aux boissons préparées à partir de cette eau. La présence de cet ion dans les eaux naturelles est due soit au lessivage des roches et des sols sédimentaires, soit à la désinfection des eaux domestiques et des procédés industriels qui emploient le chlore comme agent de blanchissement, des agents de nettoyage domestique et du sel répandu sur les routes en hiver. En plus de causer la corrosion des métaux, les chlorures à des doses élevées de chlorure de sodium dans l'eau potable causent une hypertension [79].

11. Oxydabilité au permanganate de potassium

C'est une mesure qui renseigne sur la concentration en matières organiques présentes dans une eau peu chargée. On utilise un oxydant, le permanganate de potassium (KMnO_4), qui, dans des conditions opératoires précises, va oxyder des molécules présentes dans l'eau. Ces molécules sont essentiellement des molécules organiques mais des molécules minérales peuvent être également oxydées et l'on devrait parler plutôt de matières oxydables. La méthode à chaud est la plus utilisée à cause de sa rapidité [80, 81]. Une oxydabilité élevée signifie une forte demande en oxygène dissous et donc une forte contamination organique dans l'eau [82].

12. Eléments traces métalliques

12.1. Généralités sur les polluants métalliques

L'abondance moyenne globale normalisée de l'élément dans la roche de la croûte est dite «valeur Clarke», elle représente pour un métal donné dans le sol, le sédiment ou dans un matériau géologique sa teneur moyenne dans le monde dans ce substrat [83].

La pollution par les métaux lourds se fait par deux voies, les apports naturels proviennent de l'érosion naturelle des sols caractérisés par leur niveau géochimique, ils s'y ajoutent l'érosion des sols agricoles déjà contaminés par les retombées atmosphériques, l'autre voie est : les apports anthropiques qui proviennent des activités urbaines et industrielles et par l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture [84]. La contamination des eaux de surface et des sols par les métaux lourds croit de plus en plus avec le temps. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et la pollution de ces milieux est essentiellement liée à l'activité humaine.

12.2. Origine et transfert des métaux dans l'environnement aquatique

Dans l'environnement aquatique, les métaux sont d'origine naturelle et anthropique. A partir de leurs points d'émission, les métaux vont emprunter différentes voies de dispersion pour se retrouver dans le milieu aquatique. Les cheminements pris par les métaux dépendent de leur mode d'introduction (rejets directs dans les rivières, dans l'atmosphère ou sur le sol) ainsi que de leur forme physique (solide, liquide ou gazeuse) [85].

Les processus d'érosion naturels sont des sources importantes de la délivrance des ions métalliques qui peuvent être transportés vers les eaux de surface [86, 87]. La contamination de l'environnement aquatique par des métaux, peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique. En prenant comme critère de toxicité la concentration admise dans une eau potable, il apparaît que le mercure et le cadmium sont considérés comme 1000 fois plus toxiques que d'autres métaux de transition, comme le cuivre ou le zinc. En plus de leur grande toxicité, certains de ces métaux sont susceptibles de s'accumuler fortement dans les organismes vivants, et de ce fait, se retrouver dans la chaîne alimentaire: on parle alors de la bioaccumulation [84].

a. Fer (Fe)

Le fer est un micronutriment essentiel à la vie. Il entre dans la constitution de l'hémoglobine (complexe dont il est l'élément central). Il intervient dans de nombreuses fonctions enzymatiques. Ces rôles multiples dans l'organisme font qu'une carence en fer peut avoir des conséquences variées. La carence ou l'excès en fer sont l'un comme l'autre nuisible. Le fer est soluble à l'état d'ion ferreux (Fe^{2+}) et insoluble à l'état d'ion ferrique (Fe^{3+}). Il peut exister à l'état colloïdal sous forme d'hydroxydes, ou sous forme de complexes organiques et minéraux. Les eaux de surface peuvent contenir jusqu'à quelques mg/l de fer. Le fer peut se rencontrer jusqu'à 10 mg/l dans les eaux de sondage. Les eaux minérales peuvent en contenir plus de 10 mg/l [61].

b. Cadmium (Cd)

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd. Dans sa spéciation, il est généralement considéré comme dissous, seules les rivières très riches en matières en suspension ou des eaux proches du fond des rivières, peuvent présenter du Cd adsorbé à la fraction solide [88]. L'adsorption du Cd dans la fraction solide est considérée comme étant un enjeu majeur pour expliquer la concentration de cet élément dans les eaux naturelles [89].

Sa toxicité est connue depuis les années 50, très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [90]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [91]. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle,

du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des eaux usées industrielles et des mines.

c. Plomb (Pb)

Le plomb est un élément assez abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est comprise entre 10 et 20 mg/kg [92]. La majeure partie de pollution par le plomb provient des activités humaines, l'exposition au plomb par l'eau est généralement faible par rapport à l'exposition par l'air ou par les aliments. Le plomb d'origine naturelle est présent dans l'eau du robinet dans une certaine mesure, mais l'analyse de l'eau de surface et des eaux souterraines laisse penser que la concentration en plomb est plutôt faible [93].

Même en petite quantité, le plomb peut être nocif. Une exposition de courte durée à des concentrations élevées peut provoquer des vomissements, des diarrhées, des convulsions, le coma ou même la mort. Le plomb agit préférentiellement sur le système nerveux, le rein et la moelle osseuse, mais aussi sur les systèmes endocriniens et reproducteurs [94].

La vie aquatique peut être perturbée à partir de 0.1 mg/l; des effets toxiques peuvent se manifester sur le poisson à partir de 1 mg/l. Toutefois l'action toxique est variable selon les espèces et le degré de contamination de l'eau [94].

d. Cuivre (Cu)

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre, de minerais oxydés ou sulfurés [95]. Dans les eaux de surface, la teneur en cuivre est inférieure à 1 mg/l. Le cuivre joue un rôle important dans différents métabolismes (coenzymes de métalloprotéines) et dans la synthèse de l'hémoglobine. Le cuivre est un élément métallique essentiel pour les organismes vivants. Il représente donc, via ses rejets, une menace potentielle pour les milieux aquatiques [96].

A fortes doses et au-dessus d'une certaine concentration, le cuivre devient toxique pour les animaux (>15 mg Cu/kg ingéré chez le mouton) [97, 98] et pour l'homme (>10 mg/j) [99].

e. Zinc (Zn)

Le zinc est un oligoélément essentiel au métabolisme humain. C'est un métal essentiel pour la vie d'un grand nombre d'organisme et nécessaire pour certains processus

physiologiques [100]. Parmi les sources naturelles de Zinc, on cite, les roches et les volcans [101].

Le Zinc est utilisé en agriculture [102], comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers [102]. Dans l'eau, le Zinc ne présente pas d'effet toxique pour l'homme. Les manifestations d'intoxication aiguë se traduisent entre autre par des troubles digestifs [103]. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande comme valeur limite, 3 mg/l [103].

f. Chrome (Cr)

Le chrome qui est présent dans l'environnement aquatique provient de l'altération et de l'érosion des roches, des émissions volcaniques et des activités industrielles. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre [104].

La toxicité du chrome dépend de son état physicochimique. Ses sels hexavalents sont considérés comme les plus dangereux [95]. En ce qui concerne les milieux aquatiques, les organismes inférieurs sont plus sensibles que les poissons. A faible dose, le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [105].

Sa carence peut provoquer des problèmes cardiaques, des perturbations du métabolisme et du diabète (interruption du métabolisme du sucre). Mais l'absorption excessive du chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées [105].

g. Nickel (Ni)

Le Nickel est un élément chimique dont la concentration moyenne au niveau de la croûte terrestre est de 75 µg/g [106]. La présence du nickel dans les eaux de surface est principalement liée aux activités humaines. Le nickel est un élément qui reste très faiblement absorbé par la plupart des organismes vivants, mais est associé en grande partie à la matière particulaire. En milieu aqueux, les ions nickel sont hexahydratés [107]. Le nickel ne se révèle pas dangereux aux doses rencontrées habituellement dans les aliments et l'eau. Le nickel et ses dérivés sont absorbés par voie respiratoire et dans une moindre mesure par ingestion.

Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire. Par voie orale, quarante fois plus de nickel sont absorbés par le tractus intestinal lorsque le sulfate de nickel est administré dans l'eau de boisson par rapport à son administration par la nourriture [108].

XII. Ressources en eau au Maroc

Au Maroc les ressources en eau sont caractérisées par une très forte sensibilité aux aléas climatiques (80% des ressources en eau mobilisables sont constituées par des eaux superficielles, directement liées à l'importance des précipitations), par une irrégularité temporelle et une mauvaise répartition spatiale et par une vulnérabilité à la sécheresse et à la pollution, notamment les eaux superficielles, en raison de la faiblesse des débits de base des cours d'eau [109].

Le déclin constant des ressources en eau disponibles est aggravé par une dégradation de la qualité de l'eau dû à un traitement inadéquat des eaux usées, à une pollution agricole diffuse et à la perte de volumes réglementés de réservoirs dû à la sédimentation. Pendant ce temps, les eaux souterraines sont prélevées bien au-delà du niveau d'abstraction durable. Dans cette perspective, le World Resources Institute [110] a classé le Maroc comme pays soumis à un fort stress hydrique en 2010 et un stress hydrique extrême d'ici 2040, sur la base d'une analyse de l'offre et de la demande d'eau future fondée sur une combinaison de trajectoires représentatives de concentration (Representative Concentration Pathways (RCP)) et de trajectoires socio-économiques partagées provenant du 5^{ème} rapport d'évaluation du groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat (GIEC). Dans ce contexte de rareté de l'eau, l'écart entre l'offre et la demande augmentera chaque année au niveau du Maroc.

XIII. Risques d'aggravation de la pénurie d'eau dus aux Changements climatiques au Maroc

Les projections des modèles régionaux du changement climatique au Maroc établies sur la base de la série pluviométrique 1961-1990 (étude FAO/Banque Mondiale/Direction de la Météorologie Nationale/INRA [111] indiquent, qu'en 2050, les baisses des précipitations pourraient atteindre 26% dans certaines régions, comme illustré dans la figure I.I.3. Les baisses les plus significatives sont celles prévues dans la région du Haut-Atlas, qui constitue un important réservoir d'eau du pays. Des études sur l'impact des changements climatiques sur les ressources en eau, en cours de réalisation par le département de l'eau, devront tenter de

déterminer comment seront affectés les apports d'eau dans l'ensemble des bassins hydriques en vue de prendre en considération ce changement dans l'actualisation des plans directeur d'aménagement intégré des ressources en eau.

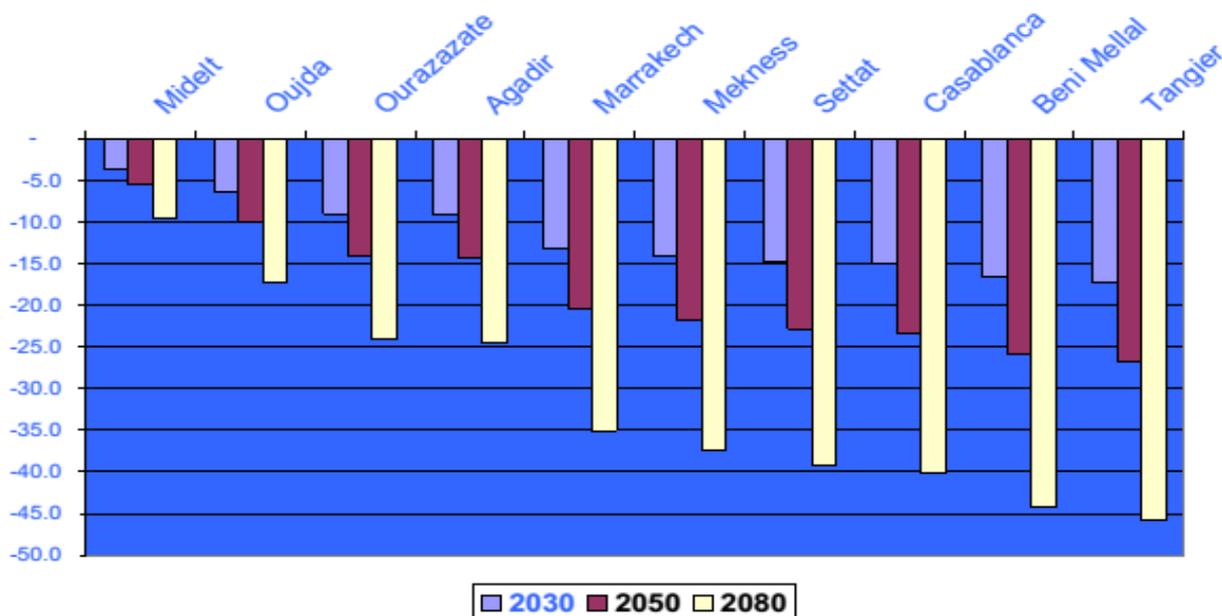


Figure II.3 : Réductions (%) des précipitations dues au changement climatique.

XIV. Pollution des eaux au Maroc

Le Maroc est considéré parmi les pays d'Afrique les plus menacés par le fléau de la pollution de ses eaux malgré sa richesse en milieux aquatiques. En effet, cette pollution continue à poser un problème sérieux pour l'homme et son environnement [112], du faite de la fragilité de cette ressource et de la multiplication des sources potentielles de sa pollution.

L'augmentation des activités urbaines, agricoles et industrielles a contribué, au cours des dernières décennies, à augmenter le potentiel de contamination des eaux de surface et, voire souterraines [113]. Il devient donc de plus en plus difficile d'estimer le taux de contamination que ces différentes formes de pollution engendrent et d'en faire un suivi quantitatif [114].

Afin de bien cerner l'origine de la dégradation et la pollution des ressources en eau au Maroc observée, la Direction de la Recherche et de la Planification de l'Eau (DRPE) en collaboration avec les Agences des Bassins Hydrauliques (ABH), procède depuis 2000 à l'inventaire des sources de pollution des eaux sur l'ensemble du territoire marocain. Cet inventaire basé sur des enquêtes de terrain actualisées et sur des analyses des rejets et des

ressources en eau, a concerné l'ensemble des principales sources de pollution (Pollution domestique, industrielle, agricole et les décharges) [115].

1. Pollution domestique

Les volumes annuels des rejets des eaux usées des villes ont fortement augmenté au cours des dernières décennies. Ils sont passés de 48 à 506.2 Mm³/an entre 1960 et 2012. Une grande partie (61%) de ces volumes est déversée directement dans l'océan. Le reste (39%) est rejeté dans le réseau hydrographique ou directement dans le sol. De même, les prévisions établies montrent que ces rejets continueront à croître rapidement pour atteindre 741 Mm³ /an à l'horizon 2030 [115].

L'assainissement des eaux usées en milieu rural a pris un retard considérable à cause de nombreuses contraintes, aussi bien d'ordre national que local. Les eaux usées générées en milieu rural sont estimés à environ 500 000 m³/j, qui sont évacués directement dans la nature, et acheminés gravitairement dans des chaâba. Ils aboutissent, par infiltration, dans le sous-sol ou utilisés pour l'irrigation de petites parcelles si elles existent. Leur impact sur la nappe souterraine et les cours d'eau est certes réduit en raison notamment des faibles teneurs en produits chimiques dangereux (absence de rejets industriels en milieu rural) mais au niveau sanitaire, les populations rurales sont fortement exposées aux maladies d'origine hydrique.

2. Pollution industrielle

Le volume des eaux usées rejetées dans le milieu récepteur par le secteur industriel s'élève à plus de 964 millions de m³/an dont 80 Mm³/an est rejeté dans le Domaine Public Hydraulique. Une proportion importante de ce volume soit près de 97% est rejetée par le secteur des industries chimiques et parachimiques. Ces rejets représentent environ 83% du volume d'eau utilisé [115].

3. Pollution agricole

La pollution agricole, par son caractère «diffus » et ses causes liées aux pratiques agricoles non rationnelles, demeure difficile à cerner et à atténuer lorsqu'elle se manifeste de manière significative dans les zones d'intensification agricole, dans la plupart des cas irriguées, ou dans des zones à l'amont des retenues de barrages. Les nappes les plus touchées par la pollution azotée se situent dans les périmètres irrigués dont les principales sont les

nappes de Temara, Tadla, Berrehid, Triffa, Chaouia, Bahira, Doukkala et R'mel. Dans les périmètres de Béni Amir et Béni Moussa, on assiste depuis une vingtaine d'année à un accroissement annuel de la teneur en nitrate de 3 à 4 mg/l. L'intensification de l'agriculture induit de plus ou moins des pertes en nutriments et de micropolluants par lessivage ou érosion des sols, ceci aboutit à des dégradations, souvent préoccupantes, de la qualité des eaux souterraines et de surface [115].

4. Pollution par les décharges

Selon l'inventaire du degré de pollution réalisé par la DRPE, près de 25% des décharges sont localisées dans les lits ou en bordure des cours d'eau et 15% sont situées dans des zones géologiques où les nappes d'eau souterraine sont vulnérables à la pollution. Le lessivage des matières organiques et minérales, des germes et des matières toxiques contenus dans les déchets par les eaux de pluie produit un liquide très concentré : le lixiviat. Chaque tonne de déchets entreposés génère près de 200 litres de lixiviat avec une teneur de quelques centaines de grammes de DBO_5 par litre. Ce lixiviat atteint les eaux superficielles et les eaux souterraines respectivement par le biais du ruissellement et de la percolation [115].

XV. Consommation de l'eau au Maroc

D'après le ministère du commerce et de l'industrie (MCI), cinq secteurs industriels consomment une grande quantité d'eau évaluée à 1.1 milliards en m^3 dont 81% est d'origine de l'eau de mer. Le reste (19%) est réparti en eau superficielle avec 14 %, l'eau potable avec 4% et l'eau de forage avec 1% [116].

L'industrie chimique et parachimique utilise plus d'un milliard de m^3 , ce qui représente 97% du volume total. Cependant, les industries de textile et de cuir consomment 11 millions de m^3 dont 83% sont des eaux potables et 17% consommatrices d'eau. Cette quantité atteint 1.4 millions de m^3/an [116].

XVI. Impact de la sécheresse sur les ressources en eau au Maroc

Indépendamment déjà de tout changement climatique, la gestion de l'eau est l'un des grands problèmes qui conditionne l'avenir du Maroc. Le pays devrait être en situation de stress hydrique et devra, au-delà de 2025, se retrouver en situation de pénurie d'eau, car des problèmes importants de qualité se poseront en relation avec l'érosion, la salinisation et la

pollution. Les changements climatiques pourraient exacerber les impacts négatifs de la rareté, de la disparité spatio-temporelle et de la forte dégradation qui caractérise les ressources en eau sur le développement socio-économique.

Une analyse de l'évolution de la température ainsi que la variabilité temporelle de la pluviométrie, a été faite, ces dernières décennies pour plusieurs stations par la direction de la météorologie nationale [117]. Elle fait ressortir une élévation de la température moyenne de l'ordre de 2°C ainsi qu'une baisse très importante, d'environ 30 % du cumul, des précipitations durant 1978-1994 par rapport la période 1961-1977. La saison 1994- 1995 a été la plus sèche du siècle au Maroc [118].

XVII. Généralités sur la rivière et le bassin versant de l'Oum Er Rbia

Le Maroc a souvent connu par le passé des périodes de sécheresse sévère, bien prononcées sur les quatre bassins hydrauliques du pays (Oum Er Rbia, Sebou, Moulouya et Souss Massa). A l'échelle du Bassin Hydraulique Oum Er Rbia, la situation pluviométrique a été caractérisée par un déficit généralisé ayant touché l'ensemble du Bassin. Ce déficit a atteint dans certaines stations climatiques 50%, cette baisse, due aux effets conjugués de la sécheresse et de la surexploitation [119].

Le bassin hydrographique de l'Oum Er Rbia inclut, le bassin de l'Oum Er Rbia (35.000 km²) et les bassins Côtiers Atlantiques situés entre El Jadida et Safi (13.070 km²). L'Oum Er Rbia est un bassin riche en ressources hydriques renouvelables avec plus de 3.600 Mm³, soit un quart des ressources du Maroc (25%). Celles-ci sont principalement des eaux de surface (90%).

L'Oum Er Rbia, bassin versant qui a connu depuis l'âge du temps un afflux des populations qui développent autour de la rivière toutes les activités possibles leur permettant d'assurer une qualité de vie acceptable. Ainsi le bassin de l'Oum Er Rbia est le bassin qui concentre la plus large demande en eau du Maroc (4.25 milliards de mètres cubes, soit 35% de la demande totale en eau du Maroc) [120]. La particularité de ce bassin versant ne restera pas sans impacts négatifs sur la ressource en eaux et l'environnement. L'industrie en évolution continue, l'agriculture s'est accentuée et même modernisée (forte utilisation de produits fertilisants et surexploitation du sol), les ménages, douars, villages, villes, de plus en plus peuplés. Ces trois secteurs constituent les facteurs clés responsables de la dégradation de la qualité des eaux douces et de l'environnement du bassin versant de l'Oum Er Rbia. La

superficie du bassin hydraulique de l'Oum Er Rbia représente 7% de la superficie totale du pays.

La rivière Oum Er Rbia, d'une longueur de 550 km, prend ces sources dans le Haut Moyen Atlas à 1800 m d'altitude, et traverse la chaîne du Moyen Atlas, la plaine du Tadla et la Meseta côtière et se jette dans l'Océan Atlantique au niveau de la ville d'Azemmour, à environ 16 km au Nord de la ville d'El Jadida. Les principaux affluents de la rivière Oum Er Rbia sont ceux de la rive gauche, à savoir l'Oued Serou, Derna, El Abid et Tassaout. Plusieurs barrages et réservoirs ont été construits sur la rivière Oum Er Rbia pour fournir de l'énergie hydroélectrique, assurer l'approvisionnement en eau pour l'industrie, l'irrigation et les usages domestiques. En outre, les eaux usées municipales non traitées aboutissent dans la rivière et ses affluents. Le bassin en question est délimité par [121] (Figure I.I.4) :

- ✓ Le bassin de Bouregreg au Nord ;
- ✓ L'océan atlantique à l'Ouest ;
- ✓ Les bassins de Tensift et de Draa au Sud ;
- ✓ Les bassins du Ghris et Moulouya à l'Est ;
- ✓ Le bassin du Sebou au Nord Est.

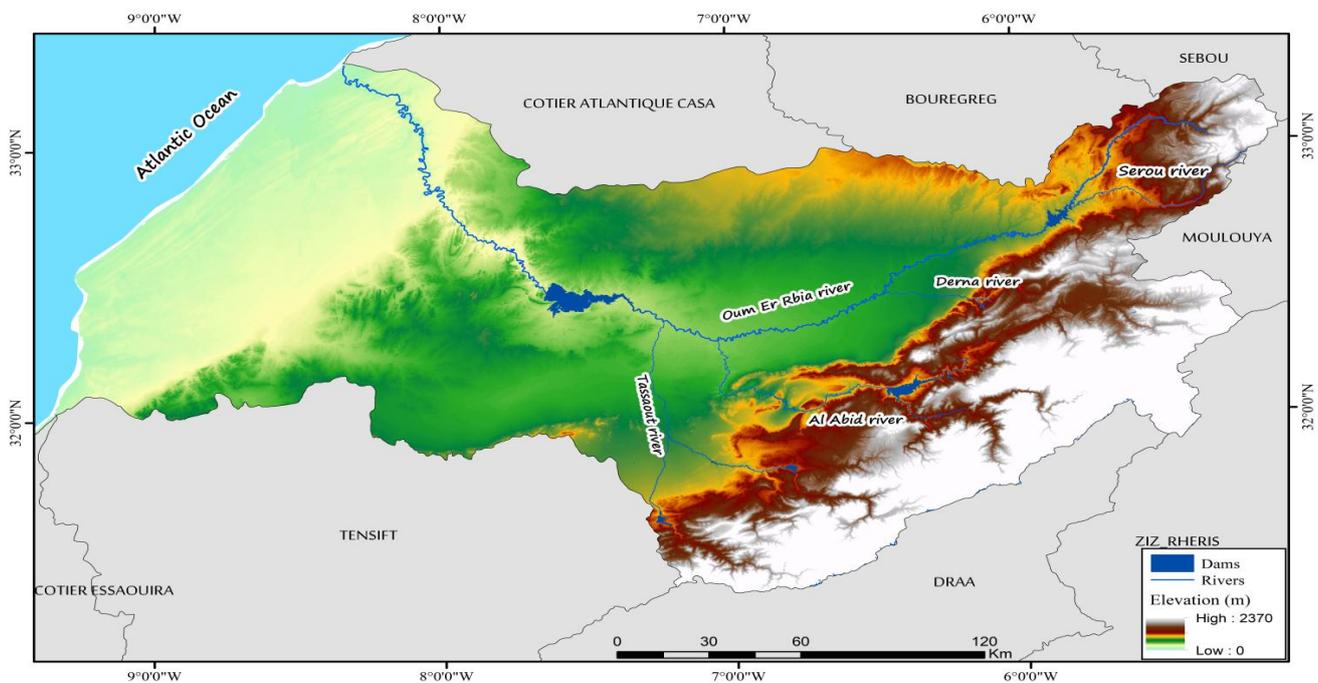


Figure I.I.4 : Situation géographique du bassin et de la rivière Oum Er Rbia.

Actuellement, au niveau du bassin versant Oum Er Rbia, on compte 16 barrages qui sont construits au niveau du bassin avec des utilisations différentes de l'eau au niveau de chaque barrage comme illustré dans le tableau I.I.2. Ces ouvrages permettent de garantir, tant pour le bassin de l'Oum Er-Rbia que pour les bassins limitrophes, la satisfaction des besoins en eau potable, industriels et agricoles ainsi que le soutien des débits nécessaires à la salubrité des cours d'eau [122].

Tableau I.I.2 : Barrages et leurs utilisations au niveau du bassin versant Oum Er Rbia.

| Barrage | Cours d'eau | Date de mise en service | Utilisation de l'eau | Capacité normale (Mm ³) |
|---------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Bin El Ouidane | El Abid | 1954 | Irrigation, Energie et AEPI | 1243.00 |
| Aït Ouarda | El Abid | 1954 | Irrigation, Energie et AEPI | 4.00 |
| Hassan 1er | Lakhdar | 1986 | Irrigation, Energie et AEPI | 244.00 |
| Sidi Driss | Lakhdar | 1980 | Irrigation et AEPI | 0.98 |
| Moulay Youssef | Tessaout | 1969 | Irrigation et Energie | 150.00 |
| Timinoutine | Tessaout | 1979 | Irrigation | 3.11 |
| Kasbat Tadla | Oum Er-Rbia | 1935 | Irrigation et Energie | 1.00 |
| Al Massira | Oum Er-Rbia | 1979 | Irrigation, Energie et AEPI | 2657.00 |
| Imfout | Oum Er-Rbia | 1940 | Irrigation, Energie et AEPI | 17.26 |
| Daourate | Oum Er-Rbia | 1950 | Energie et AEPI | 7.70 |
| Sidi Saïd Maâchou | Oum Er-Rbia | 1929 | Energie et AEPI | 1.50 |
| Digue de Safi | Asmine | 1965 | AEPI | 2.00 |
| Ahmed El Hansali | Oum Er-Rbia | 2002 | Irrigation, Energie et AEPI | 744.00 |
| Aït Messaâoud | Oum Er-Rbia | 2003 | Irrigation, Energie | 13.16 |
| Tanafnit El Borj | Oum Er-Rbia | 2007 | Energie | 5.79 |
| Digue de Sidi Daoui | Oum Er-Rbia | 1984 | AEPI | 5.50 |
| Total | | | | 5100 |

AEPI : Alimentation en eau potable et industrielle, **Mm³** : Million de mètre cube.

XVIII. Les principales sources de pollution des eaux de la rivière Oum Er Rbia

La rivière Oum Er Rbia est une rivière très importante pour la production d'eau potable, l'irrigation et la production d'énergie hydroélectrique. Par exemple, la ville de Khenifra est alimentée en eau potable, par une station de traitement des eaux de la rivière Oum Er Rbia. Ce fleuve contribue au développement agricole de la plaine de Tadla et celle de Abda-Doukkala.

La zone de Khenifra constitue un château d'eau du Maroc. En effets ces sources subissent une dégradation de leur qualité due aux différentes formes de pollution. Le déversement des rejets des activités ponctuelles à savoir les tanneries traditionnelles, les huileries ... etc, et des rejets domestiques (eaux usées) sans traitement préalable, nuit à la qualité des cours d'eau notamment la rivière Oum Er Rbia. Vient s'ajouter à cela la pollution générée par les décharges publiques, souvent située sur les rives des cours d'eau (lixiviats). Ces rejets incontrôlés déversés dans le milieu naturel sans aucun prétraitement, causent une

sévère dégradation de l'environnement, et génère une pollution qui dépasse le pouvoir d'auto épuration des milieux aquatiques et des cours d'eau, pour aboutir enfin du compte à des effets indésirables sur la santé publique [123].

Malheureusement, la rivière Oum Er Rbia constitue le collecteur principal des eaux usées des centres limitrophes. Il est donc nécessaire d'accorder la priorité à ces centres dans le cadre du plan national d'assainissement. La figure I.I.5 [124], reflète le type de pollution apporté par la population située aux alentours de la rivière Oum Er Rbia au niveau de la ville de Kasbat Tadla. On notera que cette ville comporte plusieurs activités ponctuelles (ateliers de mécanique, peinture, lavage de véhicules, laveriers, blanchisseries,...) qui apportent une pollution persistante difficile à éliminer et qui s'ajoute à la pollution des eaux usées domestiques [124]. L'aval de Dar Oulad Zidouh constitue aussi, une source de pollution par les rejets domestique.



Figure I.I.5 : Images qui montrent le type de pollution générée au niveau de la ville de Kasbat Tadla.

XIX. Références bibliographiques

- [1] Postel, S.L., Daily, G.C. (1996). Ehrlich, P.R. Human Appropriation of Renewable Fresh Water. American Association for the Advancement of Science., 271:785-788.
- [2] Kumar, M., Puri, A. (2012). A review of permissible limits of drinking water. Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine., 16:40-44.
- [3] Ashton, P., Seetal, A. (2002). Challenge of water ressource management in Africa. Rebirth of Science in Africa. South Africa., pp 133-148.
- [4] Technique de la gestion et de la distribution de l'eau, édition (2009).
- [5] Bouziani, M. (2000). L'eau de la pénurie aux maladies, Edition ibn khaldoun,. Tlemcen, 247 p.
- [6] Valverde, A.L. (2008). Comprendre le cycle de l'eau, bulletin de l'OMM (Organisation météorologique mondiale), 57(3), 55 p.
- [7] Collin, J.J. (2004). Les eaux souterraines : Connaissance et gestion. HERMANN, Editeurs des sciences et des arts, paris, pp 27-49.
- [8] Centre d'Information sur l'Eau (CIE). (2013). Le cycle naturel de l'eau, le mercredi 7 août 2013, 6 p.
- [9] Sokona, M.F. (2002). Manuel du cour d'hygiène du milieu. Faculté de Médecine, de Pharmacie et d'Odonto-Stomatologie (F.M.P.O.S).
- [10] Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux. Edition de l'école polytechnique de Montréal, 2ème édition, Québec, Canada, pp 46-112.
- [11] Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du Paysage (OFEFP). (2003).Utilisation judicieuse de l'eau de pluie : Possibilités et limites, Conseils et critères, Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication, Berne, 14 p.
- [12] Boeglin, J.C. (1998). Contrôle des eaux douces et de consommation humaine, réglementation française, décret 89.3 du 3 janvier 1998, Doc. P 4 210, 10 p.
- [13] El Ghachtoul, Y., Alaoui Mhamdi, M., Gabi. H. (2005). Eutrophisation des eaux des retenues des barrages Smir et Sehla (Maroc) : causes, conséquences et consignes de gestion. Rev. Sci. Eau., 18:75-89.
- [14] Bouziani, M. (2006). L'eau dans tous ses états, édition Dar el Gharb, Algérie, 260 p.
- [15] DEGREMONT. (1989). Mémento technique de l'eau, Technique et documentation. Tome 1, pp 5, 24, 25.
- [16] Myrand, D. (2008). Guide technique : captage d'eau souterraine pour des résidences isolées, Québec, P04.
- [17] PNUE. (1991). Pollution des eaux douces. Bibliothèque de l'environnement PNUE/GEMS, N° 6, Nairobi.
- [18] Defranceschi, M. (1996). L'eau dans tous ses états. Edition Ellipses, 61 p.
- [19] Ministère du Développement Durable, De l'Environnement de la faune et des Parks (MDDEFP). (2013). Critères de qualité de l'eau de surface. 3ème Edition, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, 510 p.
- [20] Bhatia, R., Falkenmark, M. (1992). Water resource policies and the urban poor: innovative approaches and policy imperatives. Document d'information, ICWE, Dublin, Irlande.
- [21] Luna, B., Kenneth, S. (1972). L'eau. Edition, Time-Life: 1, pp 9-39.
- [22] Lea, M. (2009). Dispositifs rustiques d'alimentation de l'eau potable pour des services de petites tailles en régions défavorisées, cedex, 280 p.
- [23] Bouhy, P., Thierry, D. M. (2007). L'eau du robinet, un partenaire sante incontournable. Union Professionnelle des Diététiciens de Langue Française.

- [24] ONU. (1992). Protection des ressources en eau douce et de leur qualité: application d'approches intégrées de la mise en valeur, de la gestion et de l'utilisation des ressources en eau. Chapitre 18, programme Action 21, Rapport de la Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement.
- [25] Rogers, P. (1992). Comprehensive water resources management, a concept paper. Policy Research Working Paper. Banque mondiale, Washington.
- [26] Postel. S. (1992). Last oasis: facing water scarcity. Norton, New York.
- [27] Lacoste, Y. (2003). L'eau dans le monde, les batailles pour la vie. Larousse, 128 p.
- [28] Shiklomanov, I.A. (1999). Summary of the monograph « World Water Resources at the beginning of the 21st century » prepared in the framework of the IHP UNESCO. Saint-Petersbourg: State Hydrological Institute (SHI).
- [29] Marsily, G. (2006). Les eaux continentales. Académie des Sciences. Rapport sur la Science et la Technologie n° 25, Paris : EDP sciences, 328 p.
- [30] Boeglin, J.C. (2001). Propriétés des eaux naturelles, Technique de l'ingénieur, traité environnement. Réf : G1110 v1.
- [31] Gupta, D.B. (1992). The importance of water resources for urban socioeconomic development. In International Conference on Water and the Environment: Development Issues for the 21st Century.
- [32] Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD, Organisation for Economic Co-Operation and Development Staff. (2008). La performance environnementale de l'agriculture dans les pays de l'OCDE depuis 1999, 657 p.
- [33] Corvaglia, A.R. (2006). Rôle des résidus d'antibiotiques dans les environnements hydriques sur la sélection et la diffusion de bactéries résistantes des genres *Aeromonas*, *Acinetobacter* et *Legionella*. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Genève-Suisse.
- [34] Genin, B., Chauvin, C., Menard, F. (2003). Cours d'eau et indices biologiques : pollution, méthodes, IBGN. 2ème édition, 221 p.
- [35] Djabri, L. (1996). Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la Seybouse, origine géologiques, industrielles, agricoles et urbaines. Thèse de doctorat, Université d'Annaba, Algérie.
- [36] Jean Baptiste, G., Rabel, L. (1995). Premier cours national post-graduate sur l'irrigation, le drainage et la gestion des ressources hydriques.
- [37] Bougherira, N., Hani, A., Toumi, F., et al. (2017). Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). *Hydrological Sciences Journal*., 62:1290-1300.
- [38] N'guessan, Y.M., Wango, T.E., Adopo, K.L., Probst, J. L., Probst, A. (2016). Caractéristiques géochimiques des eaux de surface dans un environnement agricole: cas des bassins versants de la Gascogne (Région Midi Pyrénées, SW de la France)/[Geochemical characteristics of surface waters in an agricultural environment: Case of Gascogne catchments (Midi Pyrénées Region, SW France). *International Journal of Innovation and Applied Studies*., 17(2):394-406.
- [49] Kpoda, NW, Sorgho H, Poda J-N, et al. (2013). Endémie bilharzienne à *Schistosoma mansoni* à la vallée du Kou : caractérisation du système de transmission et impact socioéconomique. *Comptes Rendus Biologies*., 336:284-288.
- [40] Mekhalif, F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister, Université de Skikda (Algérie), 139 p.
- [41] Taghzout, F. (2015). Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de Magister, Université d'Oran (Algérie), 170 p.

- [42] Ivanowsky, A. (2016). Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq. Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (France), 229 p.
- [43] Metahri, M.S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat, Université de tizi-Ouzou (Algérie), 172 p.
- [44] Adjagodo, A., Kelomè, N.C., Vissin, E.W., et al. (2017). Pollution Physique Et Bactériologique De L'eau Du Fleuve Dans La Basse Vallée De L'ouémé Pendant Les Périodes De Basses Et Hautes Eaux Au Bénin. *European Scientific Journal ESJ.*, 13(33). ISSN 1857-7881.
- [45] Sy, I., Traoré, D., Diène, A.N., et al. (2017). Eau potable, assainissement et risque de maladies diarrhéiques dans la Communauté Urbaine de Nouakchott, Mauritanie. *Santé Publique.* 29:741-750.
- [46] Rouamba, J., Nikiema, E., Rouamba, S., et al. (2016). Accès à l'eau potable et risques sanitaires en zone périphérique de Ouagadougou, Burkina Faso. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique.*, volume 64, Supplement 4, page S211.
- [47] Some, Y.S.C., Soro, T.D., Ouedraogo, S. (2014). Étude de la prévalence des maladies liées à l'eau et influences des facteurs environnementaux dans l'arrondissement de Nomgr-Masson: cas du quartier Tanghin (Ouagadougou-Burkina Faso). *International Journal of Biological and Chemical Sciences.*, 8:289-303.
- [48] Thiery, A. (1987). Les Crustacés Branchiopodes Anostraca, Notostraca et Conchostraca de milieux limniques temporaires (Dayas) au Maroc : Taxonomie, biogéographie, écologie. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, 405 p.
- [49] Leynaud, G. (1968). Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique B.T.I. Ministère de l'agriculture., pp 224-881.
- [50] Johnson, M.F., Wilby, R.L. (2015). Seeing the landscape for the trees: metrics to guide riparian shade management in river catchments. *Water Resources Research.*, 51:3754-3769.
- [51] Nehme, N. (2014). Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (France), 359 p.
- [52] Ezzaouaq, M. (1991). Caractérisation hydrodynamique, physico-chimique et bactériologique des eaux superficielles de l'estuaire du Bouregreg (Maroc) soumis aux rejets des villes de Rabat-Salé. Thèse D.E.S, Faculté des Sciences, Rabat, 140 p.
- [53] El Blidi, S., Fekhaoui, M. (2003). Hydrologie et dynamique marégraphique de l'estuaire du Sebou (Gharb, Maroc). *Bull. Inst. Sci.*, 25:57-65.
- [54] Bermond, R., Vuichaard, R. (1973). Les paramètres de la qualité des eaux. Documentation Française, Paris, 179 p.
- [55] Haut Commissariat Aux Eaux et Forêt et la Lutte Contre la Désertification (HCEFLCD). (2006). Etude sur la pisciculture au barrage Almassira, CR dar CHAFAAI, Cercle d'ELBROUGE, Province de Settat, 201 p.
- [56] Fall, C. (2007). Etude de la qualité de l'eau de robinet et de celle de la nappe phréatique dans les différentes Communes d'Arrondissement du département de Guédiawaye, Dakar, Sénégal. Mémoire de Maitrise, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.
- [57] Hayzoun, H. (2014). Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat, Université de Toulon (France), 175 p.
- [58] Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J. P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodi, L. (2005). L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris, 1384 p.

- [59] Hade, A. (2007). Nos lacs : Les connaître pour mieux les protéger, Edition Fides, Bibliothèque nationale du Québec, Canada, 27 p.
- [60] De Jan, D., Gerald, A. B. (1993). Chemistry of water and water pollution, 363 p.
- [61] Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. (2009). L'analyse de l'eau 9^{ème} édition. Ed. Dunod, Paris, France, 1579 p.
- [62] Haut Commissariat Aux Eaux et Forêt et la Lutte Contre la Désertification (HCEFLCD). (2007). Etude diagnostique de la zone humide AL Massira-Faija, cercle d'EL Brouj et Cercle de Settat (Maroc), 242 p.
- [63] Hydrology Project. (1999). Major Ions in Water. New Delhi, India. World Bank & Government of The Netherlands funded., 41 p.
- [64] Office fédéral de la santé publique (OFSP) .(2010). Procédés reconnus destinés au traitement de l'eau potable. www.publicationsfederales.admin.ch.
- [65] Hebert, C.D., Elwell, M.R., Travlos, G.S., Fitz., C.J., Bucher, J.R. (1993). Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 21:461-475.
- [66] Mariotti, A. (1982). Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (France), 476 p.
- [67] Sacchi, C.F., Testard, P. (1971) Ecologie animale : organismes et milieu. Edition, Doin, 480 p.
- [68] Chapman, D., Kimstach, V. (1996). Selection of water quality variables. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E and FN Spon, London., pp 59-126.
- [69] WHO. (2003). Ammonia in Drinking-water. 9 p.
- [70] Bchitou, R. (2001). Le suivi des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou : Elaboration d'un plan d'expérience afin d'éliminer le chrome, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Université Mohammed V-Agdal Rabat.
- [71] Schulte, J., Sepp, K.J., Wu, C., Hong, P., Littleton, J.T. (2011). High-Content Chemical and RNAi Screens for Suppressors of Neurotoxicity in a Huntington's Disease Model. *PLoS ONE.*, 6(8):e23841. doi:10.1371/journal.pone.0023841.
- [72] Berné, F., Jean, C. (1991). Traitement des eaux usées. Edition TECHNIP, Paris, 306 p.
- [73] Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Alary, C. (2016). L'analyse de l'eau Contrôle et interprétation, 10^{ème} édition, entièrement mise à jour. DUNOD, Paris, 1297 p.
- [74] Cheggour, M. (1988). Contribution à l'étude d'un milieu paralique : l'estuaire du Bou-Regreg (côte atlantique marocaine); conditions écologiques globales : Etude de la contamination métallique. Thèse de troisième cycle E.N.S, Takadoum. Rabat, 337 p.
- [75] Hakmi, A. (2006). Traitement de l'eau de source Bousfer Oran. Mémoire de licence traitement des eaux, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 48 p.
- [76] Ghazali, D., Zaid, A. (2013). Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de la source AIN SALAMA-JERRI (région de MEKNES –MAROC). *Larhyss Journal.*, (12):25-36.
- [77] Figarella, J., Leyral, G. (2002). Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Ed. Scérén CRDP d'Aquitaine, Paris, 360 p.
- [78] Tarik, A. (2005). Qualité physico-chimique de l'eau de boisson et la solubilité de certains médicaments utilisés chez la volaille dans certaines Région du Maroc. Thèse pour l'obtention du doctorat vétérinaire IAV Hassan II, Rabat Maroc, 183 p.
- [79] Tuthill, R.W., Calabrese, E.J. (1979). Elevated Sodium Levels in the Public Drinking Water as a Contributor to Elevated Blood Pressure Levels in the Community. *Archives of Environmental Health: An International Journal.*, 1979. 34(4):197-203.
- [80] Rodier, J. (1996). L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 7^{ème} édition, Dunod, Paris, 1350 p.

- [81] Rejsek, F. (2002). Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. . Editeur : Canopé, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP), Bordeaux, 360 p.
- [82] Patil, P.N., Sawant, D.V., Deshmukh, R.N. (2012). Physico-chemical parameters for testing of water – A review. *International Journal of Environmental Sciences.*, 3(3):1194-1207.
- [83] Yossifova, M., Valceva, S., Djourova, E. (2007). Mineralogy and environmental geochemistry of lagooned ashes resulted from combustion of Maritza East lignite, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology.*, 71:287-302.
- [84] Thevenot, D.R., Meybeck, M., Lestel, L. (2002). Métaux lourds : des bilans en mutation. Bilans métaux lourds, Rapport de synthèse, Programme PIREN Seine. CNRS, Paris, 78 p.
- [85] Foster, I. D. L., Charlesworth, S. M. (1996). Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes.*, 10:227-261.
- [86] Decroot, A. J., Degoeij, J.J.M., Zengers, C. (1971). Contents and behavior of mercury as compared with other heavy metals in sediment from the river Rhine and Ems. *Geologie en Mijnbouw.*, 50:393-398.
- [87] Bowen, W. S., Steele, K. F. (1975). Relation of lead mineralisation and bottom sediment composition of streams, Punca-Boxley District, Arkansas. *Journal of the Arkansas Academy of Science.*, 29:24-26.
- [88] Li, Y.H., Burkhardt, L., Teraoka, H. (1984). Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 48(10):1879-1884.
- [89] Lum, R.R. (1987). Cadmium in freshwaters: the Great Lakes and St. Lawrence River. In: J.O. Nriagu et J.B. Sprague (Eds.), *Cadmium in the Aquatic Environment*. Wiley, New York, pp 35-50.
- [90] Plumlee, G.S., Ziegler, T.L. (2003). The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. *Treatise on Geochemistry.*, 9:263-310.
- [91] Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M., Gonzalez, M.J. (1999). Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine. *Science of The Total Environment.*, 242(1-3):309-323.
- [92] World Health Organization (WHO). (1995). Inorganic lead. Geneva: IPCS-International Programmer on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria* 165, 300 p.
- [93] CDC childhood lead poisoning prevention program : Directives de l'OMS pour la qualité de l'eau de boisson, maladies liées à l'eau, Genève, 1993.
- [94] Les métaux lourds. Disponible sur le site : iocc@cabisco.be.
- [95] Fadel, D., Nacer, K., Saadane, D., Michel, R., Raoul, C. (2005). Etude de l'influence de la pollution de l'oued Seybouse sur l'aquifère d'Annaba (Algérie Nord-orientale) par le chrome et le cuivre. *Nappe souterraine. La houille blanche.*, n°1:73-80. DOI: 10.1051/lhb:200501010.
- [96] Zevenhuizen, L. P. T. M., Dolfing, J., Eshuis, E. J., Ineke, J. Scholten- Koerselman. (1979). Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free in concentration. *Microbial Ecology.*, 5:139-146.
- [97] Soli, N. E. (1980). Chronic copper poisoning in sheep. A review of the literature. *Nordisk Veterinaermedicin.*, 32:75-89.
- [98] Maiorka, P.C., Massoco, C.O., De Almeida, S.D.B., Gorniak, S.L., Dagli, M.L.Z. (1998). Copper toxicosis in sheep: A case report. *Veterinary and Human Toxicology.*, 40:99-100.
- [99] Abdel-Mageed, A.B., Oehme F.W. (1990). A review on biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron: IV. *Interactions Veterinary and Human Toxicology.*, 32:456-458.

- [100] Wacila, B. (2012). Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême ouest algérien. Thèse de doctorat, Université De Tlemcen, Algérie, 149 p.
- [101] Aranguren, M.M.S. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 489 p.
- [102] Anonyme. (2007). Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda, Lima, 2800 p.
- [103] Méthodes d'Analyses, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parc du Québec.
- [104] Richard, F.C., Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium. A review. *Water Research*, 25 (7):807-816.
- [105] Aurelie, D. (2004). Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts Montpellier, France, 269 p.
- [106] Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils. Second Edition, Ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 368 p.
- [107] INERIS. (2006). Nickel et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [108] Suderman, F. W., Hopfer, S.M., Sweeney, K.R., Marcus, A.H., most, B.M., Creason, J. (1989). Nickel absorption and kinetics in human volunteers. *Proc Soc Exp Biol Med.*, 191:5-11.
- [109] Riad, S. (2003). Typologie et analyse hydrologique des eaux superficielles à partir de quelques bassins versants représentatifs du Maroc. Thèse de doctorat en cotutelle, Université des Sciences et Techniques de Lille (France), Université Ibnou Zohr d'Agadir (Maroc), 147p.
- [110] Luo, T., R. Young, P. Reig. (2015). Aqueduct Projected Water Stress Country Rankings, Washington, D.C: World Resources Institute; <http://www.wri.org/publication/aqueduct-projected-water-stresscountry-rankings>.
- [111] WB/FAO/INRA/DMN. (2009). Impact of climate change on the agricultural sector in Morocco.
- [112] El Ouali Lalami, A., Merzouki, M., EL Hillali, O., Maniar, S., Ibsouda Koraichi, S. (2011). Pollution des eaux de surface de la ville de FES au MAROC: Typologie, origine et conséquences. *Larhyss Journal.*, (09):55-72.
- [113] Khamar, M., Bouya, D., Ronneau, C. (2000). Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains. *Water Quality Research Journal.*, Canada 35 (1):147-161.
- [114] Ghazal, C., Dumoulin, S., Lussier, M.C. (2006). Portrait de l'environnement du bassin-versant de la rivière Nicolet, Québec, Corporation de gestion des rivières des Bois-Francs, 173 p. et 9 annexes.
- [115] Ministère délégué auprès du Ministre de l'Énergie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, chargé de l'Eau, Direction de la Recherche et de la Planification de l'Eau, Division Qualité de l'Eau, Service Contrôle de la Pollution de l'Eau. (2014). Rapport sur les sources de pollution de l'eau au Maroc, 25 p.
- [116] Direction des Études et des Prévisions Financières, Ministère des Finances et de la Privatisation. (2006). Schéma de développement des régions économiques du Maroc.
- [117] Agoumi, A. (1999). Introduction à la problématique des changements climatiques. Projet maghrébin sur les changements climatiques RAB/94/G31: somigraf, 43 p.
- [118] Hassani, My. D., Mokssit, A., Henia, L. (1998). Changements climatiques et ressources en eau dans les pays du Maghreb, 55 p.

- [119] Jouilil, I., Bitar, K., Salama, H., Amraoui, Mokssit, A., Tahiri, M. (2013). Sécheresse météorologique au bassin hydraulique oum er rbia durant les dernières décennies. Larhyss Journal., (12):109-127.
- [120] ABHOER (Agence du Bassin Hydraulique de l'Oum Er Rbia). (2006/2007). Etat de la qualité de l'eau dans la zone d'action de L'agence du bassin hydraulique d'Oum Erbia. www.abhoer.ma.
- [121] ABHOER (Agence du Bassin Hydraulique de l'Oum Er Rbia). Ministère de l'aménagement du territoire, de l'eau et de l'environnement. (2010). Étude d'actualisation de la zone d'action de l'agence du bassin hydraulique de l'Oum Er Rbia, Rapport d'étude définitif sur l'état des lieux et perspective d'évolution, 43 p.
- [122] ABHOER (Agence du Bassin Hydraulique de l'Oum Er Rbia). Gestion rationnelle, concertée et participative des ressources en eau du bassin : Solidarité ... Durabilité...
- [123] Rapport sur : Etat de l'environnement de la province de Khenifra, 2016., 88 p.
- [124] Bitar, K., Jouilil, I., Delhi, R., Hilali, A., Benzha, F., Kaoukaya, A., Rhinane, H., Baidder, L., Tahiri, M. (2013). Evaluation qualitative et identification des sources de pollution du bassin versant de l'Oum Er Rbia, MAROC. Larhyss Journal., (14):161-17.

Chapitre II : Généralités sur la chimiométrie

I. Introduction

La notion de la chimiométrie a été introduite par Svante Wold, pour la première fois en 1972, pour identifier la discipline qui effectue l'extraction d'informations chimiques utiles à partir de systèmes expérimentaux complexes [1]. Deux ans plus tard, la société internationale de chimiométrie a été fondée et a conduit à la première description de cette discipline qui est chimique et qui utilise les mathématiques, les statistiques et la logique formelle afin de sélectionner les procédures expérimentales optimales, de fournir un maximum d'informations chimiques pertinentes en analysant les données chimiques et d'obtenir des connaissances sur les systèmes chimiques [2, 3]. Cette discipline est fortement liée à l'utilisation des ordinateurs en chimie.

II. Définition de la chimiométrie

La chimiométrie est définie comme étant le développement et l'application de méthodes mathématiques et statistiques pour extraire un maximum d'informations des mesures chimiques. Les premières approches de chimiométrie s'appuyaient sur des modèles de reconnaissance non supervisés pour résoudre des problèmes multivariés et ce bien avant l'invention de l'ordinateur et des modèles de prédiction [4]. Il faut noter d'ailleurs que le besoin de faire appel à des méthodes statistiques et mathématiques pour l'extraction des données utiles n'est pas réservé au domaine de la chimie mais au contraire, on le retrouve aussi dans différents domaines à savoir, la biologie, la psychologie ou encore l'économie.

La chimiométrie est devenue actuellement une branche à part entière de la chimie. Elle est aujourd'hui appliquée à de nombreux domaines de la chimie analytique, notamment aux méthodes séparatives telles que la chromatographie [5], l'électrophorèse et aux méthodes spectroscopiques telles que Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), proche infrarouge (NIR), ... etc [6].

III. Principaux objectifs de la chimiométrie

D'une autre façon, la chimiométrie est la discipline de la chimie analytique qui utilise les méthodes mathématiques, statistiques et les outils informatiques pour extraire de

l'information utile contenue dans les données de mesures expérimentales [7]. Cette discipline a trois objectifs principaux [8] :

- ✓ Le premier est la planification et l'organisation des expériences [9] pour avoir le maximum d'information avec le minimum des essais : plans d'expériences.
- ✓ Le second objectif est la description et l'exploration des données sous forme synthétique : l'analyse en composantes principales (ACP) est l'une des méthodes descriptives exploratoires [10].
- ✓ Le troisième et dernier objectif est la prédiction, soit de valeurs continues comme avec les méthodes de régression comme la PLS (Partial Least Squares) [11], soit de classer avec une analyse discriminante comme la PLS-DA [12].

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles facilitent l'interprétation et l'utilisation des grands tableaux de données, qui contiennent un nombre important de variables mesurées pour un nombre d'individus élevé. Ces méthodes chimiométriques peuvent être :

- ✓ Descriptives (analyse qualitative ou exploratoire), comme l'analyse en composantes principales (ACP) qui met en évidence les relations existant entre les variables et les échantillons ;
- ✓ Discriminantes, qui ont pour objectif de rechercher la meilleure séparation possible des différents groupes prédéfinis d'échantillons. La sélection de variables pour atteindre ce but est possible, mais pas systématique ;
- ✓ Prédicatives (de régression ou analyse quantitative), permettant d'estimer une ou plusieurs caractéristiques d'un échantillon à partir d'autres mesures effectuées sur le même échantillon, comme la régression en composantes principales, [13] ou la régression des moindres carrés partiels (PLS).

Il faut noter que le choix de la méthode d'analyse chimiométrique est fonction de l'objectif de l'étude.

IV. Evolution de la chimiométrie

Certains associent le début de la chimiométrie avec les travaux d'analyse univariées de W.S. Gosset vers 1908, d'autres pensent que la chimiométrie doit être considérée comme plus contemporaine et qu'elle est née avec l'utilisation de l'analyse multivariée au début des années 70. C'est à ce moment, avec le développement de l'informatique, que les possibilités de computation et d'acquisition de données deviennent importantes et nécessitent une

approche différente de la part des chimistes, ce qui entraîne la création de cette nouvelle discipline, qui est la chimiométrie [14]. Ceci est renforcé par l'augmentation du nombre et de la sophistication des instruments analytiques qui génèrent des quantités de données de plus en plus complexes, ce qui est encore plus vrai dans cette époque post-génomique [15-17].

V. Chimie et chimiométrie

La nature expérimentale de la chimie fait que depuis le début, il y a eu besoin de planification expérimentale et d'analyse des données. Même si le nom de la discipline n'existe que depuis peu de temps, certaines des méthodes de la chimiométrie ont accompagné le développement de la chimie, sa croissance et ses mutations. Donc, aussi comme pour la chimie, la façon dont on regarde la chimiométrie aujourd'hui n'est pas la même que tout au début. Celle-ci a développé des outils pour exploiter des données provenant de la chimie organique et minérale, de la chimie "instrumentale" et de la chimie des solutions. On retrouve ces méthodes aussi depuis peu dans différents domaines à savoir, la biologie, la biochimie, la métabolomique et des autres «omiques». La chimiométrie moderne, basée sur des outils de l'analyse multivariée commune à d'autres sciences, a aidé au développement de nouvelles méthodes d'analyse chimique, pour optimiser les expériences, baisser les seuils de détection des méthodes, augmenter la précision des instruments, augmenter la vitesse des analyses et la densité de l'information générée, et pour automatiser des mesures et le contrôle des processus [7, 15].

Généralement, le choix de la méthode d'analyse est fonction de l'objectif de l'étude. Il peut s'agir d'une analyse quantitative, il peut s'agir aussi de la détermination d'une propriété, de l'appartenance à une classe...etc. Dans notre étude nous avons appliqué l'analyse en composante principale (ACP).

VI. Analyse en composantes principales (ACP)

1. Historique

L'analyse en composantes principales (ACP) est l'algorithme le plus ancien et le plus utilisé dans les techniques de classification non supervisées. Le concept a été formulé pour la première fois en 1901 par le mathématicien britannique Carl Pearson qui s'est intéressé à la recherche de lignes et de plans qui correspondent le mieux à un ensemble de points dans un espace à p dimensions [18]. 50 ans avant la généralisation des ordinateurs, les commentaires

optimistes de Pearson concernant le calcul étaient intéressants. Il confirme que ses méthodes peuvent être facilement appliquées à des problèmes numériques et que les calculs deviennent compliqués (bien que possibles) avec quatre variables et plus. Cependant, tout le potentiel de cette technique n'a pas été pleinement exploité avant l'avènement des ordinateurs.

Plus de vingt ans après les travaux de Pearson, Fisher et MacKenzie ont brièvement mentionné l'ACP comme étant une méthode plus appropriée pour la modélisation de la réponse que l'analyse de la variance [19]. Plus loin dans leurs travaux, ils ont décrit l'algorithme des moindres carrés partiels itératifs non linéaires (NIPALS) qui a été adapté au champ chimométrique par Wold dans les années 80 [20].

En 1933, Hotelling a eu un impact majeur sur la méthode et a développé l'ACP jusqu'à son stade actuel [21]. Puis l'utilité de la PCA a été appliquée dans de nombreux domaines scientifiques. En chimie, cette méthode sous le nom d'Analyse en Composantes Principales a été introduite par Malinowski vers 1960 et après 1970, un grand nombre d'applications chimiques ont été publiées par Malinowski et al [22] et Ramos et al [23].

2. Définition

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode d'analyse exploratoire permettant de décrire un grand jeu de données de type individus/variables (ou échantillons/grandeurs mesurées). C'est une technique statistique qui transforme linéairement un ensemble de données originales de variables éventuellement corrélées en un ensemble sensiblement plus petit de variables non corrélées qui représente la plupart des informations de l'ensemble original de variables [24].

3. Construction d'un modèle ACP

Lorsque les individus sont décrits par un nombre important de variables, aucune représentation graphique simple ne permet de visualiser le nuage de points formé par les données. L'ACP propose une représentation dans un espace de dimension réduite, permettant ainsi de mettre en évidence d'éventuelles structures au sein des données. La qualité de représentation d'une variable sur un axe factoriel est exprimée par le coefficient de corrélation linéaire entre la variable initiale et la nouvelle variable (composante principale). Un des points les plus délicats de l'ACP est d'apprécier la perte d'information engendrée par la réduction de la dimension [25].

L'idée de l'analyse en composantes principales est d'expliquer la variance observée dans les données initiales en se limitant à un nombre réduit de composantes principales. Ces composantes sont définies comme de simples transformations mathématiques pures des variables initiales. L'algorithme utilisé pour déterminer ces composantes principales est soumis à deux contraintes importantes :

- La première composante principale CP1 extraite, doit maximiser la proportion de variance expliquée dans les variables initiales ;
- La deuxième composante principale CP2, indépendante de la première, doit expliquer à son tour la plus grande proportion de variance possible parmi la variance laissée inexpliquée par la première composante CP1.

Le nombre maximum de composantes principales qu'il est possible d'extraire d'une matrice de corrélation est égal au nombre de variables dans la matrice. Toutefois, le pourcentage de variance expliquée par chaque composante décroît systématiquement à mesure que l'on progresse dans le processus d'extraction et peut devenir tout à fait négligeable une fois que les composantes les plus importantes auront été extraites. Prendre trop peu de composantes revient à négliger une part importante de l'information. Inversement, en prendre un trop grand nombre revient à considérer le bruit comme une information [25].

4. Application de l'ACP sur un jeu de données

La méthode la plus naturelle pour interpréter les composantes principales est de les relier aux variables initiales, en utilisant les corrélations précédemment déterminées.

Généralement, pour un couple de composantes principales CP1 et CP2, on interprète les corrélations à partir du cercle de corrélation où chaque variable est représentée par un point dont la coordonnée sur un axe factoriel est une mesure de la corrélation entre cette variable et le facteur. L'angle entre deux variables, mesuré est égal au coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables [25].

- Si les points sont très proches (angle proche de 0), les variables X1 et X2 sont très fortement corrélées positivement ;
- Si l'angle est égal à 90° , alors il n'y a pas de corrélation linéaire entre les deux variables X1 et X2 ;

- Si les points sont opposés, si l'angle vaut 180° , alors les deux variables X1 et X2 sont très fortement corrélées négativement.

Seules les variables situées au bord du cercle peuvent être interprétées.

Une fois les composantes principales déterminées, les individus dans les plans factoriels formés sont représentés en croisant deux à deux les axes factoriels retenus. Chaque représentation est interprétée en essayant de repérer des groupes d'individus et en donnant à ces groupes une signification en fonction de leur place dans les plans factoriels. Dans notre étude, pour en donner le même poids, les données brutes ont subi un prétraitement (Données centrées normées (ou centrées réduites)) avant les étapes itératives de l'ACP [26]. Ce prétraitement consiste à soustraire à chaque valeur de la matrice, la valeur moyenne de sa variable et on divise le résultat par l'écart-type de la variable [26]. Avec ce type de traitement, on élimine les différences entre les variables attribuées à la magnitude et amplitude de l'échelle.

5. Décomposition matricielle de l'ACP

La décomposition matricielle de l'ACP permet d'obtenir des matrices des coordonnées factorielles (ou «scores») et des contributions factorielles (ou «loadings»), selon l'équation suivante :

$$\text{Equation : } \mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E}$$

Avec : $\mathbf{X} (n, p)$ est la matrice de données originale, $\mathbf{T} (n, k)$ sont les coordonnées factorielles des individus sur les composantes principales et $\mathbf{P}^T (k, p)$ sont les contributions factorielles des variables originales aux composantes principales.

Le calcul des composantes principales (CPs), n'est qu'une approximation de la matrice de données originales \mathbf{X} où $\mathbf{E} (n, p)$ est la matrice des écarts entre les valeurs des données originales et cette approximation. Les coordonnées \mathbf{T} et les contributions factorielles \mathbf{P} contiennent toute l'information importante relative aux variables et aux objets, respectivement. Les écarts \mathbf{E} portent l'information sur la dispersion résiduelle, qui n'est pas importante pour décrire le comportement des échantillons.

D'un point de vue géométrique, l'ACP peut être plus facilement comprise comme une méthode de rotation des données pour que l'observateur soit le mieux placé pour comprendre les relations relatives entre les individus, entre les variables et de même entre individus et

variables. Les coordonnées factorielles sont des représentations des individus sur des plans construits à partir des composantes principales, où l'on peut détecter des répartitions structurées des objets, la formation de groupes ou la présence d'individus aberrants. Mathématiquement, l'ACP consiste à calculer des combinaisons linéaires des variables de départ donnant de nouvelles composantes, appelées composantes principales qui contiennent la plus grande partie de la variabilité de la matrice de données originales [15].

VII. Références bibliographiques

- [1] Wold, S. (1992). Spline Functions, a New Tool in Data-Analysis. *Kemisk Tidskrift.*, 84, 34 p.
- [2] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufman, L. (1988). *Chemometrics: A textbook*. Elsevier, Amsterdam.
- [3] Lavine, B.K. (2005). *Chemometrics and chemoinformatics*. American Chemical Society, ACS Symposium Series, 216 p.
- [4] Kowalski Bruce, R. (1977). *Chemometrics: Theory and Application*. Preface, in, American Chemical Society.
- [5] Wang, C.C., Lu, C.C., Chen, Y.L., Cheng, H.L., Wu, S.M. (2013). Chemometric Optimization of Cation-Selective Exhaustive Injection Sweeping Micellar Electrokinetic Chromatography for Quantification of Ractopamine in Porcine Meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, 615914-615920.
- [6] Gottfried, J.L., Cremers, D.A., Radziemski, L.J. (2013). Chemometric Analysis in LIBS, in: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd. pp 223-255.
- [7] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics – Part A*. Elsevier, Amsterdam.
- [8] Bertrand, D. (2004). Les méthodes d'analyse rapides dans les industries agroalimentaires, in: D. Bertrand, E. Dufour (Eds.), *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, Lavoisier, Paris, France, pp 4-28.
- [9] Goupy, J. (1986). *La méthode des plans d'expériences*. Ed, Dunod, Paris.
- [10] Joliffe, T. (1986). *Principal component analysis*. Springer-Verlag, New York, 271 p.
- [11] Tenenhaus, M. (1990). L'approche PLS. *Revue de Statistique Appliquée.*, 47:2-55.
- [12] Bardos, M. (2001). *Analyse Discriminante*. Ed, Dunod, Paris, 223 p.
- [13] Bertrand, D., Courcoux, P., Qannari El, M. (2000). Méthodes exploratoires dans la spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Coordonnateurs Bertrand D. et Dufour E., Tec & Doc, Lavoisier. Paris, pp 261-266.
- [14] Brown, S.D. (1995). Has the chemometrics revolution ended? Some views on the past, present and future of chemometrics». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.*, 30:49-58.
- [15] Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wold, S. (2001). *Multi- and Megavariate Data Analysis. Part I – basic principles and applications*. Umetrics AB, Umea, Sweden., pp 1-527.
- [16] Kettaneh, N., Berglund, A., Wold, S. (2005). PCA and PLS with very large data sets. *Computational statistics & data analysis.*, 48:69-85.

- [17] Wold, S., Kettaneh, N., Tjessem, K. (1996). Hierarchical multi-block PLS and PC models, for easier interpretation, and as an alternative to variable selection. *Journal of Chemometrics.*, 10:463-482.
- [18] Pearson, K. (1901). On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine.*, 2:559-572.
- [19] Fisher, R.A., MacKenzie, W.A. (1923). Studies in crop variation II. The manorial response of different potato varieties. *Journal of Agricultural Science.*, 13:311-320.
- [20] Wold, H. (1996). nonlinear estimation by iterative least squares procedures. *Research Papers in Statistics*, Wiley, New York.
- [21] Hotelling, H. (1933). Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology.*, 24:417-441 and 498-520.
- [22] Malinowski, E.R. Howery, D.G. (1980). *Factor Analysis in Chemistry*. Wiley, New York.
- [23] Ramos, L.S., Beebe, K.R., Carey, W.P., Sanchez, E., Erickson, B.C., Wilson, B.E., Wangen, L.E., Kowalski, B.R. (1986). CHEMOMETRICS. *Analytical Chemistry.*, 58:294-315.
- [24] Dunteman, G.H. (1989). *Principal Components Analysis*. Sage publications, Newbury Park, California.
- [25] Plard, J. (2014). Apport de la chimiométrie et des plans d'expériences pour l'évaluation de la qualité de l'huile d'olive au cours de différents processus de vieillissement. Thèse de doctorat, Université de Aix Marseille, 268 p.
- [26] Roggo, Y., Chalus, P., Mauer, L., Ima-Martinez, C., Edmond, A., Jent, N. (2007). A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, 44:83-700.

Chapitre III : Les margines, composition et impact sur l'environnement et les ressources en eaux

I. Introduction

Au niveau mondial, la production d'huile d'olive a toujours été concentrée dans les pays du pourtour méditerranéen dont le Maroc fait partie. L'opération d'extraction d'huile d'olive engendre deux types de sous-produits, un résidu liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Au Maroc, on estime que la production de 110 000 tonnes d'huile d'olives est accompagnée de 250 000 m³ de margines (Direction de la production végétale) [1].

Les margines produites comme sous-produits liquides, ne subissent aucun traitement et elles sont souvent déversées dans les rivières, les égouts d'assainissement, stockées dans des bassins d'évaporation et/ou épandues directement sur le sol sans contrôle [2]. Elles induisent de sérieux problèmes environnementaux pour les pays producteurs d'huiles d'olive [3]. La toxicité des margines est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et de composés phénoliques à fortes concentrations [4].

II. Procédés d'extraction d'huile d'olive

Les trois systèmes qui sont actuellement utilisés pour l'extraction de l'huile d'olive sont [5] :

1. Procédés discontinus (système à presse)

Selon la pression exercée, on cite :

- Unités traditionnelles, (maâsras) dont la pression est de l'ordre de 100 kg/cm² ;
- Unités semi-modernes, dont la pression est aux environs de 200 kg/cm² ;
- Unités modernes équipées en super-presse pouvant développer une pression de 400 kg/cm².

2. Procédés continus ou systèmes à centrifugation à trois phases

Dans ce cas, les trois phases sont les grignons, les margines et les huiles. Ces procédés sont composés de deux centrifugations, la première est pour séparer les grignons et les huiles plus les margines alors que la deuxième est pour séparer les huiles et les margines [5].

Dans ce cas, les trois phases sont les grignons, les margines et les huiles. Ces procédés sont composés de deux centrifugations, la première est pour séparer les grignons et les huiles plus les margines alors que la deuxième est pour séparer les huiles et les margines [5].

3. Procédés continus ou systèmes à centrifugation à deux phases

Composés d'une seule centrifugation permettant de séparer l'huile et les grignons humidifiés par les eaux de végétation provenant de l'olive (les deux phases sont les huiles et les grignons) [5].

III. Sous-produits de l'olivier

L'extraction d'huile d'olive génère deux types de résidus : les grignons (résidus solides) et les margines (résidus liquides).

1. Grignons

Les grignons sont des résidus solides issus de la première pression. Ils sont formés de la pulpe et noyaux d'olives, ils représentent environ un tiers du poids des olives fraîches triturées [6].

2. Margines

Les margines qui sont des effluents liquides, proviennent de la fraction liquide des olives et de l'eau, éventuellement rajoutée en cours du processus de trituration. La qualité et la quantité des margines dépendent de l'opération d'extraction d'huile d'olive [7].

IV. Généralités sur les margines

1. Définition des margines

Les margines sont des déchets liquides produits lors du phénomène d'extraction d'huile d'olive, elles sont appelées également les eaux de végétation. Ces effluents sont des liquides foncés d'odeur désagréable [8]. Elles sont d'aspect trouble, de coloration brune-rougeâtre à noire. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, mais elle peut devenir gênante lors de phénomènes de rancissement ou de fermentation [9]. Ces sous-produits présentent un problème de pollution majeur pour la plupart des pays méditerranéens, car ils sont les principaux producteurs d'huile d'olive [10].

2. Composition générale de la margine

Les sous-produits liquides d'extraction d'huile d'olive présentent une composition plus au moins variable selon plusieurs critères à savoir la qualité des olives, leur variété, leur degré de maturité, du système d'extraction, les conditions climatiques, la saison de récolte, l'ajout des sels et de la qualité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile [11]. Le tableau I.III.3 montre la composition générale des margines issues de l'extraction d'huiles d'olive [12].

Tableau I.III.3 : Composition chimique des margines.

| Composé | Teneur (en pourcentage) |
|-------------------|--------------------------|
| Eau | 83 – 88 % |
| Matière organique | 10.5 – 15 % |
| Matière minérale | 1.5 – 2 % |
| Polyphénols | 4.5 – 6.5 % |
| Matière azote | 1.25 – 2.4 % |
| Matière grasse | 0.03 – 1 % |

V. Origine de la coloration des margines

Les margines sont de couleur brune-rougeâtre à noire. Cette variation de couleur est due en général, à plusieurs facteurs déjà cités. Le pigment brun ou catécholamine est un polymère

de nature phénolique responsable de la couleur foncée des margines. Ce polyphénol ne se trouve pas dans les olives. Il se forme au cours du broyage à partir des orthodiphénols, très abondants dans la pulpe, sous l'action des phénoloxydases. Cette enzyme est inactive dans les drupes entières [9].

VI. Caractéristiques des margines

1. Caractéristiques physicochimiques

Les margines se présentent comme un liquide aqueux, de couleur brune-rougeâtre à noire. Elles ont un pH acide (4.2 à 5.9) [13, 14], et une salinité élevée exprimée en conductivité électrique (18 à 50 mS/cm) [14] due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium.

Les effluents d'huileries d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande chimique en oxygène (DCO) forte de 30 g/l à 320 g/l et une demande biologique en oxygène (DBO₅) comprise entre 35 g/l et 132 g/l. La composition des margines dépend généralement de la variété de l'olivier, la maturation des fruits, des conditions climatiques, la période de la récolte et plus particulièrement de la méthode de transformation qui influence fortement la teneur en eau [15].

La teneur élevée en polyphénols (0.5 à 24 g/l) induit une mortalité de la flore et la faune aquatique [16]. Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [17, 18].

2. Caractéristiques microbiologiques

Dans les effluents d'huileries d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer. Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes et ils ne posent alors aucun problème de point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des effluents d'huileries d'olive est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns ou catéchol mélaninique [19]. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes [20]. Ils peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote en inhibant l'activité des enzymes digestives et/ou en précipitant les protéines nutritionnelles [21].

VII. Problématique des margines

Les margines sont considérées parmi les effluents les plus polluants des industries agroalimentaires, et lorsqu'elles sont déchargées dans la nature sans aucun traitement, elles causent de sérieux dégâts environnementaux. Leur pouvoir polluant est dû principalement à des causes diverses, parmi lesquelles :

1. Le pH : qui est la première cause directe de la mort des poissons, lorsque la marge est déversée dans les lits des fleuves [22].
2. Le contenu organique qui contribue à la consommation de l'oxygène dissous [22] et empêche les eaux de s'auto-épurer, et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [12].
3. La teneur en matière grasse provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves [22]. Les acides gras et leurs dérivés inhibent les bactéries sporulées de sol [23].
4. La présence des composés phénoliques inhibe le développement des micro-organismes aussi bien en présence et en absence d'oxygène [23]. Ces substances, ont un effet phytotoxique et une activité antimicrobienne [24] et présentent un faible niveau de biodégradabilité.

VIII. Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement

La fraction solide qui est formée par les grignons, ne pose pas de problèmes particuliers pour l'environnement et connaît à l'heure actuelle diverses voies d'utilisation et de valorisation telles que : la production de charbon de bois et la possibilité éventuelle d'exploitation des éclats de bois pour la fabrication de la pâte à papier [25]. En revanche, les margines créent d'importantes nuisances et perturbations du milieu récepteur. Ces effluents sont acides et extrêmement chargés en matières organiques qui contiennent essentiellement des composés phénoliques provenant de la pulpe d'olive [26].

1. Impact sur les eaux

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras,... etc.) qu'elles contiennent. Souvent rejetés dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, les effluents d'huilerie d'olive nuisent fortement à la qualité des eaux de surface. La coloration des eaux naturelles due aux tannins

est l'un des effets les plus visibles de la pollution. La très forte charge en DCO et surtout en DBO empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [27]. Les polyphénols contenus dans les effluents d'huileries d'olive, rejetés dans les cours d'eau de faible débit où l'échange de l'air est limité, exercent une action antagoniste sur la flore et la faune aquatique en causant souvent leur mort.

2. Impact sur l'air

La décomposition des margines provoque aussi un impact sur l'air. Leur forte teneur en sels, leur forte charge organique et leur acidité saturent les milieux récepteurs et donne lieu à des dégagements d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H_2S), lors du processus de fermentation [28].

3. Impact sur les sols

L'épandage direct des effluents d'huileries d'olive sur les sols provoque un colmatage des sols et une diminution de leur qualité. Ces déchets sont à l'origine de l'augmentation de la salinité des sols [29] et de la diminution du pH, qui pourrait être à l'origine du changement des caractéristiques physico-chimiques. De même, les substances toxiques contenues dans ces effluents se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol [30]. Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes [31].

4. Impact sur les plantes

Dans les margines, les composés phénoliques représentent les constituants majeurs responsables de leur phytotoxicité. L'application directe des effluents d'huileries d'olive brutes diminue les rendements en matière sèche des tomates et du soja [32] et inhibe la germination de quelques graines comme le pin, la tomate et l'atriplex [33, 34]. Les résidus de pesticides qui sont présents dans les margines peuvent également être nocifs pour les plantes. Par conséquent, l'utilisation agronomique de l'épandage direct des déchets d'huile d'olive peut nuire à l'eau, à l'air, au sol, aux micro-organismes et aux plantes.

IX. Toxicité des margines

Les margines ne sont pas toxiques pour l'homme, par contre, ces eaux paraissent avoir une certaine toxicité pour la microflore et la faune aquatique [9]. Elles sont des effluents contenant plusieurs composés phénoliques qui sont responsables de leur coloration noire, et qui ont des propriétés phytotoxiques et antimicrobiens [35-38]. Pérez et al., (1992), [39] ont montré que l'effet inhibiteur des margines est particulièrement prononcé contre la sporulation des bactéries du sol.

X. Traitement des margines

Les margines sont des sous-produits de la production d'huile d'olive qui présentent un problème de pollution majeur pour la plupart des pays méditerranéens, car ils sont les principaux producteurs d'huile d'olive [10]. Ces effluents liquides sont dans la plupart des cas déversés dans le milieu naturel, spécialement dans les cours d'eau [40], les oueds et les fleuves [41]. A cause de leur pH très acide ainsi que leur teneur élevée en matière grasses, elles détruisent totalement la faune et la flore aquatique par absorption de tout ou une partie de l'oxygène dissous dans l'eau [42]. Les margines rejetées dans la nature par épandage sur les sols peuvent aussi causer des problèmes environnementaux. Par ce mode d'élimination des effluents, les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable [27].

Plusieurs procédés sont cités dans la littérature pour le traitement des effluents liquides d'huileries d'olive. Nous connaissons déjà de nombreuses méthodes de traitement de ces eaux usées, il est donc difficile de les décrire toutes dans cette synthèse bibliographique. Cependant, les méthodes de traitement envisageables pour éliminer la charge polluante de ces effluents liquides peuvent être classées en quatre catégories :

- Procédés thermiques ;
- Procédés physiques ;
- Procédés chimiques ;
- Procédés biologiques.

Plusieurs traitements de dépollution des margines ont été testés et proposés pour faire face à leur impact environnemental. A noter que la plupart de ces applications sont seulement décrites dans la littérature scientifique [43] mais ne seraient pas ou difficilement applicables sur le terrain.

1. Procédés thermiques

1.1. Evaporation Naturelle

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (0.7 à 1.5 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques. Cette méthode simple permet d'éviter le rejet des margines dans les égouts et dans les rivières [44].

Les margines subissent une autoépuration naturelle pendant leur séjour dans les bassins d'évaporation, par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie. Les agents de cette biodégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives.

1.2. Evaporation forcée

C'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Le principe est identique à celui de l'évaporation naturelle [45]. Cette technique permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations de traitement.

1.3. Incinération

L'incinération est une technique coûteuse, complexe et extrêmement gourmande en énergie. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées à plus de 80 % d'eau. Elle permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques [28].

1.4. Distillation

Les effluents d'huileries d'olive peuvent être concentrés à l'aide d'un distillateur. Ce processus permet de réduire le volume de ces effluents de 70% et le résidu peut être utilisé comme combustible pour chauffer le distillateur ou comme fertilisant dans l'agriculture. L'eau condensée peut être réutilisée après une épuration adéquate dans les processus des huileries [20].

2. Procédés physiques

2.1. Ultrafiltration

Ce procédé repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention de macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500. La séparation se fait sous l'effet d'un gradient de pression de 3 à 10 bar. C'est une technique qui est actuellement appliquée à l'échelle industrielle pour le traitement des margines. Les tests d'ultrafiltration ont donné un liquide limpide [46, 47, 9].

2.2. Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé qui permet de séparer une solution en deux phases : l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bar. Des essais de traitement des margines ont été réalisés par cette technique limpide [46, 47], les margines obtenues étaient limpides et incolores [9].

2.3. Procédés d'adsorption et de biofiltration

Dans le cas des margines, le principal objectif de l'adsorption est celui de biodégrader les composés organiques ayant des effets bactéricides, inhibiteurs ou colorants. Dans la biofiltration, le filtre sert en plus de nutriments pour les bactéries donnant lieu à un procédé de dégradation biologique des substances organiques dissoutes [22]. L'inconvénient de la biofiltration est le risque d'engorgement du filtre, en plus le pouvoir polluant élevé du concentré résultant. Pour l'adsorption, le charbon actif utilisé est non réutilisable, mais il peut être employé comme combustible [22].

3. Procédés chimiques

3.1. Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est l'une des méthodes les plus efficaces, pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement, reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la masse de matières éliminées [48]. Ce processus peut être utilisé après traitement biologique pour éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels [11].

3.2. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation-floculation. Son avantage est qu'elle permet de générer, in situ, des ions pouvant assurer la déstabilisation électrostatique à pH acide ou neutre. Elle a également l'avantage d'éliminer certaines pollutions (turbidité, matières colloïdales, couleur, métaux lourds), par adsorption sur les floes d'hydroxyde métallique qui se forment lorsque le pH est basique [49]. Les principaux avantages du procédé d'électrocoagulation sont, la compacité des installations, le volume des boues plus faible et l'élimination des particules colloïdales de petites tailles [50, 51].

3.3. Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés (POA), ont été définis en 1987 par Glaze, comme des procédés de traitement des eaux à des températures ambiantes et des pressions atmosphériques, dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [52]. Ces procédés sont efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à ces intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles HO^\bullet . L'objectif de l'application des procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents, est l'élimination des polluants réfractaires, dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères. Parmi ces procédés, on trouve : l'oxydation humide, l'ozonation, procédés électrochimiques, procédés fenton.

4. Procédés biologiques

4.1. Traitement par lagunage

Le lagunage est un traitement biologique, basé sur la collection temporaire des effluents dans des bassins situés en aval. Cette technique a été utilisée dans une huilerie située à proximité de la ville de Fès (Maroc), pour réduire la charge en matière organique et en polyphénols des margines, avant qu'elles soient déversées dans le milieu naturel de l'Oued Sebou [12].

4.2. Traitement anaérobie

La fermentation anaérobie, peut être utilisée comme un moyen de traitement et d'exploitation des margines [53]. En effet, la digestion anaérobie des margines, offre des

avantages significatifs en matière de réduction de la consommation d'énergie et de la production de boues [54]. Ils présentent aussi l'avantage de produire du méthane et de limiter les dégagements de mauvaises odeurs. Par contre, ils sont aussi très limités et ce à cause de la toxicité élevée des composés phénoliques et des tanins, de la faible biodégradabilité des polymères de couleur foncée et de l'acidification des réacteurs [55]. Le traitement anaérobie a l'avantage de produire des quantités de rejets inférieurs que le traitement biologique aérobie.

4.3. Traitement aérobie

Les effluents d'huileries d'olive, se caractérisent par une très forte charge en matière organique, ils ne peuvent pas être traités directement par voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement, soit avec l'eau [56], soit avec des eaux usées domestiques [57]. Plusieurs chercheurs [58], ont recommandé de diluer les effluents d'huileries d'olive 70 fois avec de l'eau claire non polluée lors de leur épuration avec les boues activées.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement et le prétraitement des effluents d'huileries d'olive, par voie aérobie en utilisant des souches de microorganismes telles que les basidiomycètes [59, 53] en raison de leur grand pouvoir de dégrader les composés phénoliques [19]. D'autres auteurs ont utilisé des suspensions mixtes de microorganismes et ont abouti à des abattements très importants en termes de DCO et de polyphénols [60]. Ces abattements sont très variables et varient en fonction de la performance des souches sélectionnées. Certaines souches de bactéries et de champignons, ont été également testées pour décolorer les effluents d'huileries d'olive et réduire leur toxicité [61]. Mais les effluents d'huileries d'olive, étant très chargés en matière organique ne peuvent pas être traités directement par ces procédés.

XI. Références bibliographiques

- [1] Direction de la production végétale, 2018 (DPV).
- [2] Lakhtar, H., Ismaili-Alaoui, M., Philippoussis, A., Perraud-Gaime, I., Roussos, S. (2010). Screening of strains of *Lentinula edodes* grown on model olive mill wastewater in solid and liquid state culture for polyphenol biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation.*, 64:167-172.
- [3] Di Serio, M.G., Lanza, B., Mucciarella, M.R., Russi, F., Iannucci, E., Marfisi, P., Madeo, A. (2008). Effects of olive mill wastewater spreading on the physico-chemical and

microbiological characteristics of soil. *International Biodeterioration & Biodegradation.*, 62:403-407.

[4] Zahari, A., Tazi, A., Azzi, M. (2014). Optimisation des conditions de traitement des margines par un superoxydant $K_3Fe_xMn_yO_8$ [Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant $K_3Fe_xMn_yO_8$]. *Journal Materials & Environmental Science.*, 5(2):484-489.

[5] Morillon, J. A., Antizar-Ladislao, B., Monteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., Russell, N. J. (2009). Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology Biotechnology.*, 82:25-39.

[6] Amic, A., Dalmaso, C. (2013). Unité de valorisation complète de déchets oléicoles par lombricompostage : Production de produits à haute valeur ajoutée : lombricompost, savon, collagène et lombrics. Master en sciences de l'environnement Terrestre, Université Aix-Marseille, France, 30 p.

[7] Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Panella, A., Fabio, T. (2003). Environmental effects caused by olive mill waste waters: Toxicity comparison of low-molecular-weight phenol compounds. *J. Agr. Food Chem.*, 51(4):1005-1009.

[8] Argenson, C., Regis, S., Jourdain, J-M. Vaysse, P. (1999). *L'Olivier*. Ed. Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes, Paris, pp 8-183.

[9] Ranalli, A. (1991a). The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae.*, 37:30-39.

[10] Cabello, L. et al. (1980). Obtencion de energia en la industria alimentaria a partir de la depuracion anaerobia de sus residuos. Actas III, congreso nacional de quimica II. In. FAO. Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier, Tunisie. pp 457-464.

[11] Fiestas, J.A., Borja, R. (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites.*, 43:101-106.

[12] Benyahia, N., Zein, K. (2003). Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solution récemment développée ; Contribution spéciale de sustainable business associates (Suisse) à Sesec, II, pp 2-7.

[13] C.O.I. (1990). Amélioration de la qualité de l'huile d'olive. Conseil Oléicole International, Madrid.

[14] Levi-Minzi, R., Saviozzi, R., Riffaldi, A.R., Falzo, L. (1992). L'épandage au champ des margines : effets sur les propriétés du sol. *Olivae.*, 40:20-25.

[15] Aviani, I., Raviv, M., Hadar, Y., Saadi, I., Dag, A., Ben-Gal, A., Yermiyahu, U., Zipori, I., Laor, Y. (2012). Effects of harvest date, irrigation level, cultivar type and fruit water content on olive mill wastewater generated by a laboratory scale 'Abencor' milling system. *Bioresource Technology.*, 107, 87-96.

[16] Niaounakis, M., Halvadakis, C.P. (2006). Olive processing waste management: literature review and patent survey. Volume 5, 2nd Edition. Waste management series, Elsevier, Amsterdam, 514 p.

[17] Cossu, R., Blakey, N., Cannas, P. (1993). Influence of codisposal of municipal solid waste and olive vegetation water on anaerobic digestion of sanitary landfill. *Water Sciences Technology.*, 27:261-271.

[18] Tabet, D., Saidi, M., Houari, M., Pichat, P., Khalaf, H. (2006). Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. *Journal of Environmental Management.*, 80:342-346.

[19] Hamdi, M., Ellouz R. (1993). Treatment of detoxified olive mill wastewater by anaerobic filter and aerobic fluidized bed process. *Environmental Technology.*, 19:183-188.

[20] Ranalli, A. (1991). L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae.*, 39:18-34.

- [21] Hattenschwiler, S., Vitousek, P.M. (2000). The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *TREE.*, 15:238-243.
- [22] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). (2000). Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Ministère de l'Environnement, Espagne, 141 p.
- [23] Nefzaoui, A. (1988). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. In : Allaya M. (ed.). L'économie de l'olivier. Paris : CIHEAM, (Options Méditerranéennes : Série Etudes; n. 1988-V)., pp 153-173.
- [24] Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials.*, 142:58-67.
- [25] Jardak, T. (1999). Le secteur oléicole en Tunisie: Potentiel, contraintes et perspectives. The olive oil wastes Remediation Symposium, Sfax, Tunisia, pp 46-51.
- [26] Vazequez, R.A., Maestro, D.R., Graciani, C.E. (1974). Compentes fenolicos de la aceituna. II. Poliphenoles del alpechin. *Grasas y Aceites.*, 25:341-345.
- [27] Mebirouk, M. (2002). Rejets des huileries. Développement d'un procédé intégré dans la biodégradation des polyphénols dans la margine. *CMPP News*, n°11.
- [28] Yahyaoui, N. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister, Université de Mouloud Mammeri, Tiziouzu, Algérie, 129 p.
- [29] Fiestas Ros de Ursenos, J.A. (1981). Différentes utilisations des margines : Actes séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO-UNDP, Tunisie, pp 93-110.
- [30] Marisot, A., Tournier, J.P. (1986). Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie.*, 6:235-241.
- [31] Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., Boussaid, A. (2006). A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry.*, 41:74-78.
- [32] Samperdro, I., Aranda, E., Martin, J., Garcia Garrido, J.M., Garcia Romero, I., Ocampo, J.A. (2004). Saprobic fungi decrease plant toxicity caused by olive mill residues. *Applied Soil Ecology.*, 26:149-156.
- [33] DellaGreca, M., Monaco, P., Pinto, G., Pollio, A., Previtera, L., Temussi, F. (2001). Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.*, 67:352-359.
- [34] Muscolo, A., Panuccio, M.R., Sidari, M. (2001). The effect of phenols on respiratory enzymes in seed germination respiratory enzyme activities during germination of *Pinus laricio* seeds treated with phenols extracted from different forest soils. *Plant Growth Regulation.*, 35:31-35.
- [35] Moreno, E., Perez, J., Ramos-Cormenzana, A., Martinez, J. (1987). Antimicrobial effect of waste water from olive oil extraction plants selecting soil bacteria after incubation with diluted waste. *Microbios.*, 51:169-174.
- [36] Gonzalez, M.D., Moreno, E., Quevedo-Sarmiento, J., Ramos-Cormenzana, A. (1990). Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills (alpechin) : Inhibitory activity of phenolic and fatty acids. *Chemosphere.*, 20:423-432.
- [37] Sierra, B., Navarro-Pedreno, J., Gomez, I., Mataix, J. (1994). Soil properties affected by wastes from olive oil processing industries. *Fresenius Environ. Bull.*, 3:381-386.
- [38] Casa, R., D'Annibale, A., Pieruccetti, F., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G., Lo Cascio, B. (2003). Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere.*, 50 (8):959-66.
- [39] Pérez, J., Rubia, T., Moreno, G., Martinez, J. (1992). Phenolic content and antibacterial activity of olive oil waste waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11:489-495.

- [40] Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Moraco, P., Nardelli, A., Temussi F. (2003). Environmental effects caused by olive mill wastewaters: Toxicity comparison of low molecular-weight phenol compents. *Journal of agricultural food chemistry.*, 51:1005-1009.
- [41] Lacomelli, A. (2000). Olive mill waste water and SAP adopted by BACRON contracting parties. Work shop and agro-industry development in the coastal areas, with special focus on the olive oil industry. Beirut, Lebanon, 4-6 December.
- [42] Shabou, R., Zairi, M., Ben Dhia, H. (2005). Characterization and environmental impacts of olive oil waste water. *Disposal Environmental Technology.*, 26:35-45.
- [43] Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry.*, 48:1532-1552.
- [44] Roiga, A., Cayuela, M.L., Sanchez-Monedero, M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management.*, 26:960-969.
- [45] Boudoukhana, H. (2008). Impacts des margines sur les eaux de Oued Bouchtata (Wilaya de Skikda). Mémoire de Magister, Université du 20 Août 1955 SKIKDA (Algérie), 101 p.
- [46] Reimers Suarez, G. (1983). Posibilidades de tratamiento del alpechin por ultrafiltracion y osmosis inversa. *Quimicae Industria*, pp 273-274.
- [47] Renzo, C., Amirante, P. (1988). Trattamento di osmosi inversa ed ultrafiltrazione, In proc. Of Inter. Symp, on olive mill wastewater traetment. COI-FAO-APROL, Lecce, Italy, 16-17, November.
- [48] Castillo-Rivera, L.A. (1999). Etude d'effluent difficilement biodégradable: Caractérisation et traitement par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de doctorat, Université Aix- Marseille I, Marseille, France, pp 35-54.
- [49] Kashefialasi, M., Khosravi, M., Maranda, R., Seyyedi, K. (2006). Treatement of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes. *Inter. J. Envir. Sci. Technol.*, 2:365-371.
- [50] Persin, F., Rumeau, M. (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune Eau.*, 42:45-56.
- [51] Lin, S.H., Peng, C.F. (1996). Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and actived sludge. *Water Res.*, 30(3):587-592.
- [52] Pera-Titus, M., Garacia-Molina, V., Banos, M.A., Giménez, J., Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 47:219-259.
- [53] Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G., Lyberatos, G. (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Res.*, 36 (19):4735-4744.
- [54] Borja, R., Martin, A., Alonso, V., Garcia, I., Banks, C.J. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill waste water. *Pergamon.*, 2:489-495.
- [55] Mouncif, M., Tamoh, S., Faid, M., Achkari-Begdouri, A., Lhadi, K. (1995). Biotechnological valorization and treatment of olive mill waste waters by selected yeast strains. *Grasas y aceites.*, 44:335-338.
- [56] El hajjouji, H., Fakharedine, N., Ait Baddi, G., Winterton, P., Bailly, J.R., Revel, J.C., Hafidi, M. (2007). Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation, An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology.*, 98:3513-3520.
- [57] Annaki, A., Chaouch, M. Rafig, M. (1991a). Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, L'industrie, Les nuisances.*, 1:99-107.
- [58] Balice, V., Carieri, C., Cera, O., Rindone, B. (1998). The fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatment. In: Hall, E. R. and hobson, P. N. (Eds).

Proceedings of the Fifth International Symposium: On Anaerobic Digestion. Bologna, Academic Press., Italy, pp 275-280.

[59] Dias Albino, A., Bezerra, M., Nazare, P.A. (2004). Activity and elution profile of laccase during biological decolorization and dephenolization of olive mill waste water. *Bioresource Technology.*, 92:7-13.

[60] Zenjari, B., Hafidi, M., El Hadrami, I., Bailly, J.R., Nejmeddine, A. (1999). Traitement aérobie des effluents d'huilerie par les micro-organismes du sol. *Agrochimica.* XLIII., 34-43.

[61] Sayadi, S., Zorgani, F., Ellouz, R. (1996). Decolorization of olive mill waste waters by free and immobilized *Phanerochaete chrysosporium* cultures. *Applied Biochemistry and Biotechnology.*, 3:265-276.

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I : Etude de la qualité des eaux de la rivière Oum Er Rbia, en utilisant la méthode de l'indice de qualité de l'eau (WQI)

I. Introduction

L'eau est une ressource naturelle principale et importante pour la croissance de tous les peuples et pour toutes les formes de vie sur la Terre [1]. L'exploitation accrue des ressources en eau dans le monde, a entraîné une dégradation de sa qualité et a attiré une grande attention dans le monde entier [2]. La croissance démographique forte, le développement rapide des activités agricoles et l'accélération de l'urbanisation, entraînent une augmentation de la demande en eau [3]. De nombreux facteurs influents sur la qualité des eaux de surface, il existe des processus naturels tels que les intempéries, les précipitations et l'érosion des sols, ainsi que les activités anthropiques telles que les activités agricoles, urbaines et industrielles et aussi l'utilisation excessive des ressources en eau [4, 5].

Au Maroc, la rivière Oum Er Rbia est l'une des rivières les plus riches en eau, c'est la deuxième plus grande rivière dans ce pays. Elle se caractérise par un débit élevé et joue un rôle majeur dans la production de l'eau potable, l'énergie hydroélectrique et dans l'irrigation. La situation géographique du bassin de l'Oum Er Rbia, ses capacités hydriques et ses caractéristiques urbaines et agricoles, rendent la rivière sensible et vulnérable aux différents types de pollution (urbaine et / ou agricole) qui ne cessent de croître. Les principales sources de pollution des eaux de la rivière Oum Er Rbia, sont les rejets des eaux usées sans traitement des villes voisines telles que Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh. Nous avons donc comme objectif dans ce travail, l'étude de la qualité physico-chimique de son eau en utilisant l'indice de qualité de l'eau (WQI) et trouver les sources de contamination au niveau de cette rivière. L'évaluation traditionnelle de la qualité de l'eau au niveau des ressources en eau, consiste à comparer les valeurs des différents paramètres de qualité de l'eau avec leurs valeurs indicatives ou standards basées sur les utilisations de l'eau attribuées. Ce type d'évaluation est simple et complet, mais n'offre pas un portrait complet et interprété de la qualité de l'eau, surtout pour les gestionnaires et les décideurs qui ont besoin de renseignements concis sur les plans d'eau. Pour répondre au besoin de résoudre ce problème de prise de décision, la méthode de l'indice de qualité de l'eau a été élaborée pour transformer les valeurs des paramètres de qualité de l'eau en des chiffres simples à lire et à interpréter. L'indice de qualité

de l'eau (WQI) décrit l'état général des plans d'eau, en changeant les niveaux des paramètres de qualité des eaux à une échelle numérique à l'aide de moyens mathématiques [6-8].

La technique résume différents paramètres de qualité et transforme une grande quantité de données sur la qualité de l'eau en un seul chiffre simple, facile à lire et à comprendre [9]. Il s'agit d'un outil statistique et mathématique, permettant de résumer les données analytiques sur la qualité de l'eau en termes simples (excellent, bon, mauvais, médiocre, ...etc.) ; il reflète le niveau de qualité de l'eau des rivières, ruisseaux et lacs [10].

L'WQI utilisé dans cette étude peut être un outil utile présentant de nombreux avantages ; il est capable d'exprimer l'état global de la qualité de l'eau dans le temps et dans l'espace ; il peut donc être utilisé pour évaluer les programmes visant à améliorer la qualité de l'eau. Il peut être utile de comparer la qualité de l'eau provenant des sources et d'endroits différents, sans procéder à une évaluation hautement technique de l'ensemble de données sur la qualité de l'eau. Par conséquent, cette méthode peut être utilisée pour fournir aux décideurs et au public un moyen simple et compréhensible de rendre compte de l'état général de la qualité de l'eau. La technique de l'WQI peut également être utilisée comme outil de prise de décision et de gestion par les autorités responsables de l'eau [11].

L'objectif de cette étude, est d'évaluer la qualité physico-chimique de l'eau de la rivière Oum Er Rbia, en deux périodes successives (sèche et humide), en utilisant les valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) afin de diagnostiquer l'état de la rivière. Pour ce faire, 19 paramètres ont été mesurés à partir de divers stations désignées sur la rivière Oum Er Rbia telles que, les sources (S1), en aval de la ville de Khenifra (S2), en amont et en aval des villes de Zawiat Cheikh (S3, S4), Kasbat Tadla (S5, S6) et Dar Oulad Zidouh (S7, S8). Les résultats devraient permettre d'évaluer l'évolution spatio-temporelle de la qualité de l'eau de la rivière Oum Er Rbia, et par conséquent, aider les gestionnaires à comprendre et à savoir les principales origines de la pollution sur les différents sites au niveau de la rivière.

II. Matériels et méthodes

1. Données géographiques et climatiques

1.1. Localisation de la zone d'étude

La zone d'étude (rivière Oum Er Rbia) est situé dans le bassin versant d'Oum Er Rbia. C'est l'un des bassins les plus peuplés du Maroc, il est situé au centre-ouest du Maroc (Figure II.I.6), à 31°19.33'-33° 22.21 "N lat. et 5°8.55'-8° 22.53W long et couvrant une superficie

d'environ 48.070 km² qui représente presque 7% de la superficie du pays [12]. Il est riche en ressources renouvelables avec plus de 3130 Mm³, soit un quart des ressources du Maroc. La rivière étudiée a une longueur d'environ 550 km avec un débit moyen de 117 m³/s et prend ses sources du Moyen Atlas à 1800 m d'altitude, à 40 km de la ville de Khénifra, elle traverse la plaine de Tadla, le plateau côtier, et se déverse dans l'océan Atlantique au niveau de la ville d'Azemmour. Les rivières à savoir : Serou, Derna et El Abid (Figure II.I.5) sont les principaux affluents de la rivière Oum Er Rbia. Plusieurs barrages et réservoirs ont été construits le long de cette rivière dont les objectifs principaux est l'approvisionnement en eau à des fins domestiques, industrielles et d'irrigation ainsi que la production d'énergie hydroélectrique. En outre, les eaux usées municipales non traitées des villes voisines, aboutissent dans la rivière Oum Er Rbia et ses affluents.

1.2. Conditions climatiques

Les précipitations annuelles dans le bassin d'Oum Er Rbia varient de 1100 mm dans le moyen Atlas à 300 mm dans la partie aval de la rivière, avec une moyenne de 550 mm [12]. Elles sont principalement d'octobre à avril avec un maximum entre décembre et février [13]. Il neige généralement avec une moyenne de 20 jours/an sur 800 m d'altitude.

La température varie de 5 à 50 °C avec des valeurs moyennes minimales et maximales de 3.5 °C (janvier) et 38 °C (août) respectivement [12]. L'évaporation peut atteindre 2500 mm/an avec un maximum mensuel de 300 mm en juillet et août.

2. Méthodologie

2.1. Stations d'échantillonnage

En raison des différentes activités identifiées dans la zone d'étude (rejets liquides des villes voisines et activités agricoles dans le bassin versant de l'Oum Er Rbia), huit stations d'échantillonnage (S1 à S8), réparties le long de la rivière Oum Er Rbia ont été sélectionnées, pour représenter l'état global du cours d'eau, en fonction des activités dans son voisinage et pour couvrir toutes les sources possibles de pollution au niveau de la rivière. Les stations d'échantillonnage sélectionnées sont : les sources (S1), en aval de la ville de Khenifra (S2), en amont et en aval des villes de Zawiat Cheikh (S3, S4), Kasbat Tadla (S5, S6) et Dar Oulad Zidouh (S7, S8). L'échantillonnage de l'eau a été effectué au niveau de 8 stations (sites) dispersées le long de la rivière Oum Er Rbia (Figure II.I.6) pendant la période sèche (août

2016) avec un niveau d'eau bas et pendant la période humide (février 2017), cette période montre des pluies intenses et une crue violente. Le nombre total d'échantillons recueillis et utilisés dans cette étude est de 16 (8 échantillons en période sèche et 8 échantillons en période humide).

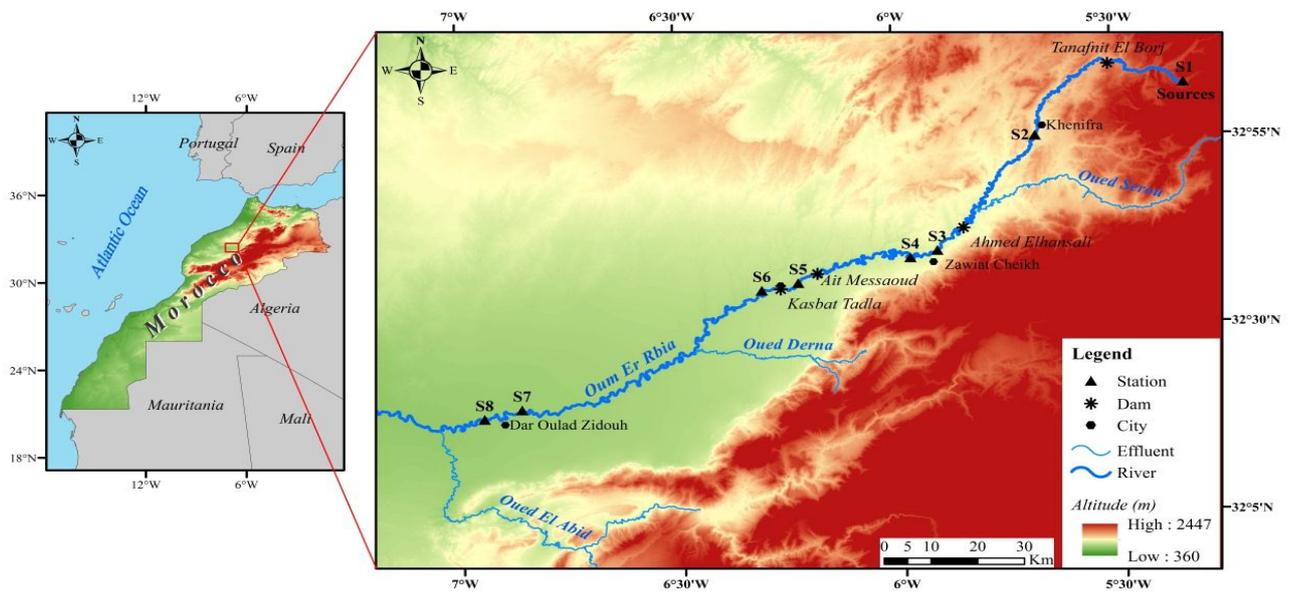


Figure II.1.6 : Carte représentant la situation géographique des stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

2.2. Procédure d'échantillonnage

Dans le présent travail, les échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia ont été prélevés au niveau des huit stations (S1-S8). L'échantillonnage a été effectué au niveau de chaque site d'échantillonnage à environ 30 cm sous la surface de l'eau à l'aide des bouteilles en polyéthylène d'une capacité de 1.5 litre préalablement rincée 3 fois avec l'eau de la station d'échantillonnage. Les échantillons prélevés ont été réfrigérés (± 4 °C) dans des glacières isothermes et transportés au laboratoire rapidement après le prélèvement pour l'analyse.

2.3. Analyses physicochimiques

Les méthodes de mesure des paramètres physico-chimiques de l'eau, qui comprennent la température, la conductivité électrique, le potentiel d'Hydrogène, la turbidité, l'oxygène dissous, la dureté totale, le titre alcalimétrique complet, l'oxydabilité (indice de permanganate), les chlorures, les sulfates, les nitrates, les nitrites, l'ammonium, le fer, le

cuivre, le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome, et le zinc sont regroupés dans le tableau II.I.4.

Tableau II.I.4 : Paramètres physicochimiques de qualité de l'eau et leurs appareils et méthodes de mesure.

| Paramètre | Abréviation | Unité | Appareil et méthode de mesure | Référence |
|---------------------------------|-------------------------------|-------|--|-------------------|
| Température | T°C | ° C | Thermomètre à mercure | NM 03.07.008 [14] |
| Conductivité électrique | CE | µS/cm | Conductimètre INOLAB cond720 | NM 03.07.011 [14] |
| potentiel d'Hydrogène | pH | sans | pH mètre INOLAB pH7110 | NM 03.07.009 [14] |
| Turbidité | Turb | NTU | Turbidimètre HACH 2100N | NM 03.07.010 [14] |
| Oxygène dissous | OD | mg/l | Méthode iodométrique selon WINKLER | NM 03.07.027 [14] |
| Dureté totale | TH | °F | Titrimétrie, complexométrie avec l'EDTA et noir d'ériochrome | NM 03.07.020 [14] |
| Titre alcalimétrique complet | TAC | °F | Titrimétrie | MOND C501 [14] |
| Matière organique (Oxydabilité) | Oxy | mg/l | Oxydation à chaud en milieu acide par le permanganate de potassium | NM 03.7.015 [14] |
| Chlorures | Cl ⁻ | mg/l | Dosage volumétrique par la méthode au nitrate mercurique | NM 03.7.024 [14] |
| Sulfates | SO ₄ ²⁻ | mg/l | Méthode néphélométrique avec le sulfate de baryum | MOND C404 [14] |
| Nitrates | NO ₃ ⁻ | mg/l | Méthode à la sulfanilamide après réduction sur colonne de cadmium | NM 03.7.014 [14] |
| Nitrites | NO ₂ ⁻ | mg/l | Méthode à la sulfanilamide | NM 03.7.013 [14] |
| Ammonium | NH ₄ ⁺ | mg/l | Méthode au bleu d'indophénol | NM 03.7.022 [14] |
| Fer | Fe | mg/l | Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) utilisant un appareil de type Perkin Elmer optima 8000. | |
| Cuivre | Cu | mg/l | | |
| Plomb | Pb | mg/l | | |
| Cadmium | Cd | mg/l | | |
| Nickel | Ni | mg/l | | |
| Chrome | Cr | mg/l | | |
| Zinc | Zn | mg/l | | |

Toutes les analyses ont été effectuées selon la norme marocaine NM 03.7.001(N.M 03.7.001) [14]. La concentration en métaux lourds (Pb, Cu, Ni, Cr, Fe, Cd et Zn) a été

mesurée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer optima 8000.

2.3.1. Détermination de la température

Selon la nature du point de prélèvement, un thermomètre à mercure gradué a été utilisé. Pour un point de prélèvement accessible : plonger le thermomètre à une distance suffisante de la surface de l'eau pour que le gradient thermique soit nul ou négligeable (environ 20 cm). Effectuer au moment où l'équilibre thermique est réalisé, c'est à dire lorsque la mesure donne deux résultats successifs identiques pour un intervalle de temps de trente (30) secondes environ.

Pour un point de prélèvement inaccessible : dans ce cas utiliser un récipient de prélèvement métallique, pour que l'équilibre thermique entre celui-ci et l'eau à prélever soit rapidement réalisé. Le volume du récipient doit être égal au moins à un litre, pour que l'inertie thermique soit telle que la température de l'échantillon ne puisse varier durant la mesure. La procédure est la suivante :

- ✓ Remplir le récipient après l'avoir plongé dans l'eau, pendant une minute environ, pour réaliser l'équilibre thermique.
- Placer le bulbe du thermomètre au centre géométrique du récipient et faire la lecture au moment où l'équilibre thermique est réalisé, c'est-à-dire lorsque la mesure donne deux résultats successifs identiques pour un intervalle de temps de trente (30) secondes environ et noter la valeur de la température de la station.

2.3.2. Détermination du pH

Après l'étalonnage du pH mètre (pH mètre INOLAB pH7110), l'électrode du pH mètre a été rincé avec de l'eau distillée et avec l'eau d'échantillon à examiner, puis plongée dans un bêcher contenant l'échantillon d'eau, après agitation et stabilisation, la valeur du pH de chaque échantillon est notée.

2.3.3. Détermination de la conductivité électrique

Après l'étalonnage du conductimètre (Conductimètre INOLAB cond720), la cellule de mesure a été rincé plusieurs fois avec l'eau distillée, puis deux fois au moins avec l'échantillon d'eau à examiner. Après, la cellule de mesure a été placée dans un récipient

contenant l'échantillon à examiner de façon à ce que l'électrode soit complètement immergée, après stabilisation, la valeur de la conductivité électrique trouvée de chaque échantillon est marquée.

2.3.4. Détermination de la turbidité

Il est recommandé d'effectuer la mesure de la turbidité aussi rapidement que possible après le prélèvement, sinon, l'échantillon doit être conservé à l'obscurité pour une durée maximale de 24 heures. Toute conservation prolongée peut provoquer des modifications irréversibles de la turbidité. La procédure de mesure suivie durant les analyses est la suivante :

- Etalonner l'appareil (Turbidimètre HACH 2100N) à l'aide des solutions d'étalonnage selon la gamme des échantillons à analyser ;
- Remplir une cuve de mesure propre avec l'échantillon bien homogénéisé et effectuer rapidement la mesure après avoir bien essuyé les parois et le fond de la cuve ;
- S'assurer de l'absence de bulles d'air avant la mesure ;
- Eviter de toucher les cuves aux points où elles sont traversées par la lumière (incidente et diffractée) ;
- Si l'échantillon a une turbidité dépassant la gamme de mesure de l'appareil, le diluer avec son propre filtrat récupéré après passage à travers une membrane filtrante de porosité 0.2 µm.

Dans ce cas la turbidité de l'échantillon (X) est donnée par la formule suivante :

$$X \text{ (NTU)} = (A*(C+B))/C$$

Où A : Turbidité mesurée de l'échantillon dilué en NTU.

B : Volume de l'eau de dilution utilisé.

C : Volume de l'échantillon ayant servi à la préparation de la dilution.

2.3.5. Mesure de l'ammonium : Méthode au bleu d'indophénol

a. Principe : Le principe du dosage est le fait qu'en milieu alcalin où $10.8 \leq \text{pH} \leq 11.4$, l'ammoniac réagit quantitativement avec l'hypochlorite et donne une monochloramine selon la réaction II.I.1 :

$$\text{NH}_3 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{II.I.1})$$

La monochloramine forme avec du phénol, en présence de nitroprussiate et un excès d'hypochlorite, du bleu d'indophénol, susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 630 nm.

Les réactions probables sont les suivantes :



b. Réactifs : Pour éviter le risque de contamination par l'ammonium il faut toujours conserver les réactifs et les échantillons dans des flacons bien fermés, qui seront maintenus ouverts aussi peu que possible dans le dosage.

- **Eau distillée.**
- **Solution de lessive de soude 0.34 mol/l :** Dissoudre 13.6 g de soude (NaOH) dans 500 ml d'eau distillée et compléter jusqu'à 1000 ml.
- **Solution de citrate de sodium 1.2 mol/l :** Dissoudre 175 g de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 600 ml de l'eau distillée dans une fiole de 1000 ml. Ajouter 15 ml de la solution de soude et quelques cailloux d'ébullition. Faire bouillir la solution pour enlever toute trace d'ammoniaque, et continuer l'ébullition jusqu'à un volume inférieur à 500 ml. Refroidir rapidement à 20-25°C et ajuster le volume à 1000 ml avec de l'eau distillée. Cette solution, conservée dans un flacon de verre bien fermé, est stable pendant trois mois.
- **Réactif A :** Dissoudre 13.5 g de phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) et 0.15 g de nitroprussiate de sodium (pentacyanonitrosyl ferrate de sodium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) dans l'eau et diluer jusqu'à 500 ml. Cette solution, conservée en flacon de verre teinté dans un réfrigérateur est stable pendant 2 mois environ. Si la solution devient légèrement verte, il faut la jeter.
- **Réactif B :** Dissoudre 0.1 g d'acide dichloroisocyanurique ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml de solution de soude. Cette solution doit être renouvelée chaque jour.
- **Solutions étalons d'ammonium :**
 - **Solution mère étalon à 100 mg/l de NH_4^+ :** Faire sécher le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans un dessiccateur contenant du pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Dissoudre 0.2965 g de chlorure d'ammonium séché, dans environ 500 ml d'eau distillée. Ajouter une goutte de chloroforme (CHCl_3), et diluer jusqu'à 1000 ml. La

solution, conservée au réfrigérateur dans un flacon bien fermé avec un bouchon en verre ou en plastique, est stable pendant quelques mois (maximum 6 mois).

- **Solution fille étalon à 10 mg/l de NH_4^+** : Au moment de l'emploi, diluer au dixième la solution mère étalon à 100 mg/l de NH_4^+ .
- **Solution fille étalon à 1 mg/l de NH_4^+** : Pipeter 10 ml de la solution fille dans une fiole jaugée, et diluer avec l'eau exempte d'ammonium jusqu'à 100 ml. Cette solution n'est pas stable et doit être préparée extemporanément.

c. Procédure de mesure

Préparation des gammes d'étalonnage : Introduire dans une série de fioles jaugées de 100 ml, les volumes suivants : 1-2-5-10 et 15 ml de la solution étalon de NH_4Cl 10 mg/l, puis compléter à l'eau distillée au trait de jauge et homogénéiser. On obtient aussi des solutions aux concentrations respectives de 0.1-0.2-0.5-1 et 1.5 mg/l en ammonium.

Etablissement de la courbe d'étalonnage : Introduire à l'aide d'une pipette, 25 ml de chaque solution étalon dans une série de fioles en verre de 50 ml. Ajouter les solutions suivantes tout en agitant après chaque ajout :

- 1 ml de la solution de citrate de sodium ;
- 1 ml de la solution du réactif A ;
- 1 ml de la solution du réactif B.

Boucher ensuite les flacons et les garder à l'obscurité pendant aux moins 4 heures; avant l'exécution du dosage, effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 630 nm, dans un délai de 24 heures au maximum à partir de l'ajout des réactifs. L'eau distillée traitée comme les étalons sera utilisée comme liquide de référence.

Ensuite on trace la courbe **Absorbance = f ([Concentration])**, c'est une droite dont on détermine la pente K, et on aura donc :

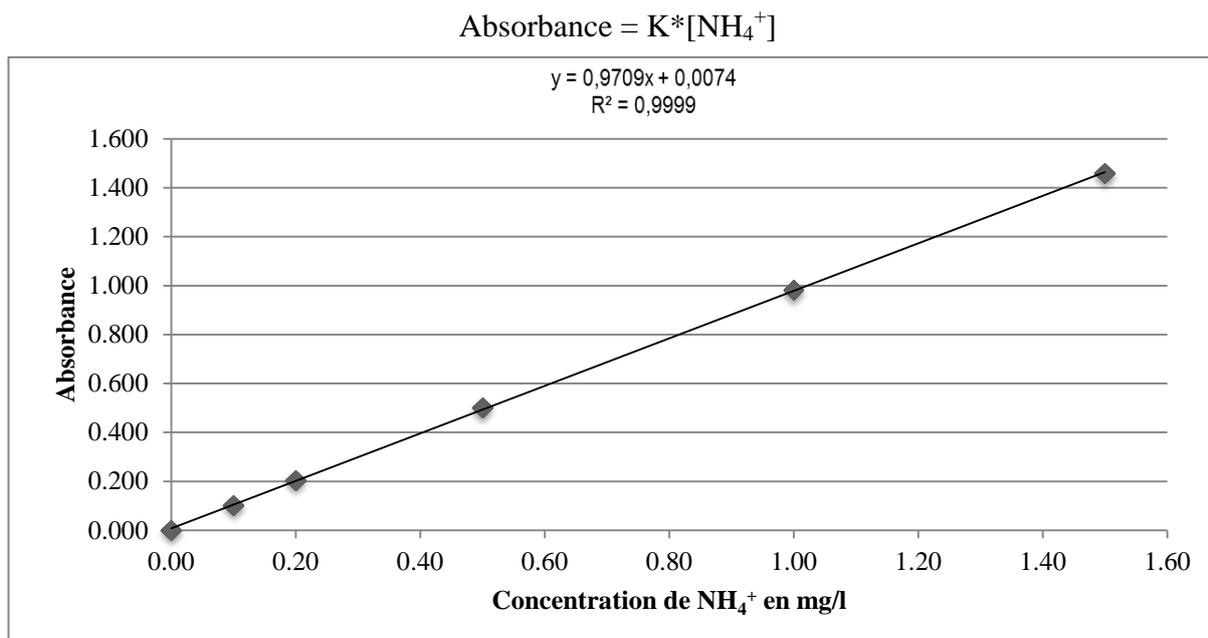


Figure II.I.7 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration en ammoniums (NH₄⁺).

Dosage des échantillons : On traite les échantillons de la même manière que les étalons; on détermine les absorbances et on déduit les concentrations en NH₄⁺. Si la coloration se développe au bout de 5 minutes, diluer l'échantillon. Pour les échantillons non dilués, déterminer la concentration d'ammonium (NH₄⁺) directement sur la courbe d'étalonnage. Pour les échantillons dilués, déterminer la concentration en ammonium (NH₄⁺) d'après l'expression suivante :

$$C = (D * F) / E$$

Avec :

C : concentration en ammoniums (NH₄⁺) de l'échantillon (mg/l).

D : concentration en ammoniums (NH₄⁺) de l'échantillon dilué (mg/l) déterminé à partir de la courbe d'étalonnage.

E : volume de l'échantillon non dilué en ml.

F : volume de l'échantillon dilué en ml.

Les résultats sont exprimés en mg d'ammoniums par litre.

2.3.6. Dosage des nitrites : Méthode à la sulfanilamide

a. Principe : En milieu acide, la diazotation de la sulfanilamide par les nitrites en présence de dichlorure de N (Naphtyl-1) diamine 1.2 éthane donne un complexe rose susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 540 nm.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Réactif de diazotation** (Réactif sulfanilique) : Dissoudre 5 g d'amide de sulfanilamide $C_6H_8N_2O_2S$ dans un mélange de 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré, et de 300 ml d'eau distillée. Diluer à 500 ml avec de l'eau distillée, cette solution est stable pendant 6 mois.
- **Solution de dichlorhydrate de N – (naphtyl-1) diamine 1.2 éthane (NED), ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2CH_3OH, 2HCl$)** : Dissoudre 500 mg de NED dans 500 ml de l'eau distillée conservé à l'abri de la lumière. La solution doit être renouveler tous les mois, ou dès le début de développement d'une coloration brune.
- **Solutions étalons de nitrites :**
 - **Solution mère étalon à 100 mg/l de NO_2^-** : Dissoudre 150 mg de nitrite de sodium (préalablement desséché une heure à l'étuve à 105 °C) dans l'eau distillée. Transférer dans une fiole jaugée de 1000 ml, et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution, conservée au réfrigérateur, est stable pendant un mois.
 - **Solution fille étalon à 10 mg/l de NO_2^-** : Au moment de l'emploi, diluer au 1/100 la solution mère étalon.

c. Procédure de mesure

- **Courbe d'étalonnage** : Introduire dans une série de fioles jaugées de 100 ml les volumes suivants de la solution étalon de $NaNO_2$ à 10 mg/l : 0.2-0.4-1-2-3-4-6-8 et 10 ml, puis compléter à l'eau distillée au trait de jauge et homogénéiser. On obtient aussi des solutions aux concentrations respectives de 0.02-0.04-0.1-0.2-0.4-0.6-0.8 et 1 mg/l en NO_2^- .

Prélever 50 ml de chaque solution étalon dans une série de flacon en verre. Ajouter les solutions suivantes et agiter après chaque ajout.

- 1 ml du réactif sulfanilique.
- 1 ml du réactif NED.

Boucher ensuite les flacons et les garder à l'obscurité pendant au moins 30 minutes et au plus 2 heures; avant l'exécution du dosage, effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540 nm. Ensuite on trace la courbe **Absorbance = f([Concentration])**, c'est une droite dont on détermine la pente K, et on aura donc :

$$\text{Absorbance} = K * [\text{NO}_2^-]$$

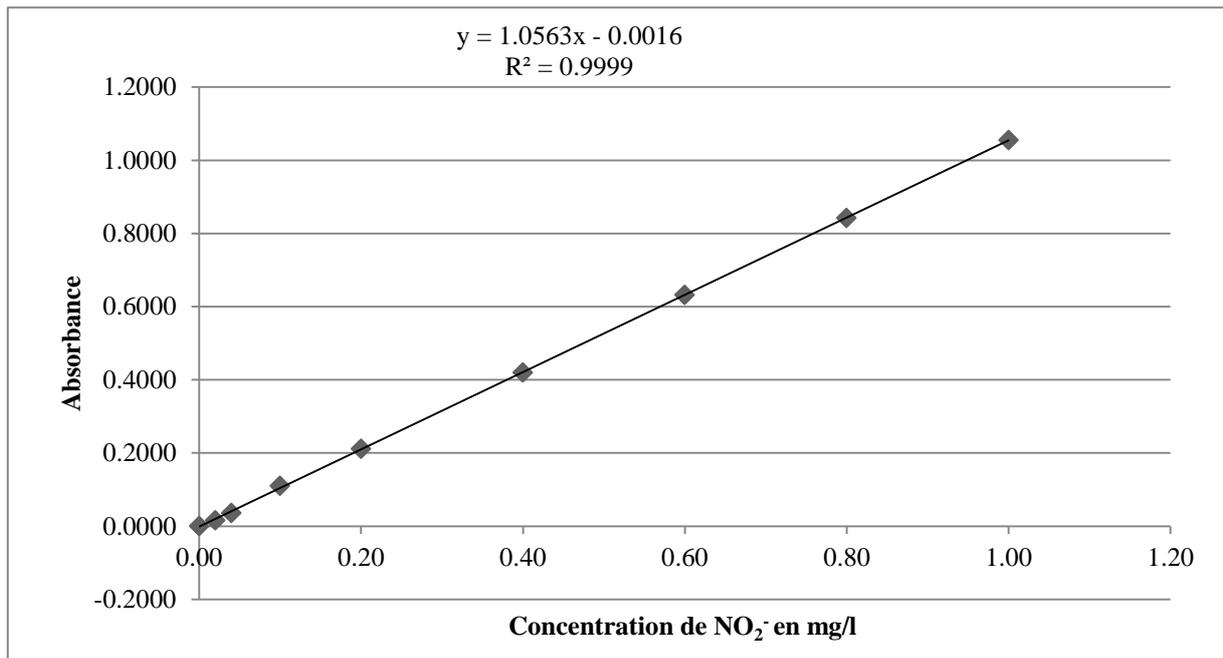


Figure II.I.8 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des nitrites (NO₂⁻).

- **Dosage des échantillons :** On traite les échantillons de la même manière que les étalons; on détermine les absorbances et on déduit les concentrations en NO₂⁻.

Pour les échantillons non dilués, déterminer la concentration des nitrites (NO₂⁻) directement sur la courbe d'étalonnage. Pour les échantillons dilués, déterminer la concentration en nitrites (NO₂⁻) d'après l'expression suivante :

$$C = (D * F) / E$$

Avec :

C : concentration en nitrites (NO₂⁻) de l'échantillon (mg/l).

D : concentration en nitrites (NO₂⁻) de l'échantillon dilué (mg/l) déterminé à partir de la courbe d'étalonnage.

E : volume de l'échantillon non dilué en ml.

F : volume de l'échantillon dilué en ml.

Les résultats sont exprimés en mg de nitrites par litre.

2.3.7. Détermination des nitrates : Méthode à la sulfanilamide après réduction sur colonne de cadmium

a. Principe : Les nitrates sont presque quantitativement réduits en nitrites, par du cadmium (Cd) recouvert d'une couche de cuivre, après traitement au sulfate de cuivre (CuSO_4). Les nitrites produits, forment avec l'acide sulfanilique un composé diazoïque, lequel couplé avec la N-(naphthyl-1) diamine 1,2 éthane donne une coloration rose caractéristique, dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540 nm.

b. Appareil (Colonne en verre) : La colonne de réduction établie au cours de l'analyse des nitrates, est sous forme d'une ampoule à décanter, avec un volume total de 250 ml, dont la partie inférieure (colonne de 20 cm de longueur et de 2 cm de diamètre interne) est remplie avec du cadmium.

c. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Le cadmium de granulométrie 0.5 à 1.5 mm.**
- **Réactif sulfanilique :** Dissoudre 5 g de sulfanilamide $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$, dans un mélange de 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré, et de 300 ml d'eau distillée. Diluer à 500 ml avec de l'eau distillée, cette solution est stable pendant six mois.
- **Solution de dichlorhydrate de N – (naphthyl-1) diamine 1.2 éthane (NED).** ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3\text{OH}$, 2HCl) : Dissoudre 500 mg de NED dans 500 ml de l'eau distillée, conserver à l'abri de la lumière. La solution doit être renouveler tous les mois, ou dès le début de développement d'une coloration brune.
- **Solution tampon :** Dissoudre 100 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), 20 g de tetraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et 1 g d'éthylène diamine tétra acétate de sodium dans l'eau distillée et compléter à 1 litre.
- **Solution tampon diluée :** Prendre 25 ml de la solution tampon et compléter à 1 litre avec de l'eau distillée.
- **Acide chlorhydrique de normalité 6N et 2N :** Introduire lentement 100 ml d'acide chlorhydrique concentré (12N) dans 100 ml d'eau distillée, la solution d'acide ainsi préparée est 6N. Prendre ensuite 100 ml de cette dernière solution, et l'introduire dans 200 ml d'eau distillée pour obtenir une solution à 2N.
- **Solution de sulfate de cuivre (CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ à 2 %) :** Dissoudre 20 g de (CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$) dans 500 ml d'eau distillée et compléter à 1 litre.

- **Solution mère étalon de nitrates** : Sécher du nitrate de potassium (KNO_3) à l'étuve à 105°C pendant 24h, peser exactement 0.7218 g de KNO_3 . Dissoudre dans l'eau distillée et compléter à 1 litre. Préserver la solution avec deux ml de chloroforme. 1 ml de cette solution contient 100 μg de N-NO_2 , soit 442.8 μg de NO_3 . Cette solution est stable pendant 6 mois.
- **Solution fille étalon de nitrates** : Prendre 50 ml de la solution mère et compléter à 500 ml avec l'eau distillée. 1 ml de cette solution contient 10 μg de N-NO_2 Soit 44.28 μg de NO_3 .
- **Solution mère étalon à 100 mg /l de nitrites (NO_2^-)** : Dissoudre 150 mg de nitrite de sodium (préalablement desséché une heure à l'étuve à 105°C) dans l'eau distillée. Transférer dans une fiole jaugée de 1000 ml, et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Préserver la solution avec 2 ml de chloroforme CHCl_3 .
- **Solution fille étalon de nitrites** : Prendre 50 ml de la solution mère et compléter à 500 ml avec de l'eau distillée. 1ml de cette solution contient 10 μg de N-NO_2 soit 32.85 μg de NO_2 .

d. Procédure de mesure

- **Préparation de la colonne de la réduction** :
 - Préparation du cadmium : Laver 60 g de cadmium de granulométrie 0.5 à 1.5 mm avec de l'acide chlorhydrique 2N, puis rincer abondamment avec de l'eau distillée. Mélanger avec 200 ml de solution de sulfate de cuivre à 2 % pendant 5 minutes jusqu'à disparition de la couleur bleue. Laisser décanter et répéter l'opération avec une nouvelle solution de sulfate de cuivre à 2 % jusqu'à apparition d'un précipité colloïdale de coloration brune. Laver ensuite abondamment avec de l'eau distillée au moins 10 fois jusqu'à élimination du précipité du cuivre.
 - Remplissage de la colonne de réduction : Placer un tampon de laine de verre en bas de la colonne, remplir la colonne avec de l'eau distillée. Verser le garnissage (Cd-Cu) par petite portion de façon à avoir une hauteur de 20 cm de (Cd-Cu) dans la colonne. Maintenir toujours le niveau d'eau en dessous du garnissage. Laver la colonne avec 400 ml de la solution tampon diluée.
 - En dehors de la période d'utilisation, garder la colonne remplit avec 50 ml de la solution tampon diluée.

➤ **Traitement des échantillons :**

- **Echantillons turbides :** Ces échantillons doivent être filtrés sur une membrane de 0.45 μm afin d'éliminer les matières en suspension, vérifier que les membranes utilisées ne contiennent pas de nitrates.
- **Ajustement du pH :** ajuster le pH entre 7 et 9 en utilisant un pH mètre et en ajoutant HCl ou NaOH dilué (N/10). Après l'ajout de la solution tampon, le pH de l'échantillon sera de l'ordre de 8.5.
- **Réduction de l'échantillon :** Ajouter à 50 ml de l'échantillon à analyser (ou sa dilution), 1.25 ml de la solution tampon, et mélanger. Percoler l'échantillon à travers la colonne à un débit de 7 à 10 ml/min. Jeter les 25 premiers ml de l'éluât et récupérer le reste dans le flacon original (flacon qui contenait l'échantillon au départ). Il n'est pas nécessaire de rincer la colonne entre deux réductions consécutives. Dès la réduction de l'échantillon et dans tous les cas en moins de 15 min, ajouter 1 ml de réactif sulfanilique à 25 ml de l'échantillon récupéré; laisser réagir au moins 2 min et au plus 8 min ajouter ensuite 1 ml de NED et mélanger immédiatement. Mesurer l'absorbance de l'échantillon entre 30 et 120 min à une longueur d'onde de 540 nm. La référence est constituée d'eau distillée. L'eau distillée traitée comme les étalons sera utilisée comme blanc.

L'efficacité de la réduction du Cd-Cu doit être vérifiée en comparant l'absorbance obtenue après réduction d'un étalon de nitrates à celle d'une solution étalon de nitrites ayant la même concentration. Procéder à la régénération de la colonne chaque fois que l'efficacité de la réduction (ou facteur de rendement) devient inférieure à 75 % ($F < 75\%$). Avec $F = 0.2 / \text{Abs}$.

- **Courbe d'étalonnage :** Utiliser la solution étalon fille pour préparer des étalons ayant des concentrations suivantes : 0.05-0.1-0.2-0.4-0.8 et 1.0 mg/l de KNO_3 , pour cela introduire des volumes de 0.5-1-2-4-8 et 10 ml dans 100 ml d'eau distillée. Effectuer ensuite la réduction de ces étalons dans les mêmes conditions que les échantillons. Tracer la courbe d'étalonnage en portant les absorbances des solutions étalons en fonction des concentrations.

e. Expression des résultats

Ensuite tracer la courbe **Absorbance = f([concentration])**, c'est une droite dont on détermine la pente K, et on aura donc :

$$\text{Absorbance} = K * [\text{NO}_3^-]$$

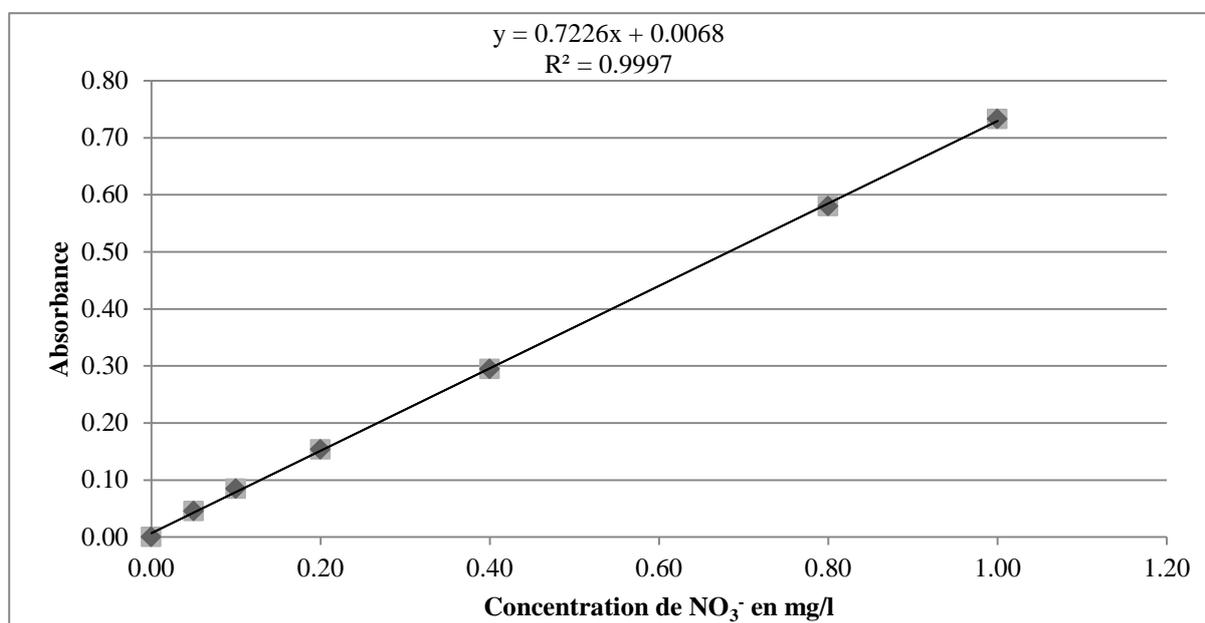


Figure II.I.9 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration des nitrates (NO₃⁻).

2.3.8. Détermination de l'oxydabilité (indice de permanganate) par l'oxydation à chaud en milieu acide par le permanganate de potassium

a. Principe : Oxydation par un excès de permanganate de potassium en milieu acide et à ébullition (10 min), des matières oxydables contenues dans l'échantillon. Réduction du permanganate de potassium par de l'oxalate de sodium et titrage en retour de l'excès d'oxalate de sodium par le permanganate de potassium.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Permanganate de potassium (N/10), solution mère :** Dans une fiole jaugée de 1000 ml, dissoudre 3.20 g de KMnO₄ dans de l'eau distillée et compléter à 1000 ml. Porter la solution à 90-95 °C pendant 2 heures, refroidir et laisser reposer au moins 2 jours. Décanter la solution claire et conserver dans une bouteille en verre brun à l'obscurité. La solution est stable pendant 6 mois.
- **Permanganate de potassium (N/100) :** Prélever 100 ml de la solution mère de permanganate de potassium (N/10), et diluer à 1000 ml dans une fiole jaugée avec l'eau distillée. Cette solution est stable quelques mois (3 mois au maximum) si elle est

conservée à l'obscurité et en flacon brun, néanmoins sa concentration doit être vérifiée par titrage chaque fois qu'elle est utilisée.

➤ **Acide sulfurique concentré.**

➤ **Oxalate de sodium N/10 = 0.05 mol/l** : Sécher l'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) à 120 °C pendant 2 heures. Prélever 6.7 g et dissoudre dans de l'eau distillée. Ramener à un litre dans une fiole jaugée. La solution est stable pendant 6 mois à l'obscurité.

➤ **Oxalate de sodium N/100 = 5 mmol/l** : Introduire 100 ml de la solution d'oxalate de sodium (N/10) dans une fiole jaugée de 1000 ml. Compléter au volume avec de l'eau distillée. Cette solution est stable pendant 2 semaines.

c. Procédure de mesure

- Prélever 100 ml de l'échantillon à analyser dans un ballon rodé de 250 ml ;
- Ajouter 2 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré ;
- Ajouter 10 ml de solution de permanganate de potassium KMnO_4 N/100 ;
- Relier le ballon rodé à un réfrigérant et porter à ébullition pendant exactement 13 min ;
- Après ces 13 min, retirer le ballon du bain-marie et ajouté 10 ml d'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) N/100 ;
- Titrer après décoloration par KMnO_4 N/100 pendant que la solution est encore chaude ;
- Le point équivalent correspond à une couleur rose persistante pendant environ 30 secondes.

Essai témoin

- Ajouter à la solution dosée précédemment 10 ml de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ N/100 ;
- Titrer avec KMnO_4 N/100 jusqu'à apparition d'une couleur rose persistante pendant environ 30 secondes.

d. Expression des résultats

L'indice de permanganate (IP) (exprimé en mg d'oxygène par litre) est donné par l'expression suivante : $\text{IP} = (A+B-C/C) \times 8$

Avec :

A : volume de permanganate de potassium introduit au début.

B : volume de permanganate de potassium ajouté jusqu'au virage au rose.

C : volume de permanganate employé pour titrer le témoin.

2.3.9. Mesure de la dureté totale par titrimétrie, complexométrie avec l'EDTA et noir d'ériochrome

a. Principe : Le calcium et le magnésium présents dans l'eau sont complexés par l'éthylène diamine tétra acétate disodique (l'EDTA). Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncée ou violette, en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur pour la détermination de la dureté totale.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Solution tampon :** Dissoudre 54 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans un peu d'eau, ajouter 350 ml d'ammoniaque concentré, et compléter à un litre avec de l'eau distillée.
- **Indicateur noir d'ériochrome T :** Broyer au mortier de porcelaine 100 g de chlorure de sodium (NaCl) jusqu'à obtention d'une poudre très fine. Ajouter 1 g de noir ériochrome T, broyer jusqu'à obtention d'une poudre fine très homogène.
- **Solution de complexon III 0.02 M (EDTA) :** Dissoudre 7.445 g du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique, dans 1000 ml d'eau distillée. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène et vérifier son titre de temps à autre.

c. Procédure de mesure

- Introduire 100 ml de l'échantillon d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 ml ;
- Ajouter 5 ml de la solution tampon ;
- Ajouter un peu d'indicateur de noir d'ériochrome T ;
- Titrer au moyen de la solution complexométrique d'EDTA (0.02 M) jusqu'au virage du rouge au bleu violet.

d. Expression des résultats

La dureté totale (TH) d'une eau est exprimée en méq/l donné par la formule suivante: $[\text{TH}] \text{ méq/l} = \text{Tombée de la burette} \times 0.4$.

2.3.10. Détermination du titre alcalimétrique complet par titrimétrie

Le Titre alcalimétrique complet (TAC) est une mesure de la teneur de l'eau en carbonates et hydrogénocarbonates (CO_3^{2-} et HCO_3^-). Il est équivalent à l'alcalinité.

Il caractérise le pouvoir tampon de l'eau, c'est-à-dire la capacité de l'eau à conserver une valeur stable de pH lorsque des acides ou des bases sont ajoutés. Il est donc difficile de modifier le pH d'une eau avec un fort pouvoir tampon (la capacité d'influence d'un produit acide ou basique sur le pH de l'eau.).

Ainsi, les alcalinités assurent la protection des métaux contre la corrosion, et donc en conséquence une trop faible alcalinité entraîne la dégradation des installations géothermiques.

a. Procédure de mesure

- Mettre 100 ml de l'échantillon d'eau à analyser dans un erlenmeyer ;
- Ajouter 2 à 3 gouttes de l'indicateur coloré Hélianthine (on obtient une coloration jaune) ;
- Doser à l'aide d'acide chlorhydrique HCl N/10 ;
- Le point d'équivalent correspond à un changement de couleur en orange.

b. Expression des résultats

Le résultat est exprimé en degré français ($^{\circ}\text{F}$), tel que : $[\text{TAC}] = \text{Tb} \cdot 5$. (Tb : Tombé de la burette).

2.3.11. Détermination des chlorures : Dosage volumétrique par la méthode au nitrate mercurique

a. Principe : Les chlorures sont dosés, en milieu acide par le nitrate mercurique en présence d'un indicateur : la diphénylcarbazonne.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Indicateur de pH :** Peser 0.5 g de diphénylcarbazonne puis 0.05 g du bleu de bromophenol, les introduire dans un ballon jaugé de 100 ml en utilisant un entonnoir. Ajouter 80 à 90 ml d'alcool à 95°. Agiter jusqu'à dissolution complète. Laisser la fiole un quart d'heure à la température du laboratoire pour atteindre l'équilibre thermique,

compléter au trait de jauge, mélanger avec soin. La solution est stable au moins six mois.

- **Solution d'acide nitrique environ N/3** : Mesurer 977 ml d'eau distillée dans une éprouvette graduée d'un litre. Ajouter ensuite, peu à peu en agitant, 23 ml d'acide nitrique concentré mesuré à l'éprouvette de 50 ml. La solution ainsi obtenue est de N/3.
- **Solution étalon de chlorure de sodium (NaCl) N/10** : Peser 5.85 g de chlorure de sodium anhydre, l'introduire dans un ballon jaugé de 1000 ml en utilisant un entonnoir, puis ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- **Solution de nitrate mercurique $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ N/10** : Peser 17.13 g du nitrate mercurique, l'introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml, ajouter 50 ml d'eau distillée et 1 ml d'acide nitrique concentré. Agiter jusqu'à dissolution complète du nitrate mercurique. Quand la solution est limpide, ajouter environ 900 ml d'eau distillée. Mélanger avec soin. Contrôler cette solution à l'aide de la solution de chlorure de sodium étalon. Pour cela, introduire successivement dans un erlenmeyer de 250 ml :
 - 10 ml de la solution de chlorure de sodium étalon ;
 - 100 ml d'eau distillée ;
 - 0.5 ml d'indicateur de pH ;
 - 0.5 ml d'acide nitrique N/3.

Titrer au nitrate mercurique jusqu'au virage du jaune au violet. Ajuster la solution au titre convenu si nécessaire. La solution de nitrate mercurique doit être toujours limpide. En cas de trouble dû à une hydrolyse, renouveler la solution.

c. Procédure de mesure

Dans un erlenmeyer de 250 ml introduire successivement :

- 100 ml d'eau à analyser ;
- 0.5 ml d'indicateur de pH ;
- Ajouter de l'acide nitrique (N/3) goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune foncée (pH=3.6), puis ajouter un excès de 3 gouttes d'acide nitrique N/3 ;
- Titrer au nitrate mercurique jusqu'à apparition de la première teinte violette foncée persistante; quelques gouttes avant le virage, la teinte franchement jaune devient orangée, titrer alors lentement en agitant vigoureusement. Soit (n) le nombre de

millilitres de nitrate mercurique N/10 utilisés. Si la concentration en chlorures dépasse 350 mg/l procéder à une dilution.

d. Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 100 ml : $n \times 3.55 \times 10$ donne la teneur en mg de chlorures contenus dans un litre d'eau. Avec n = tombée de la burette.

Donc : $[Cl^-] = \text{Tombée de la burette} \times 35.5 \text{ mg/l}$.

2.3.12. Dosage des sulfates : Méthode néphélométrique avec le sulfate de baryum

a. Principe

L'ion sulfate est précipité dans l'acide chlorhydrique contenant du chlorure de baryum d'une manière telle qu'il se forme des cristaux de sulfate de baryum de taille uniforme. L'absorbance de la suspension de sulfate de baryum est mesurée au néphélomètre ou par transmission au spectrophotomètre. Le minimum de concentration détectable en sulfates est de 1 mg/l.

Les matières en suspension ou une eau colorée interfèrent avec cette méthode. Elles peuvent être ôtées par filtration.

Si la quantité de matières en suspension et la coloration sont faibles par rapport à la concentration en ion sulfate, on corrige l'interférence en faisant un blanc sans mettre le chlorure de baryum.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Réactif à l'acide chlorhydrique :** Mélanger 50 ml de glycérol avec une solution contenant 30 ml d'acide chlorhydrique, 300 ml d'eau distillée, 100 ml d'alcool éthylique à 95 % et 75 g de chlorure de sodium.
- **Chlorure de baryum :** Fins cristaux (20 à 30 mesh) (0.595 à 0.841 mm).
- **Solution standard de sulfates :** Dissoudre 0.1479 g de sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 dans l'eau distillée et compléter à 1000 ml. 1 ml de concentration contient 0.1 mg d'ion SO_4^{2-} .

c. Procédure de mesure

➤ Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution de sulfates de 100 mg/l, on prépare des solutions de 0-10-20-30-40-50-60-70 et 80 mg/l, en prenant respectivement 0-10-20-30-40-50-60-70 et 80 ml de la solution mère, et compléter à 100 ml avec l'eau distillée.

Ajouter exactement 5 ml du réactif à l'acide chlorhydrique, mettre l'agitation. Tout en maintenant l'agitation, ajouter une spatule de chlorure de baryum, mettre simultanément le chronomètre en route. Agiter pendant exactement une minute à vitesse constante.

Remplir immédiatement la cellule du néphélomètre et mesurer la turbidité après 30 secondes.

Tracer la courbe d'étalonnage : Concentration en fonction de la turbidité (**Turbidité = f([Concentration])**), et déterminer la pente k. Il est préférable de faire un blanc pour éliminer la turbidité de l'eau. Pour cela on procède de la même façon que précédemment sans mettre de chlorure de baryum.

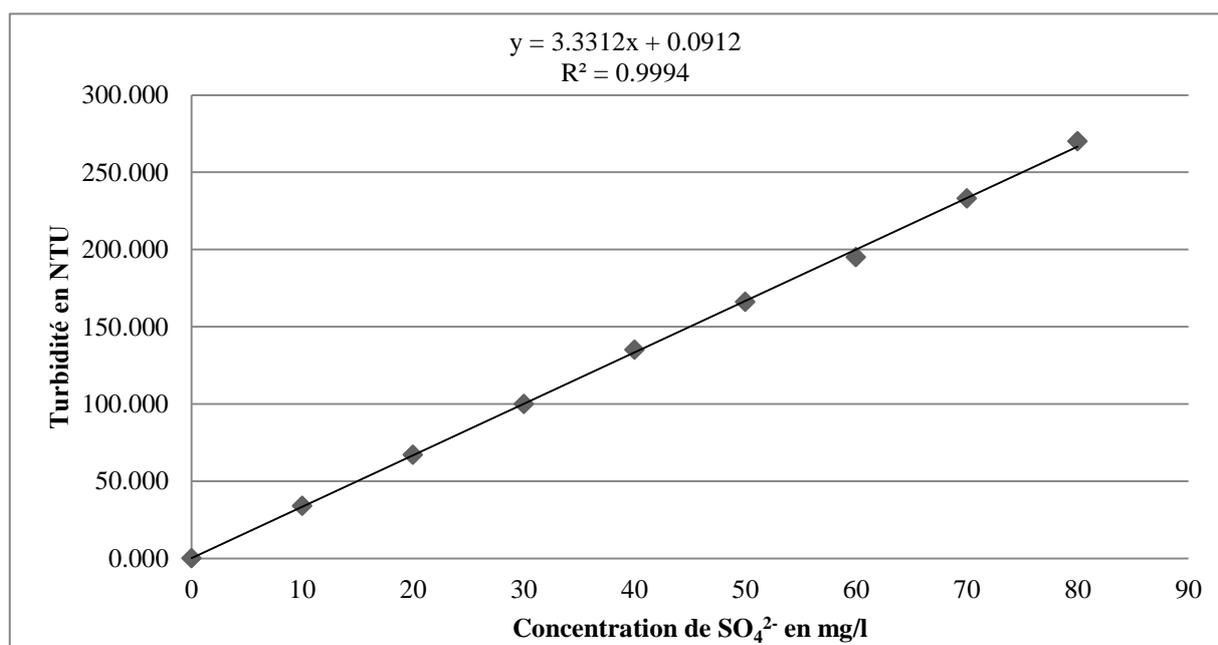


Figure II.I.10 : Courbe d'étalonnage pour la détermination de la teneur en sulfates (SO_4^{2-}).

➤ Dosage des échantillons

- Mettre 100 ml de l'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 ml ;
- Ajouter exactement 5 ml du réactif à l'acide chlorhydrique, mettre l'agitation ;
- Ajouter une spatule (environ 0.5 g) de cristaux de chlorure de baryum, mettre simultanément le chronomètre en route ;
- Agiter pendant exactement 1 min à vitesse constante ;

- Remplir immédiatement la cellule du néphélomètre et mesurer la turbidité 30 secondes après à une longueur de 410 nm.

c. Expression des résultats

La turbidité obtenue donne la concentration en ions SO_4^{2-} dans la solution grâce à une courbe d'étalonnage faite à partir de la solution standard de sulfates.

$$\text{Turbidité} = K * [\text{SO}_4^{2-}]$$

2.3.13. Dosage de l'oxygène dissous : Méthode de WINKLER

a. Principe : L'oxygène dissous réagit avec l'hydroxyde de manganèse (II) formé par l'addition de chlorure de manganèse et l'hydroxyde de sodium. L'oxyde de manganèse (III) formé permet après acidification d'oxyder l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode. L'iode ainsi libéré est dosé à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Solution de chlorure de manganèse $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:** Dissoudre 430 g de chlorure de manganèse dans 1000 ml d'eau distillée (une solution de sulfate de manganèse MnSO_4 à 364 g convient également).
- **Réactif alcalin à l'iodure de potassium :** Dissoudre 15 g d'iodure de potassium KI et 35 g d'hydroxyde de sodium NaOH dans 100 ml d'eau distillée.
- **Acide chlorhydrique HCl concentré.**
- **Thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à N/50 :** Diluer au 1/5 une solution de thiosulfate de sodium N/10 préparé soit à partir d'ampoules de solutions étalons soit

par dissolution de 24.8 g de thiosulfate de sodium dans 1000 ml d'eau distillée. Ajouter 5 ml de chloroforme pour conserver la solution.

➤ **Acide sulfurique H₂SO₄ concentré.**

c. Procédure de mesure

- Remplir avec de l'eau à analyser un flacon de 250 ml sans introduire de bulles d'air ;
- Ajouter 1 ml de chlorure manganéux (pipette au fond) ou 1 ml de sulfate manganèse ;
- Ajouter 1 ml d'iodure alcalin (pipette au fond) ;
- Boucher immédiatement et agiter énergiquement par retournement ;
- Laisser décanter quelques minutes ;
- Ouvrir avec précaution et introduire 5 ml de HCl concentré (pipette au fond) ou 5 ml de H₂SO₄ concentré si vous avez utilisé le sulfate de manganèse pour la fixation de l'oxygène ;
- Renfermer le flacon et agiter jusqu'à homogénéité ;
- Prendre une prise d'essai de 100 ml à partir du flacon et la transvaser dans un erlenmeyer de 250 ml ;
- Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium N/50 jusqu'à décoloration.

d. Expression des résultats

La teneur en oxygène dissous dans l'eau en mg/l est donnée par l'expression suivante :

$$[\text{OD}] \text{ (mg/l)} = \text{Tombée de la burette} \times 1.6.$$

2.3.14. Métaux lourds

Les métaux lourds quantifiés dans les eaux de la rivière Oum Er Rbia durant les deux périodes d'échantillonnage sont les suivants : Le Fer (Fe), le Zinc (Zn), le Cuivre (Cu), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd), le Nickel (Ni) et le Chrome (Cr). Ils sont mesurés par la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) utilisant un appareil Perkin Elmer optima 8000.

3. Calcul de l'indice de qualité de l'eau (WQI)

L'indice de qualité de l'eau (WQI) est une méthode simple utilisée comme partie de l'analyse de la qualité générale de l'eau à l'aide d'un groupe de paramètres réduisant les grandes quantités d'informations à un seul nombre, généralement sans dimension, d'une manière simple et reproductible [15].

Cette méthode a été initialement proposée par Horton (1965) et Brown et al., (1970). Pour calculer cet indice, Horton (1965) a proposé la première formule qui tient compte de tous les paramètres nécessaires à la détermination de la qualité des eaux de surface et qui reflète l'influence composite de différents paramètres importants pour l'évaluation et la gestion de la qualité de l'eau [16, 17].

L'indice de qualité de l'eau est considéré comme un paramètre qui définit l'effet composite attribué à divers paramètres de qualité des eaux [18]. Les calculs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) utilisés dans cette étude ont été proposés par Ramakrishnaiah et al, 2009 [19]. Pour calculer l'WQI, 19 paramètres physico-chimiques ont été mesurés et chaque paramètre a un coefficient de pondération ou poids (w_i) défini en fonction de son importance relative sur la qualité globale de l'eau (de 1 à 5). La pondération (poids) de 5 est attribuée aux paramètres qui ont une influence plus significative sur la qualité de l'eau, et la pondération de 1 à ceux qui ont une influence moindre. En fait, le poids élevé de 5 a été attribué à des variables qui ont une influence critique sur l'état de santé et dont l'existence au-dessus des limites de concentration critique pourrait limiter l'utilisation de la source à des fins domestiques et de consommation [20, 21].

Les poids relatifs (W_i) des différents paramètres ont été calculés à l'aide de la formule suivante (Equation II.I.1):

$$W_i = w_i / \sum_{i=1}^n (w_i) \quad \text{(II.I.1)}$$

Où : W_i = poids relatif, w_i = poids attribué à chaque paramètre et n = nombre de paramètres pris en compte pour le calcul de l'indice de qualité de l'eau (WQI).

Après, l'étape suivante, nous avons mesuré l'échelle d'évaluation de la qualité (q_i) pour chaque paramètre en divisant sa concentration dans chaque échantillon d'eau (C_i) par ses valeurs limites (S_i) données par l'OMS (2011) [22], et le résultat est multiplié par 100 :

$$qi = \frac{Ci}{Si} \times 100 \quad (\text{II.I.2})$$

Les sous-indices (SI) suivants ont été calculés pour déterminer l'WQI.

$$SI_i = Wi \times qi \quad (\text{II.I.3})$$

$$WQI = \sum_{i=1}^n (SI_i) \quad (\text{II.I.4})$$

Où : SI_i est le sous-indice du i -ème paramètre ; qi est l'échelle d'évaluation de la qualité de chaque paramètre en se basant sur la valeur de concentration du i -ème paramètre [19]. Les valeurs déterminées de l'WQI sont classées en cinq catégories [18, 20] comme suit (Tableau II.I.5) :

Tableau II.I.5 : Catégories de l'indice de qualité de l'eau (WQI).

| Gamme (intervalle) de l'WQI | Qualité de l'eau |
|-----------------------------|---|
| <50 | Eau d'excellente qualité |
| 50-100 | Eau de bonne qualité |
| 100-200 | Eau de mauvaise qualité |
| 200-300 | Eau de très mauvaise qualité |
| >300 | Eau qui ne convient pas à la consommation |

III. Résultats et discussions

1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia

Les paramètres physico-chimiques étudiés au niveau de la rivière Oum Er Rbia pendant la saison sèche et la saison humide sont représentés dans le tableau II.I.6.

Tableau II.1.6 : Analyses des paramètres physico-chimiques des eaux au niveau de la rivière Oum Er Rbia en saison sèche et humide.

| | Saison sèche | | | | Saison humide | | | | NM (VMA) |
|--------------------|--------------|-------|---------|------------|---------------|--------|---------|------------|------------|
| | Min | Max | Moyenne | Ecart-type | Min | Max | Moyenne | Ecart-type | |
| pH | 7.56 | 8.59 | 8.17 | 0.28 | 7.42 | 8.53 | 8.28 | 0.35 | 6.5-8.5 |
| T eau (°C) | 15.0 | 24.5 | 22.27 | 3.04 | 10.5 | 15.1 | 13.17 | 1.42 | Acceptable |
| CE (µS/cm) | 898 | 2260 | 1960.62 | 466.99 | 904 | 2220 | 1690.87 | 443.07 | 2700 |
| Turbidité (NTU) | 0.43 | 46.90 | 20.91 | 17.17 | 1.24 | 182 | 113.79 | 69.09 | 5 |
| TAC (°F) | 19.5 | 30.05 | 23.07 | 3.80 | 16 | 28 | 20 | 4.02 | ----- |
| TH (°F) | 26.4 | 32.4 | 28.98 | 1.93 | 20.18 | 29 | 24 | 3.44 | ----- |
| OD (mg/l) | 4.62 | 7.36 | 6.19 | 1.08 | 6.47 | 8.74 | 7.94 | 0.81 | 5-8 |
| Chlorures (mg/l) | 163.3 | 724.9 | 463.38 | 194.12 | 134.9 | 611.05 | 394.55 | 192.68 | 750 |
| Nitrites (mg/l) | 0.004 | 2.09 | 0.63 | 0.89 | 0.004 | 0.85 | 0.25 | 0.35 | 0.5 |
| Nitrates (mg/l) | 4.22 | 11.5 | 8.89 | 2.22 | 5.18 | 13.64 | 11.04 | 2.60 | 50 |
| Ammonium (mg/l) | 0.03 | 0.97 | 0.38 | 0.39 | 0.011 | 0.303 | 0.08 | 0.09 | 0.5 |
| Sulfates (mg/l) | 45 | 86.7 | 71.21 | 12.75 | 42.66 | 70.2 | 59.20 | 9.84 | 400 |
| Oxidabilité (mg/l) | 0.84 | 3.61 | 2.39 | 0.84 | 0.96 | 3.03 | 1.99 | 0.64 | 5 |
| Fe (mg/l) | 0.06 | 0.80 | 0.25 | 0.27 | 0.04 | 0.24 | 0.10 | 0.07 | 0.3 |
| Cu (mg/l) | 0.07 | 0.54 | 0.19 | 0.15 | 0.04 | 0.28 | 0.10 | 0.08 | 2 |
| Cd (mg/l) | 0.12 | 0.38 | 0.16 | 0.09 | 0.09 | 0.14 | 0.11 | 0.02 | 0.003 |
| Pb (mg/l) | 0.09 | 0.31 | 0.14 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.08 | 0.01 | 0.01 |
| Ni (mg/l) | 0.14 | 0.3 | 0.17 | 0.05 | 0.11 | 0.17 | 0.13 | 0.02 | 0.02 |
| Zn (mg/l) | 0.24 | 0.45 | 0.28 | 0.07 | 0.21 | 0.27 | 0.22 | 0.02 | 3 |
| Cr (mg/l) | 0.06 | 0.29 | 0.01 | 0.07 | 0.03 | 0.17 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |

1.1. Mesure de la température

La température est un paramètre physicochimique important, pour ses effets sur certaines réactions biologiques et chimiques, se produisant dans l'eau et les organismes aquatiques [23]. Elle conditionne la vie des organismes animaux et végétaux aquatiques.

Les valeurs relevées de la température de l'eau le long de la rivière Oum Er Rbia, varient entre 10.5 °C et 15.1 °C en période humide, et entre 15 °C et 24.5 °C en période sèche (Figure II.I.11). Les valeurs minimales de température ont été observées au niveau des stations S1 et S3, les valeurs maximales ont été marquées au niveau des trois stations S2, S6 et S8. Les principales raisons de cette différence dans les valeurs de température peuvent être, la grande différence d'altitude entre les sites le long de la rivière Oum Er Rbia, les caractéristiques géographiques de chaque station, la période d'échantillonnage et aussi les rejets des eaux usées en période sèche au niveau des stations S2, S6 et S8.

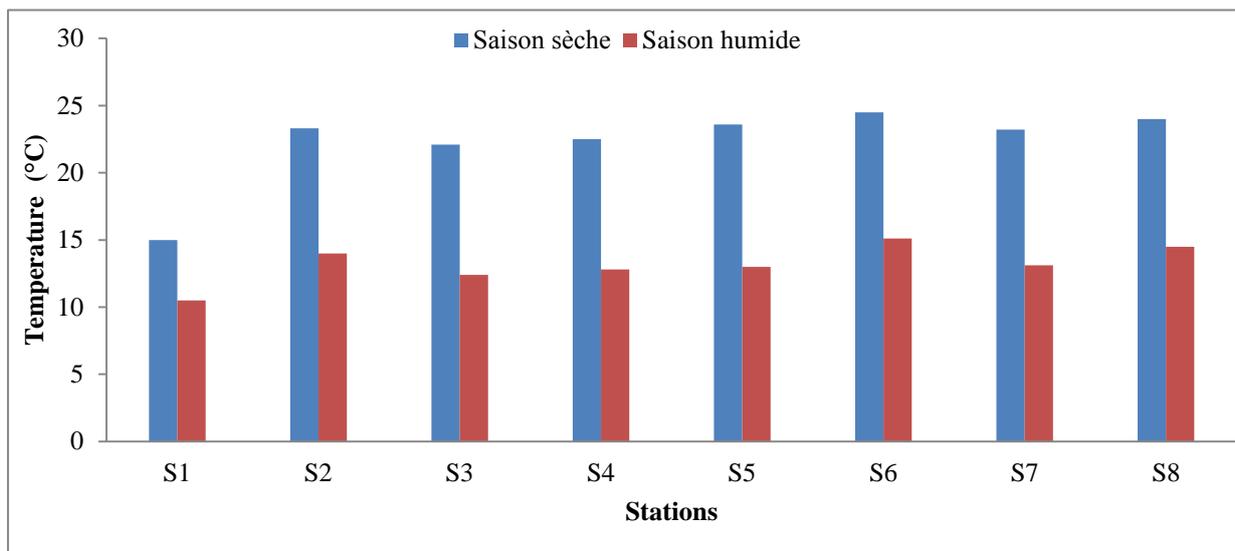


Figure II.I.11 : Variation spatio-temporelle de la température en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.2. Mesure du pH

Le pH d'une eau indique sa nature acide ou basique, c'est un indice important dans l'utilisation de l'eau pour la boisson et l'irrigation. Il a des effets importants sur la qualité de l'eau, affectant l'alcalinité, la dureté de l'eau et la solubilité des métaux [24]. Les normes européennes et marocaines fixent les valeurs acceptables du pH entre 6.5 et 8.5 [25].

Les résultats du pH des eaux de la rivière Oum Er Rbia, fluctuent entre 7.56 et 8.59 pendant la période sèche, et entre 7.42 et 8.53 pendant la saison humide (Figure II.I.12). Les valeurs indiquent que les échantillons d'eau de cette rivière ont des propriétés alcalines. Habituellement, les valeurs de pH élevées se retrouvent dans les zones ayant un contact avec des roches carbonatées.

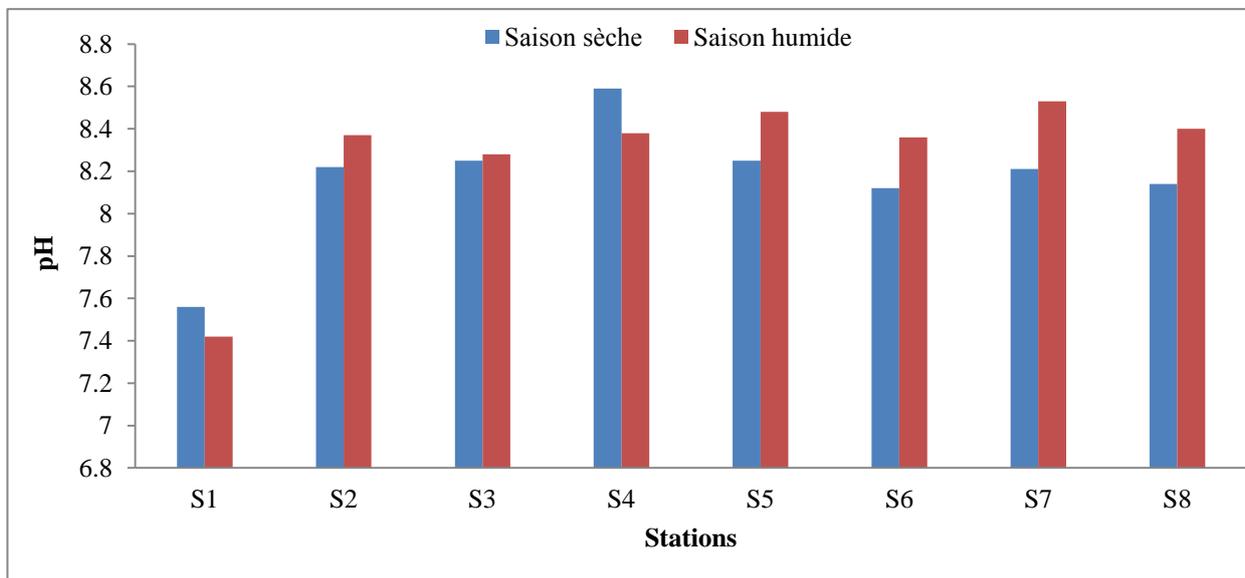


Figure II.I.12 : Variation spatio-temporelle du pH en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.3. Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) de l'eau, est un paramètre essentiel pour évaluer la teneur totale en sels solubles dans l'eau. De plus, les contaminants peuvent causer des valeurs de CE élevées dans les eaux de surface. Ce paramètre représente une donnée qui permet d'évaluer de façon approximative, la minéralisation globale du milieu aquatique [26].

Les valeurs enregistrées de la conductivité électrique des eaux de cette rivière, oscillent entre 904 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 2220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en période humide et entre 898 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 2260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en période sèche (Figure II.I.13). Les valeurs maximales de la CE, ont été mesurées aux sites S2, S3, S4, S5, S6, S7 et S8, ce qui semble dépendre de l'augmentation des teneurs en ions liées à l'origine de l'eau dans la rivière Oum Er Rbia et des eaux usées des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh. Cependant, pendant la période pluvieuse, la conductivité électrique est inférieure à celle observée pendant la période sèche, ce qui peut être lié à la dilution de la teneur en sels résultant de l'augmentation du volume d'eau dans la rivière durant la période hivernale. Pour les deux périodes d'étude, la conductivité électrique a enregistré des valeurs qui n'ont pas dépassé les normes marocaines fixées à 2700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [14].

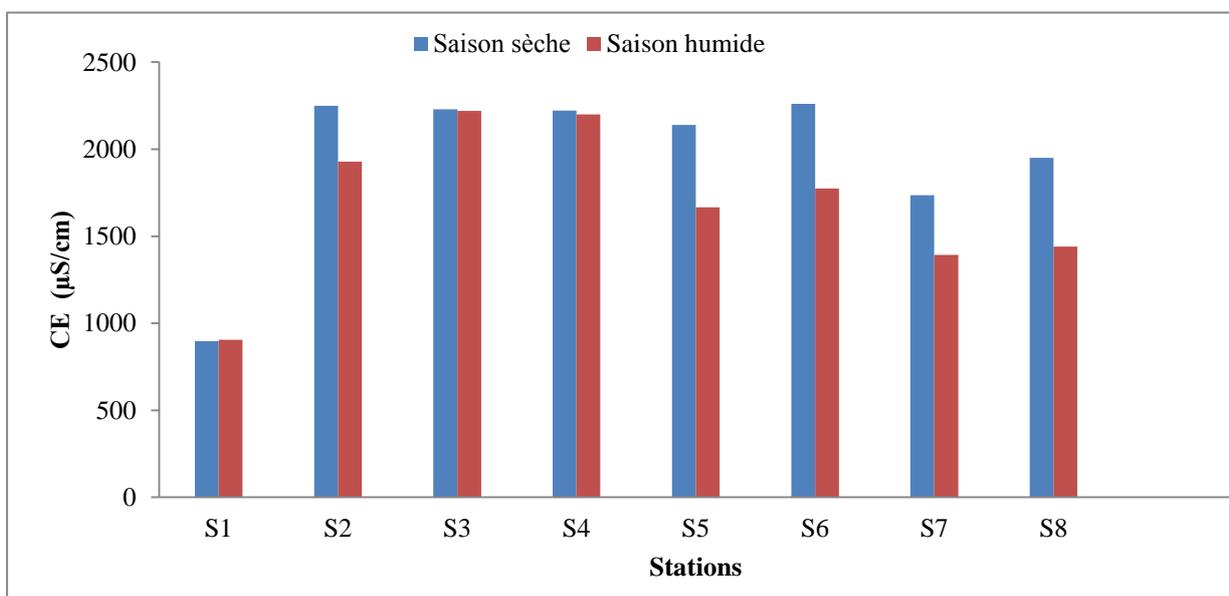


Figure II.I.13 : Variation spatio-temporelle de la conductivité électrique en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.4. Mesure des chlorures

La teneur en chlorures de l'eau est extrêmement variée et principalement liée à la nature des terres traversées. Dans les eaux naturelles cette teneur est susceptible de subir des

variations dans les zones arides dues au lessivage superficiel en cas de fortes précipitations, et ce dans les zones urbaines et industrielles par pollution liée aux eaux usées [27].

Les teneurs en chlorures observées au niveau des eaux de la rivière Oum Er Rbia, varient de 163.3 mg/l à 724.9 mg/l pendant la période sèche, et de 134.9 mg/l à 611.05 mg/l pendant la période humide (Figure II.I.14). Sur les sites S1 et S7, des valeurs minimales en chlorures sont mesurées. Les teneurs en chlorures des échantillons d'eau au niveau de toutes les stations d'échantillonnage se situent dans les normes marocaines (<750 mg/l) [14].

Les concentrations élevées d'ions Cl^- dans l'eau, peuvent résulter de la contamination par les eaux usées municipales, et du lessivage des résidus salins dans le sol et/ou peuvent être liées à l'activité anthropique, en particulier pendant la période sèche au niveau des stations S2, S6 et S8 où les eaux usées urbaines des villes avoisinantes (Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh) se jettent directement dans la rivière sans traitement, et lorsque l'effet de dilution est absent. Ainsi, la rivière Oum Er Rbia, le fleuve le plus important du Maroc, transporte l'eau salée sur une grande longueur et pendant plusieurs mois par an. La principale cause des valeurs élevées des chlorures, est l'apport d'un certain nombre de sources salines sur la partie gauche de la rivière, s'ajoutent les apports de l'Oued Serou, affluent principal de la rivière Oum Er Rbia qui draine un bassin versant dominé par les affleurements des terres du Trias [28].

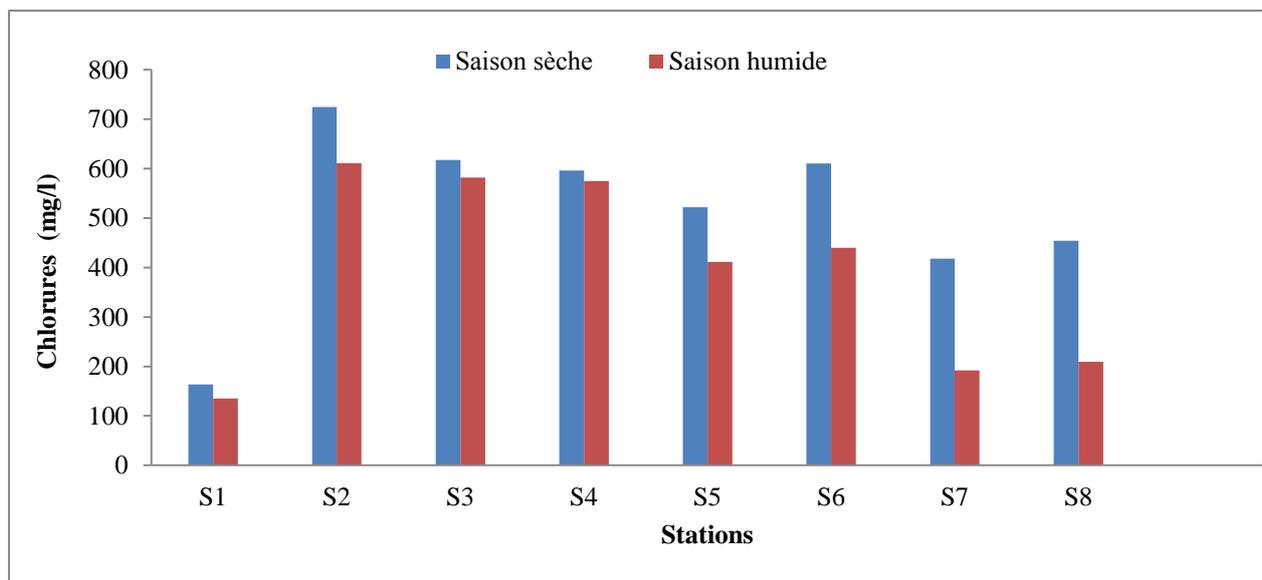


Figure II.I.14 : Variation spatio-temporelle des chlorures en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.5. Mesure de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous (OD) est un indice de qualité d'une telle eau. La teneur en oxygène dissous est plus faible à basse altitude qu'à haute altitude. L'OD est donc l'un des facteurs de décomposition de la matière organique dans l'eau et du degré d'eutrophisation, c'est-à-dire plus les matières organiques polluent le plan d'eau, plus la quantité d'oxygène consommée pour décomposer ces matières est importante, de sorte que la teneur en oxygène dissous dans l'eau diminue si faible [29]. Il est inversement proportionnel à la température de l'eau.

Les valeurs mesurées d'oxygène dissous (OD) des échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia, s'échelonnent entre 4.62 mg/l et 7.36 mg/l en période sèche, et entre 6.47 mg/l et 8.74 mg/l en période humide (Figure II.I.15). Les teneurs en OD des échantillons d'eau, se situent dans les normes marocaines ($5 \leq O_2 \leq 8$) [14] et l'OMS (2011) [22] pour l'eau potable dans toutes les stations sauf S2 et S6 en saison sèche. Des valeurs élevées ont été relevées au niveau des sites S1, S3 et S7 pendant la saison des pluies, alors que de faibles valeurs d'oxygène dissous ont été marquées aux stations (S2, S6 et S8) pendant la saison sèche. Les faibles niveaux en teneurs d'oxygène dissous observées pendant la période sèche, aux stations S2, S6 et S8 sont dus à la charge organique des rejets urbains, provenant des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh sans aucun traitement. L'oxygène dissous est réduit par l'activité des bactéries, en décomposant la matière organique présente. En outre, la réduction du taux d'oxygène dissous dans les échantillons d'eau de rivière pendant la période sèche, peut être due à l'activité de nitrification dans le cours d'eau.

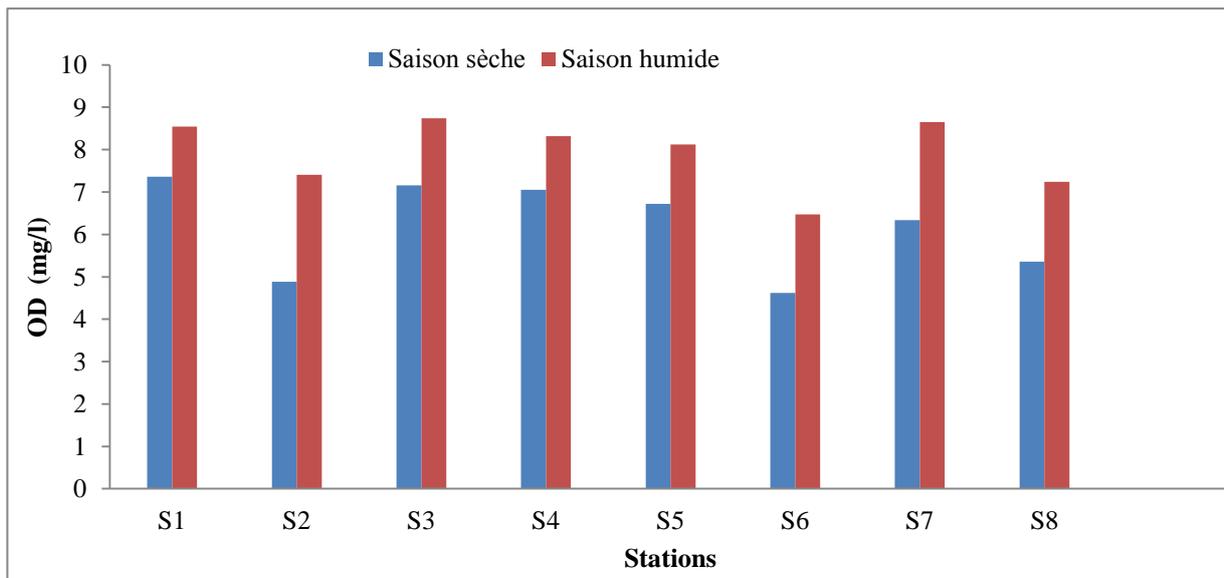


Figure II.I.15 : Variation spatio-temporelle de l'oxygène dissous en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.6. Mesure des nitrates

Les nitrates proviennent généralement de la décomposition de la matière organique, par oxydation bactérienne des nitrites, et constituent ainsi l'ultime produit de la nitrification [26]. De ce fait, les nitrates représentent également la forme azotée la plus abondante dans les cours d'eau, et dans les nappes d'eau souterraines.

Les concentrations en mg/l de NO_3^- mesurées dans les échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia, varient entre 4.22 mg/l et 11.5 mg/l en saison sèche, et entre 5.18 mg/l et 13.64 mg/l en saison humide (Figure II.I.16). Les valeurs élevées sont mesurées pendant la période humide et sèche aux stations S3, S5 et S7. La teneur en NO_3^- des échantillons d'eau, est conforme aux normes marocaines [14] et l'OMS (2011) [22]. La valeur maximale des nitrates dans l'eau de boisson selon les recommandations de l'OMS (2011) et la norme marocaines est de 50 mg/l. Les valeurs élevées en concentration des NO_3^- enregistrées pour les échantillons d'eau prélevés dans la rivière, peuvent être le résultat de la contamination de l'eau par les déchets animaux, et du lessivage des sols agricoles pendant la période humide.

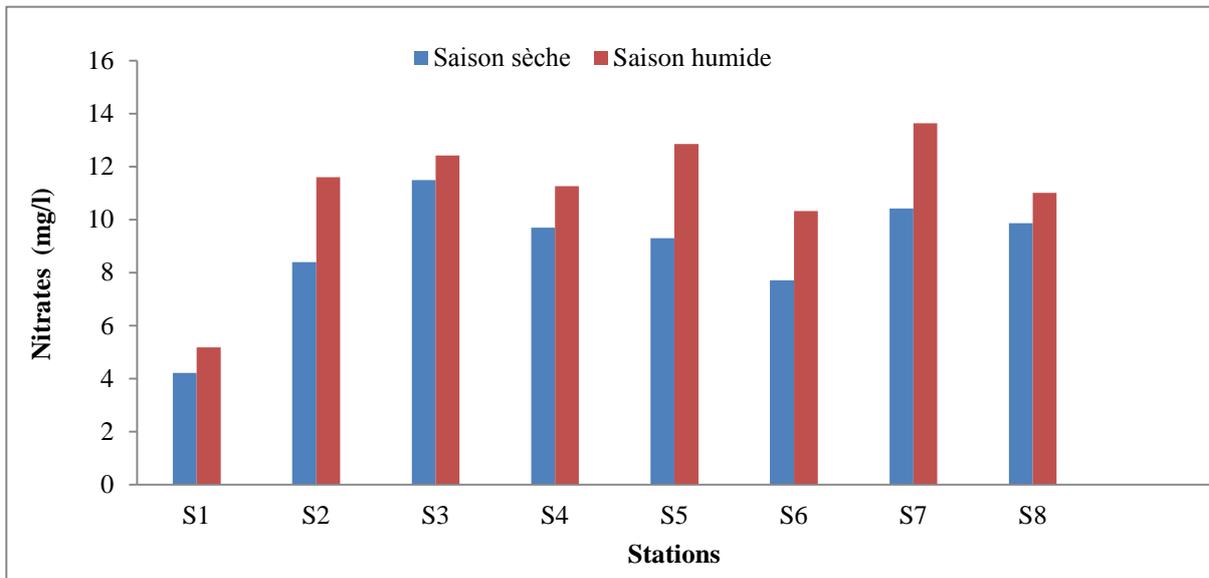


Figure II.I.16 : Variation spatio-temporelle des nitrates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.7. Mesure de l'ammonium

L'ion ammonium (NH_4^+), est la principale espèce polluant azotée dans l'hydrosphère. L'ion ammonium rejeté avec les effluents industriels, municipaux ou par lessivage des sols agricoles, est un paramètre responsable d'effets nocifs tels que l'eutrophisation des lacs et des rivières, la diminution de l'oxygène dissous et la toxicité pour la vie aquatique [30].

Les valeurs d'ammonium (NH_4^+) des échantillons d'eau, varient de 0.028 mg/l à 0.973 mg/l pendant la période sèche, et de 0.011 mg/l à 0.303 mg/l pendant la période humide (Figure II.I.17). Les concentrations de NH_4^+ mesurées sur les sites S6 et S8, dépassent la limite admissible par la norme marocaine pour l'eau potable (0.5 mg/l) pendant la période sèche lorsque l'effet de dilution est absent. Des valeurs élevées ont été enregistrées aux stations (S2, S6 et S8) pendant la période sèche. Ces niveaux relativement élevés dans les stations S2, S6 et S8 pendant la période sèche, reflètent le processus de dégradation incomplète de la matière organique des eaux usées urbaines des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh, qui sont rejetées directement dans la rivière. Ces villes constituent les sources ponctuelles de pollution pour cette rivière.

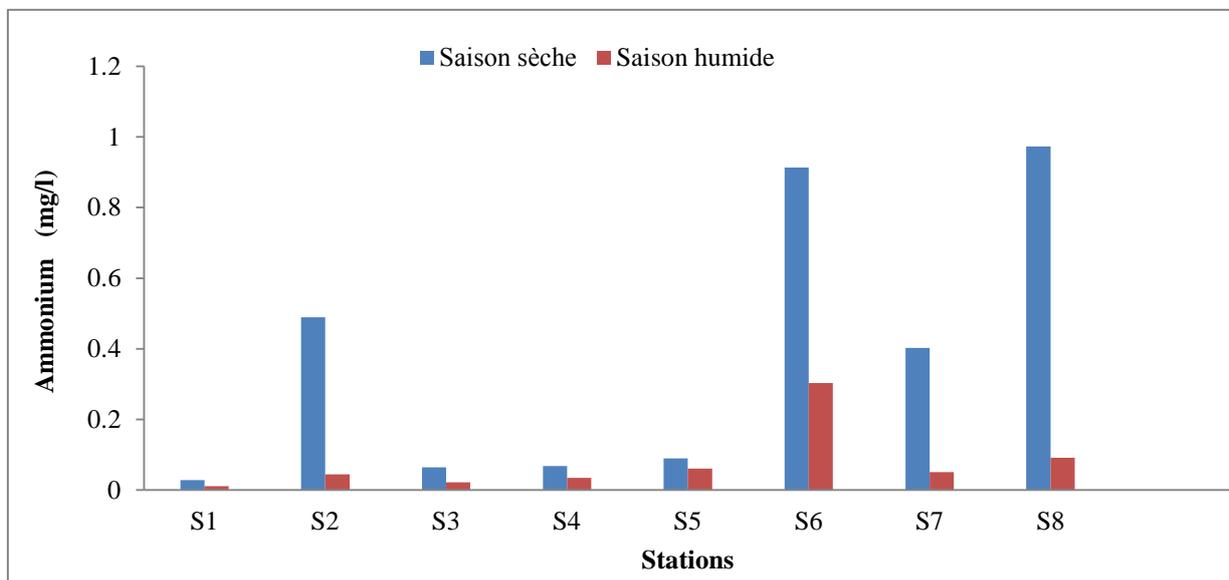


Figure II.I.17 : Variation spatio-temporelle de l'ammonium en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.8. Mesure des nitrites

Les nitrites sont des substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. La réduction des nitrates par les voies de passage de l'ammonium et/ou la nitrification, la dénitrification dans l'eau produit un composé intermédiaire qui est le nitrite [31].

Les teneurs enregistrées en nitrites (NO_2^-) au niveau des eaux de la rivière Oum Er Rbia, sont comprises entre 0.004 mg/l et 2.09 mg/l pendant la période sèche, et entre 0.004 mg/l et 0.846 mg/l pendant la période humide (Figure II.I.18). Les valeurs élevées ont été obtenues au niveau des stations S2, S6 et S8 pendant la période sèche et pendant la période humide. Ceci est lié à la quantité relativement élevée, de déchets des eaux usées urbaines rejetées dans la rivière par les villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh. Les nitrites présents dans les cours d'eau, proviennent des déchets domestiques et industriels. Les teneurs en NO_2^- des échantillons d'eau dépassent la limite admissible par la norme marocaine pour l'eau potable (0.5 mg/l), aux sites S2, S6 et S8 pendant les deux saisons (sèche et humide) sauf S8 en saison humide. Il y a eu une augmentation des teneurs en nitrites de ces eaux après les sources de pollution, par les eaux usées (S2, S6 et S8), surtout pendant la période sèche où l'effet de dilution est absent.

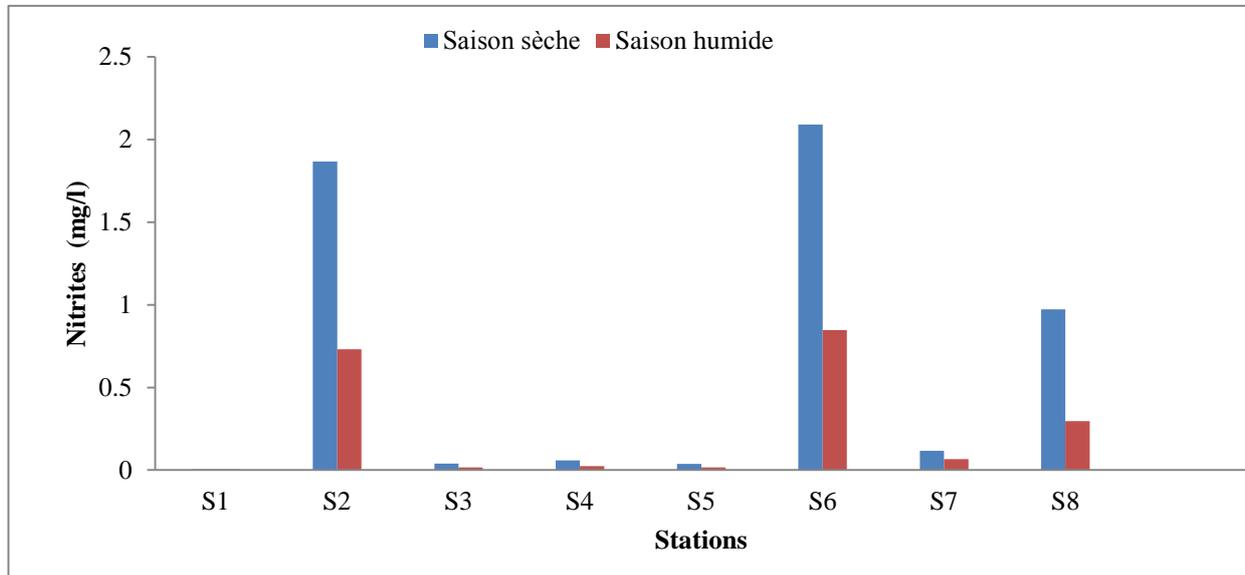


Figure II.I.18 : Variation spatio-temporelle des nitrates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.9. Mesure de la turbidité

La turbidité est dérivée de matières en suspension telles que la boue, le sable, les matières organiques et inorganiques, le plancton et autres organismes microscopiques.

L'augmentation de la turbidité de l'eau entraîne une interférence de la pénétration de la lumière. Cela endommagera la vie aquatique, et détériorera la qualité de l'eau de surface. Pendant la saison pluvieuse, l'érosion importante du sol et les solides en suspension provenant des eaux usées augmentent le niveau de turbidité, ce qui entraîne un effet sur la rivière et la vie aquatique [32].

Les valeurs de turbidité des échantillons d'eau, se situent entre 0.43 NTU et 46.9 NTU en période sèche, et entre 1.24 NTU et 182 NTU en saison humide (Figure II.I.19). La limite admissible de turbidité est de 5 NTU selon les normes marocaines [14] et l'OMS (2011) [22]. Les résultats obtenus, montrent que les valeurs de turbidité sont supérieures aux valeurs limites au niveau de tous les sites en deux périodes, sauf S1 en saison humide et sèche et S3 en saison sèche. Des valeurs élevées ont été mesurées dans les stations S2, S6 et S8 en période sèche et humide. En saison sèche, les valeurs élevées de turbidité observées en S2, S6 et S8 sont dues aux rejets d'eaux usées des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh dans la rivière sans aucun traitement. Pour la saison caractérisée par la pluie, les valeurs élevées (87 à 182 NTU) sont enregistrées aux stations S2, S4, S5, S6, S7 et S8. Ces valeurs élevées peuvent être le résultat d'une manifestation hydrologique (inondation), qui peut être attribuée à une érosion intense du bassin versant, causée par des tempêtes de pluie qui provoquent une augmentation de la turbidité.

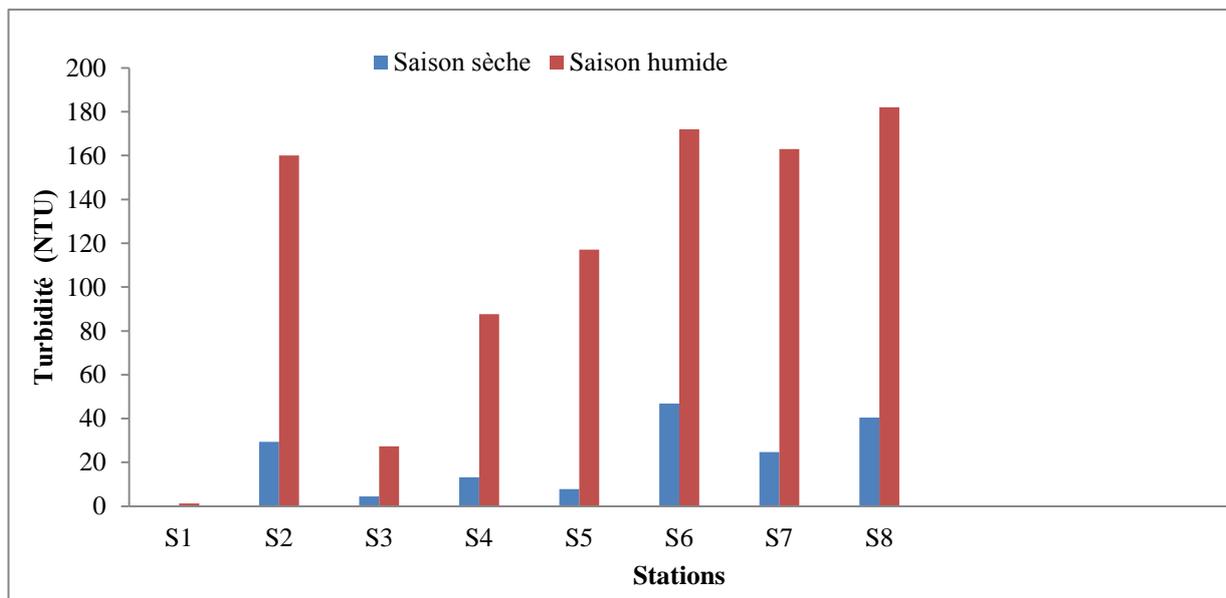


Figure II.I.19 : Variation spatio-temporelle de la turbidité en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.10. Mesure des sulfates

Les sulfates dissous SO_4^{2-} sont une composante omniprésente dans les eaux de surface et souterraines, mais des charges élevées de SO_4^{2-} dans les eaux peuvent dégrader la qualité de l'eau potable et entraîner l'acidification et la salinisation des ressources en eau [33].

Les concentrations des sulfates (SO_4^{2-}), oscillent entre 45 mg/l et 86.7 mg/l et entre 42.66 et 70.2 mg/l pendant la période sèche et la période humide respectivement (Figure II.I.20). Les concentrations de sulfates mesurées au niveau de toutes les stations, se situent dans les limites autorisées par les normes marocaines (400 mg/l) (19) [14] et l'OMS (2011) (250 mg/l) [22] pour l'eau potable. La valeur minimale a été obtenue sur le site S1 en deux périodes, et les valeurs élevées ont été observées dans toutes les stations. Les teneurs en sulfates obtenues, peuvent provenir de la décomposition des substances organiques du sol, du sulfate lessivable des engrais et d'autres impacts humains, comme les sels sulfuriques des eaux usées domestiques [21, 34].

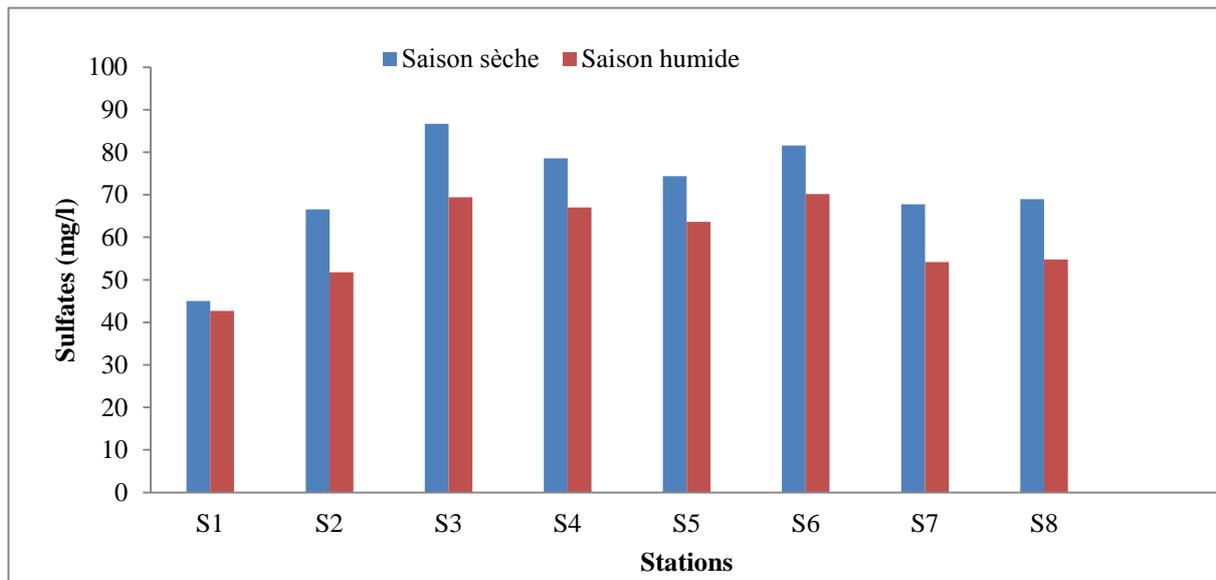


Figure II.I.20 : Variation spatio-temporelle des sulfates en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.11. Mesure de l'oxydabilité au permanganate

L'indice de permanganate (IP), est un paramètre qui peut être utilisée pour estimer la concentration de matière organique présente dans les eaux de surface, et les eaux potables. C'est donc un paramètre important pour caractériser la pollution globale de l'eau par les composés organiques [35].

Les valeurs mesurées d'oxydabilité des échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia, varient de 0.84 mg/l à 3.61 mg/l en période sèche, et de 0.96 mg/l à 3.03 mg/l en période humide (Figure II.I.21). Des valeurs élevées d'oxydabilité ont été mesurées au niveau des sites (S2, S4 et S6) en deux saisons, ceci peut être attribué aux eaux usées non traitées des villes voisines. Une faible oxydabilité a été déterminée à la station S1 pendant la saison sèche, et pendant la saison humide. Les concentrations d'oxydabilité mesurées sur tous les sites, se situent dans les limites autorisées par la norme marocaine pour l'eau potable. Pour les deux saisons d'étude, et au niveau de toutes les stations, l'oxydabilité a enregistré des teneurs qui n'ont pas dépassé les normes marocaines fixées à 5 mg /l [14].

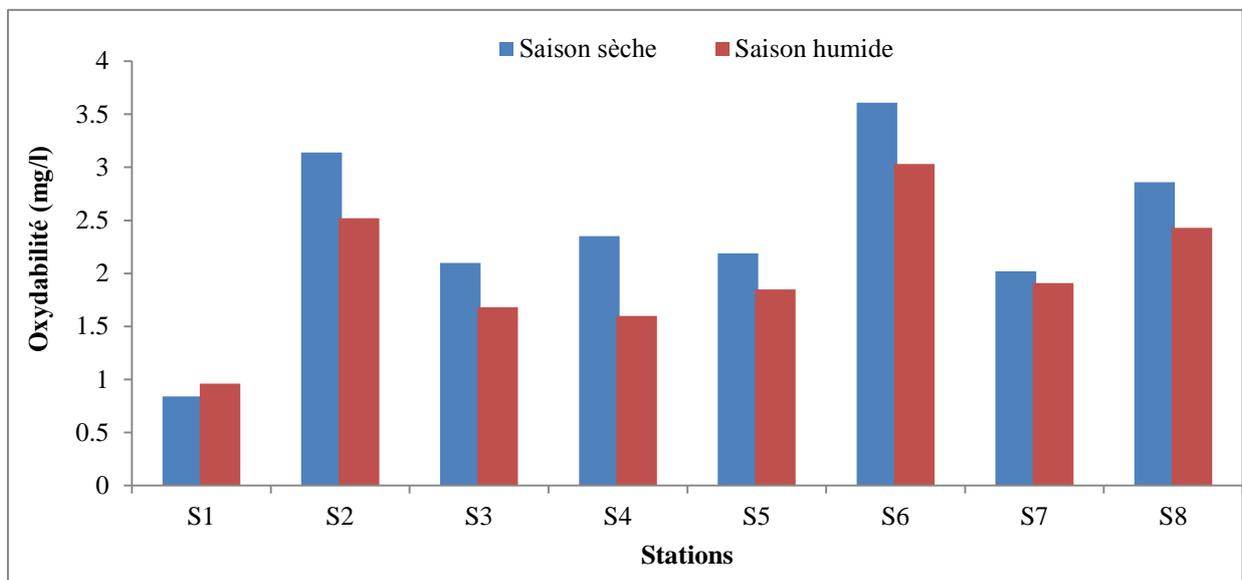


Figure II.I.21 : Variation spatio-temporelle de l'oxydabilité en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.12. Mesure de la dureté totale

La dureté totale d'une eau correspond aux sels de calcium et de magnésium qu'elle contient. La dureté est divisée en dureté carbonatée, liée à la teneur en carbonates et bicarbonates de Ca et Mg, et dureté non carbonatée produite par les autres sels. La dureté est mesurée par le titre hydrométrique exprimé en degré français ($^{\circ}$ F); 1 $^{\circ}$ F correspond à 10 mg de carbonate de calcium dans 1 litre d'eau. Elle est liée à la composition des roches qu'elle traverse lors de son passage dans le sous-sol [36].

Les teneurs enregistrées en dureté totale (TH) de l'eau de la rivière Oum Er Rbia, varient entre 26.4 $^{\circ}$ F et 32.4 $^{\circ}$ F et entre 20.18 $^{\circ}$ F et 29 $^{\circ}$ F en période sèche et humide respectivement (Figure II.I.22). Les valeurs minimales de TH ont été mesurées au niveau des stations S7 et S8, alors que les valeurs maximales ont été mesurées aux sites S1 et S2. En général, nous constatons que les valeurs sont assez élevées, que ce soit en périodes humides ou en périodes sèches; c'est le résultat de la nature géologique du bassin versant de l'Oum Er Rbia, caractérisé par la dominance lithologique du calcaire dolomitique riche en magnésium et en calcium.

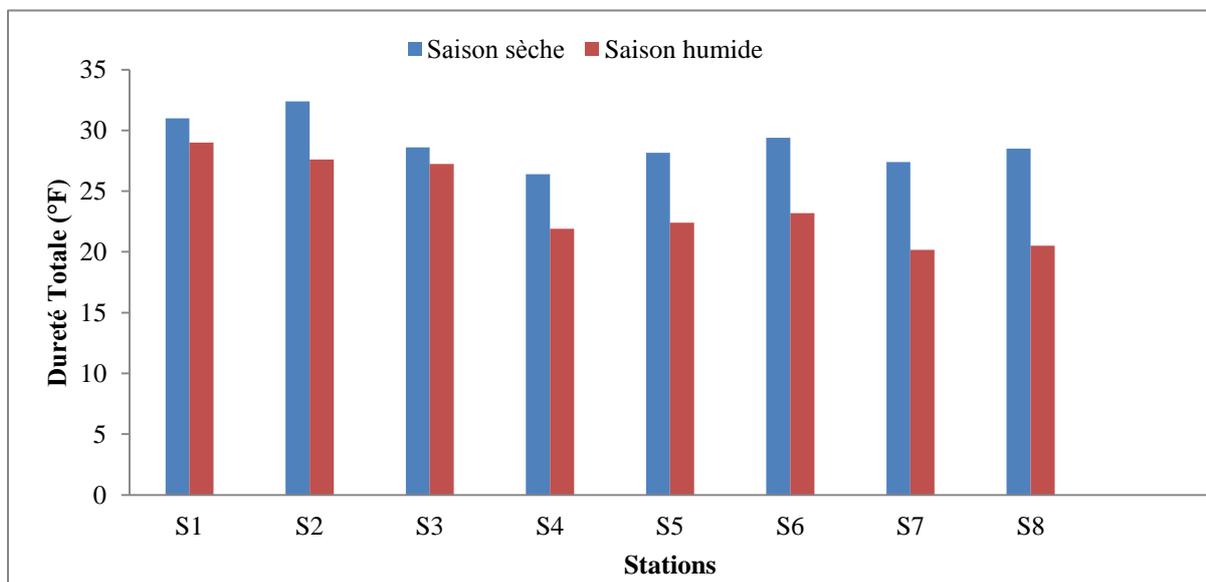


Figure II.I.22 : Variation spatio-temporelle de la dureté totale en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.13. Mesure du titre alcalimétrique complet

La dureté et l'alcalinité de l'eau sont généralement corrélées dans les écosystèmes aquatiques; généralement, l'eau douce a une dureté et une alcalinité faibles et l'eau dure a une dureté et une alcalinité élevées, des teneurs élevées en alcalinité et en dureté de l'eau peuvent également entraîner des précipitations de calcite (CaCO_3) [37].

Les valeurs du titre alcalimétrique complet (TAC) enregistrées dans les eaux de la rivière, oscillent entre 19.5 °F et 30.05 °F en période sèche, et entre 16 °F et 28 °F en période humide (Figure II.I.23). Les valeurs maximales du TAC ont été relevées au niveau des sites S1 et S2 au cours des deux périodes, la valeur minimale a été observée au niveau de la station S6 pendant la période humide. Ces valeurs caractéristiques des carbonates, des hydrogencarbonates et des hydroxydes, au niveau des sources, dans les deux périodes (humide et sèche) proviennent de la nature géologique du bassin à l'origine de ces sources qui est composé d'un haut plateau calcaire (roches carbonatées), le plateau d'Ajdjir qui abrite les nombreuses sources de l'Oum Er Rbia permettant une alimentation assez constante de la rivière en été [38].

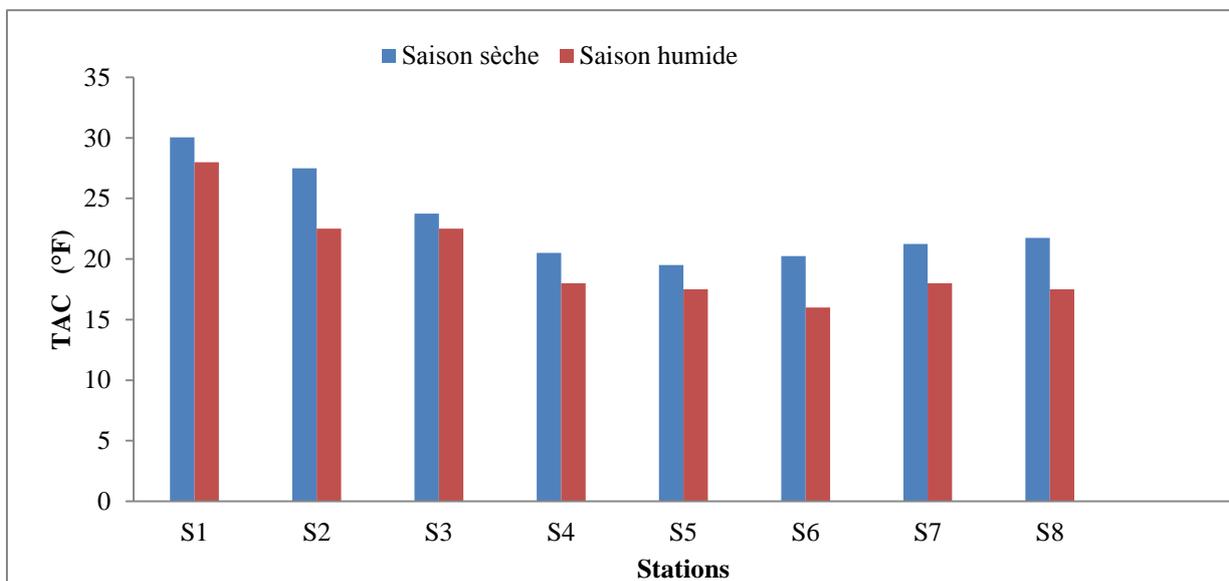


Figure II.I.23 : Variation spatio-temporelle du titre alcalimétrique complet en période sèche et humide au niveau de toutes les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

1.14. Mesure des concentrations de métaux lourds

L'analyse des métaux lourds dans les échantillons d'eau, des huit sites d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia, a révélé des concentrations variables de ces métaux en saison sèche et humide (Figure II.I.24). Le cadmium (Cd), a enregistré des valeurs comprises entre 0.118 mg/l et 0.378 mg/l, et entre 0.088 mg/l et 0.138 mg/l en saison sèche et humide respectivement (Figure II.I.24, a). La concentration du chrome (Cr), varie entre 0.065 mg/l et 0.278 mg/l pendant la saison sèche, et entre 0.027 mg/l et 0.175 mg/l pendant la saison humide (Figure II.I.24, b). La concentration du fer (Fe), se situe entre 0.061 mg/l et 0.799 mg/l pendant la période sèche, et entre 0.042 mg/l et 0.243 mg/l pendant la période humide (Figure II.I.24, c). Pendant la saison sèche et la saison humide, la concentration de cuivre (Cu) (mg/l) dans l'eau de cette rivière, varie de 0.086 mg/l à 0.539 et de 0.036 mg/l à 0.28 respectivement (Figure II.I.24, d). Les concentrations du Pb, du Zn et du Ni dans les échantillons d'eau, oscillent entre 0.093 mg/l et 0.307 mg/l, entre 0.244 mg/l et 0.449 mg/l et entre 0.136 mg/l et 0.3 mg/l en période sèche, et entre 0.072 mg/l et 0.104 mg/l, entre 0.207 mg/l et 0.269 mg/l et entre 0.115 mg/l et 0.166 mg/l en période humide (Figure II.I.24, e, f et g). Toutes les teneurs en métaux lourds dans les échantillons d'eau, des huit sites d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia à l'exception du cuivre (Cu), ont dépassé la limite autorisée par l'OMS (2011) [22] et la norme marocaine [14] pour l'eau potable. Les résultats montrent que les eaux de la rivière Oum Er Rbia contiennent des éléments traces métalliques, dont les teneurs dépassent les valeurs limites recommandées par les normes marocaines et internationales (OMS 2011), pour l'eau potable au niveau de toutes les stations avec des teneurs significatives au niveau des sources (S1), ce qui signifie que l'origine de ces métaux est naturelle dans les eaux de la rivière en question. Par conséquent, ces concentrations affectent la qualité de cette eau si elle est destinée directement à la consommation humaine sans aucun traitement préalable.

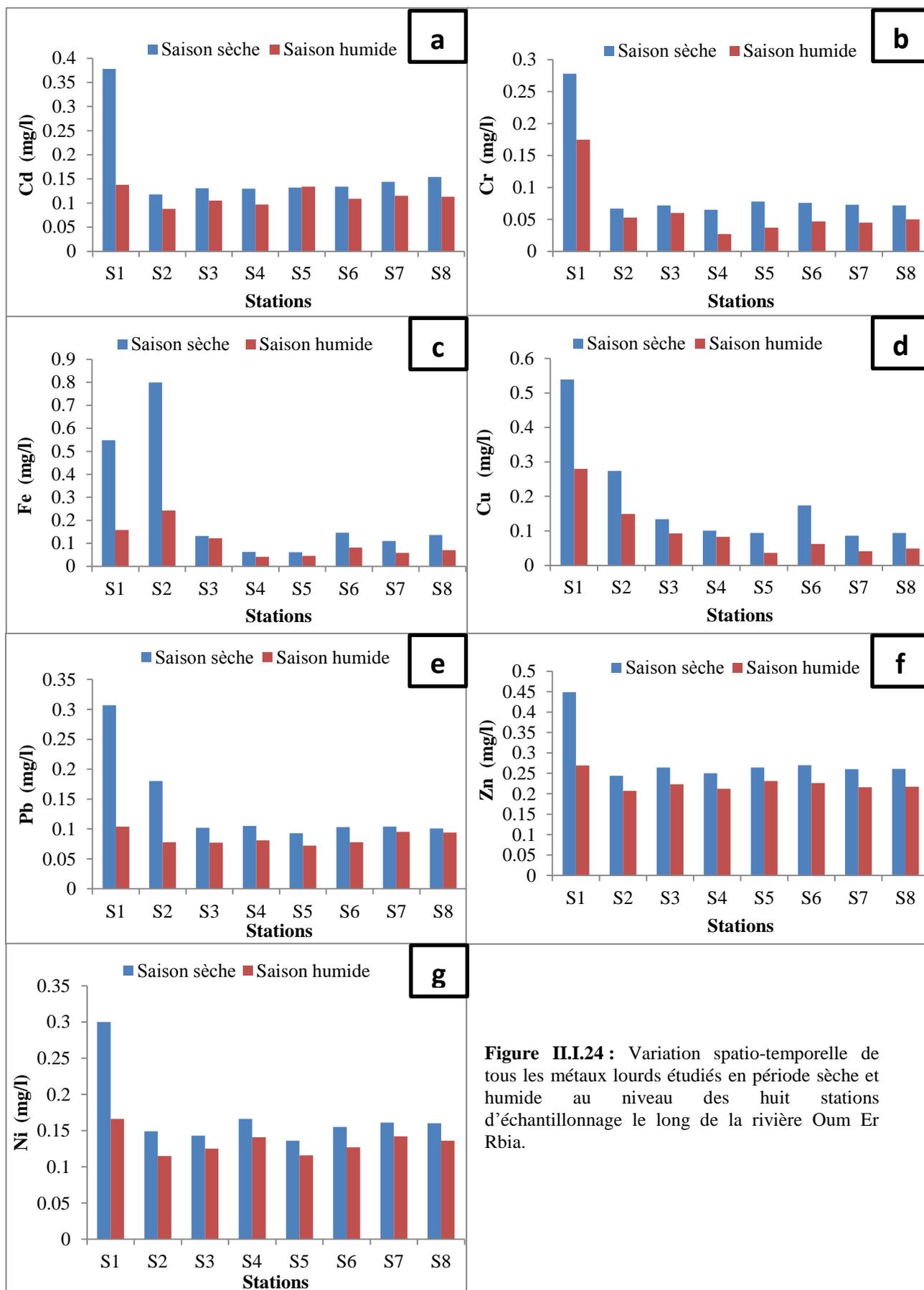


Figure III.24 : Variation spatio-temporelle de tous les métaux lourds étudiés en période sèche et humide au niveau des huit stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

2. Évaluation de la qualité physicochimique de l'eau de la rivière Oum Er Rbia à l'aide de l'indice de qualité de l'eau (WQI)

L'indice de qualité de l'eau (WQI) de la rivière Oum Er Rbia a été déterminé à l'aide des équations arithmétiques citées ci-dessus (II.I.1, II.I.2, II.I.3 et II.I.4), et les résultats obtenus sont présentés aux tableaux II.I.8 et II.I.9. Pour évaluer la qualité de l'eau de la rivière, nous avons utilisé la méthode de l'WQI. Les paramètres pH, CE, Turbidité, TH, TAC, OD, Cl⁻, SO₄²⁻, Oxydabilité, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Fe, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr et Cu ont été utilisés pour le calcul de la valeur de l'indice de qualité de l'eau (WQI), pour chaque station d'échantillonnage durant les deux périodes (humide et sèche), avec et sans métaux lourds pour montrer l'effet de la teneur en métaux sur la qualité des eaux de la rivière. Les résultats d'analyse appropriés aux huit points d'échantillonnages (périodes sèches et humides), ont été utilisés pour l'évaluation de la qualité. De plus, les limites de l'organisation mondiale de la santé (OMS) (2011) [22] ont été utilisées pour calculer cet indice de qualité de l'eau (WQI). Pour calculer les valeurs de l'WQI pour chaque station, les valeurs pondérales de chaque paramètre physico-chimique de la qualité de l'eau ont été définies en fonction de leur effet relatif sur la qualité globale de l'eau (Tableau II.I.7).

Tableau II.I.7 : Calcul de l'indice de qualité de l'eau (WQI) de la rivière Oum Er Rbia.

| Paramètres | Poids (wi) | OMS standards (2011)(Si) | Poids relatif (Wi) |
|--------------------|------------|--------------------------|--------------------|
| pH | 4 | 7.5 | 0.05 |
| CE (µs/cm) | 5 | 250 | 0.06 |
| Turbidité (NTU) | 5 | 5 | 0.06 |
| TAC (mg/l) | 2 | 200 | 0.02 |
| TH (mg/l) | 3 | 500 | 0.03 |
| OD (mg/l) | 5 | 5 | 0.06 |
| Chlorures (mg/l) | 3 | 350 | 0.03 |
| Nitrites (mg/l) | 5 | 3 | 0.06 |
| Nitrates (mg/l) | 5 | 50 | 0.06 |
| Ammonium (mg/l) | 5 | 1.5 | 0.06 |
| Sulfates (mg/l) | 4 | 250 | 0.05 |
| Oxydabilité (mg/l) | 4 | 5 | 0.05 |
| Fe (mg/l) | 5 | 0.3 | 0.06 |
| Cu (mg/l) | 5 | 2 | 0.06 |

| | | | |
|-----------|---|-------|------|
| Cd (mg/l) | 5 | 0.003 | 0.06 |
| Pb (mg/l) | 5 | 0.01 | 0,06 |
| Ni (mg/l) | 5 | 0.07 | 0.06 |
| Zn (mg/l) | 5 | 0.1 | 0.06 |
| Cr (mg/l) | 5 | 0.05 | 0.06 |

La valeur pondérale (poids) élevée de 5 a été attribuée à certains paramètres tels que NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , CE, turbidité, OD et les éléments traces métalliques, qui ont les effets les plus néfastes sur la qualité de l'eau, notamment celle destinée pour la consommation humaine. Les teneurs élevées d'éléments traces métalliques trouvées dans les eaux indiquent la présence de sources naturelles ou anthropiques. Elles peuvent causer des effets secondaires pour la santé humaine, si elles dépassent ou atteignent des niveaux élevés qui en font des polluants toxiques [39, 40]. De même, les composés azotés présents dans l'eau se présentent sous forme d'ions nitrates (NO_3^-), ammoniums (NH_4^+) et nitrites (NO_2^-). Les NO_2^- présentent une plus grande toxicité pour la santé humaine que les nitrates [21]. De plus, la consommation d'eau contenant des concentrations élevées en nitrates causent des anomalies chez l'homme [21, 41]. Le pH, les SO_4^{2-} et l'oxydabilité ont un poids de 4; le TH et les chlorures ont un poids de 3, compte tenu de leur position dans la qualité de l'eau. Le poids le plus faible de 2 a été attribué au TAC, pour la raison que leur importance dans la qualité de l'eau est moindre. De plus, les poids relatifs (W_i) ont été calculés pour chaque variable et les résultats obtenus sont présentés dans les deux tableaux II.I.8 et II.I.9. Les types de qualité de l'eau ont été donnés pour chaque station. En tenant compte de données des valeurs élevées des éléments traces métalliques dans l'eau de la rivière Oum Er Rbia, les valeurs de l'indice ont été classées en deux catégories (sans et avec intégration des métaux lourds) pour chaque point, comme indiqué aux tableaux II.I.8 et II.I.9. En se basant sur la classification de la qualité de l'eau à la lumière de la méthode arithmétique de l'WQI, telle que présentée au tableau II.I.5, la plage observée des valeurs de l'indice de qualité de l'eau de la rivière Oum Er Rbia (sans éléments traces métalliques) en saison sèche, varie de 75.92 (S1) à 243.12 (S6). La valeur la plus faible de l'WQI, soit 75.92, a été enregistrée au niveau de la station S1, ce qui indique une bonne qualité de l'eau (Tableau II.I.9). Les valeurs de l'WQI des stations S2, S6 et S8 sont respectivement de 207.46, 243.12 et 212.23, indiquant une eau de très mauvaise qualité au niveau de ses trois stations.

Tableau II.I.8 : Valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) des différents sites d'échantillonnage, y compris les métaux lourds.

| Station | Saison sèche | Type de l'eau | Saison humide | Type de l'eau |
|---------|--------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| S1 | 1063.05 | Ne convient pas à la consommation | 432.54 | Ne convient pas à la consommation |
| S2 | 510.51 | Ne convient pas à la consommation | 516.38 | Ne convient pas à la consommation |
| S3 | 439.43 | Ne convient pas à la consommation | 399.37 | Ne convient pas à la consommation |
| S4 | 451.47 | Ne convient pas à la consommation | 450.13 | Ne convient pas à la consommation |
| S5 | 438.27 | Ne convient pas à la consommation | 538.05 | Ne convient pas à la consommation |
| S6 | 507.57 | Ne convient pas à la consommation | 564.02 | Ne convient pas à la consommation |
| S7 | 480.50 | Ne convient pas à la consommation | 562.86 | Ne convient pas à la consommation |
| S8 | 526.43 | Ne convient pas à la consommation | 581.41 | Ne convient pas à la consommation |

Tableau II.I.9 : Valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) de toutes les stations sans inclure les éléments traces métalliques.

| Station | Saison sèche | Type de l'eau | Saison humide | Type de l'eau |
|---------|--------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| S1 | 75.92 | Eau de bonne qualité | 79.05 | Eau de bonne qualité |
| S2 | 207.46 | Très auvaise qualité de l'eau | 449.94 | Ne convient pas à la consommation |
| S3 | 142.07 | Mauvaise qualité de l'eau | 195.25 | Mauvaise qualité de l'eau |
| S4 | 164.89 | Mauvaise qualité de l'eau | 312.34 | Ne convient pas à la consommation |
| S5 | 148.14 | Mauvaise qualité de l'eau | 347.23 | Ne convient pas à la consommation |
| S6 | 243.12 | Très Mauvaise qualité de l'eau | 464.34 | Ne convient pas à la consommation |
| S7 | 165.16 | Mauvaise qualité de l'eau | 425.50 | Ne convient pas à la consommation |
| S8 | 212.23 | Très Mauvaise qualité de l'eau | 464.03 | Ne convient pas à la consommation |

Des valeurs maximales de l'WQI ont été enregistrées aux stations S2, S6 et S8 en raison des rejets des eaux usées des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh dans la rivière sans aucun traitement. L'WQI général de la rivière est de 169.87, ce qui indique une eau de mauvaise qualité le long de toute la rivière durant la saison sèche. Pour la saison

humide, les valeurs calculées de l'WQI se situent entre 79.05(S1) et 464.34 (S6), ce qui indique une eau de bonne qualité et une eau impropre à la consommation respectivement au niveau des deux stations S1 et S6. Les valeurs élevées de l'WQI indiquant que l'eau est impropre à la consommation, pendant la saison des pluies au niveau de toutes les stations sauf S1 et S3, sont dues aux valeurs élevées de turbidité enregistrées le long de la rivière pendant cette période. L'WQI général de la rivière est de 342.21, ce qui montre que l'eau est impropre à la consommation humaine durant de cette période. Lorsque les métaux lourds étudiés sont inclus (Tableau II.I.8) dans le calcul de l'WQI des eaux de la rivière en période sèche et humide, toutes les valeurs de l'WQI dans les deux saisons sont supérieures à 300, ce qui signifie que l'eau est impropre à la consommation humaine dans toute la rivière selon la classification citée dans le tableau II.I.5.

IV. Conclusion

Dans cette étude, la qualité physicochimique de l'eau de la rivière Oum Er Rbia et son adéquation comme eau potable ont été évaluées. La technique de l'indice de qualité de l'eau (WQI), a été utilisée pour évaluer les variations saisonnières de la qualité des eaux de la rivière en utilisant 19 paramètres physicochimiques.

Selon les résultats physico-chimiques obtenus, certaines variables au niveau de la plupart des stations, indiquent des concentrations moyennes supérieures à celles recommandées par les niveaux indicatifs admissibles, par la norme marocaine pour la qualité de l'eau. Dans le même sens d'idées, tous les paramètres physico-chimiques étudiés pendant la saison sèche, étaient significativement différents de ceux de la saison humide. Pratiquement tous les métaux lourds étudiés, dépassaient les niveaux autorisés par les normes marocaines et celles de l'OMS pour l'eau potable, à l'exception du cuivre, vu que sa teneur recommandée que ce soit par la norme marocaine ou l'OMS, soit plus importante que les autres paramètres. Ces résultats, ont montré une pollution très importante de l'eau de cette rivière, qui peut être liée à différentes activités, telles que les eaux usées domestiques et urbaines des villes voisines, la contamination par les activités agricoles, ainsi que les processus naturels par l'altération du sol et les roches. La technique de l'WQI utilisant 19 paramètres physico-chimiques, a permis de montrer la qualité des eaux de la rivière au niveau de chaque station, ainsi que d'identifier les facteurs ou les sources responsables de la dégradation de cette qualité des eaux. L'indice a classé l'eau de la rivière Oum Er Rbia, sans inclure les métaux lourds comme paramètres, comme une eau de bonne qualité au niveau de la station S1, de mauvaise

qualité aux stations S3, S4, S5, S7 et de très mauvaise qualité aux stations S2, S6 et S8 en saison sèche. Pour la saison humide, l'eau est de bonne qualité dans la première station S1, de mauvaise qualité à la station S3, et impropre à la consommation pour les autres stations. Lorsque les métaux lourds ont été inclus, l'indice était supérieur à la valeur de 300, et a classé la qualité de l'eau de la rivière Oum Er Rbia, comme impropre à la consommation humaine au niveau de toute la rivière. L'indice de qualité de l'eau (WQI), est une méthode importante pour étudier et diagnostiquer l'état de l'eau des rivières. Avec toutes ces révélations, cette étude a montré que l'eau de la rivière Oum Er Rbia, est potentiellement dangereuse pour la santé des consommateurs, et a souligné la nécessité de traiter les eaux usées urbaines et municipales, et d'encourager des pratiques agricoles durables pour prévenir les effets négatifs, que peut causer l'utilisation de ces eaux sur la santé du consommateur. Nous suggérons donc, une gestion sage des activités anthropiques dans le bassin versant de la rivière Oum Er Rbia et de ses affluents. La qualité de l'eau des cours d'eau, devrait faire l'objet d'une surveillance continue à des fins d'irrigation et d'abreuvement, afin de réduire les risques de contamination physico-chimique par des méthodes de traitement appropriées, et la construction de stations de traitement des eaux usées provenant des villes voisines avant leur rejet dans la rivière.

V. Références bibliographiques

- [1] World Health Organization (WHO), Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition, 2017.
- [2] Wu, Z., Kong, M., Cai, Y., Wang, X., Li, K. (2019). Index of biotic integrity based on phytoplankton and water quality index: Do they have a similar pattern on water quality assessment? A study of rivers in Lake Taihu Basin, China. *Sci. Total Environ.*, 658:395-404.
- [3] Kubicz, J., Pawełczyk, A., Lochyński, P. (2018). Environmental Health Risk Posed by Contamination of the Individual Water Wells. *Chemosphere.*, 208:247-256.
- [4] Singh, K. P., Malik, A., Sinha, S. (2005). Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - a case study. *Anal. Chim. Acta.*, 538:355-374.
- [5] Todd, A.S., Manning, A.H., Verplanck, P.L., Crouch, C., McKnight, D.M., Dunham, R. (2012). Climate change driven deterioration of water quality in a mineralized watershed. *Environ. Sci. Technol.*, 46:9324-9332.
- [6] Boyacioglu, H. (2007). Development of a water quality index based on a European classification scheme. *Water SA.*, 33:101-106.
- [7] Içaga, Y. (2007). Fuzzy evaluation of water quality classification. *Ecol. Indic.*, 7:710-718.
- [8] Ocampo-Duque, W., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. (2007). A neural-fuzzy approach to classify the ecological status in surface waters. *Environ. Pollut.*, 148:634-641.
- [9] Feng, T., Wang, C., Hou, J., Wang, P., Liu, Y., Dai, Q., Yang, Y., You, G. (2018). Effect of inter-basin water transfer on water quality in an urban lake: A combined water quality index algorithm and biophysical modeling approach. *Ecol. Indic.*, 92:61-71.

- [10] Al-Shujairi, S.O.H. (2013). Develop and apply water quality index to evaluate water quality of Tigris and Euphrates Rivers in Iraq. *IJMERE.*, 3(4):2119-2126.
- [11] Sutadian, A. D., Mutil, N., Yilmaz, A. G., Perera, B.J.C. (2018). Development of a water quality index for rivers in West Java Province, Indonesia. *Ecol. Indic.*, 85:966-982.
- [12] United States Agency for International Development (USAID). (2010). Moulouya and Oum Er Rbia watersheds: organizational it and management system needs. Submitted to USAID/Morocco, Economic Growth Office — Assistance Objective 3: Reduced barriers to trade and investment.
- [13] Lionello, P., Malanotte, P., & Boscolo, R. (2006). *Mediterranean climate variability* Amsterdam: Elsevier.
- [14] Norme Marocaine (N.M 03.7.001). Norme Marocaine Homologuée Par arrêté conjoint du Ministre de l'Équipement et du Transport du Ministre de la Santé, du Ministre de l'Aménagement du territoire, de l'Eau et de l'Environnement et du Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Télécommunications. Elaborée par le comité technique de normalisation des eaux d'alimentation humaine éditée et diffusée par le service de normalisation industrielle Marocaine (SNIMA).
- [15] Abbasi, T. Abbasi, S.A. (2012). *Water quality indices*. 1st ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (384p), Paperback ISBN: 9780444638366.
- [16] Liou, S.M., Lo, S.L., Wang, S.H. (2004). A generalized water quality index for Taiwan. *Environmental Modeling & Assessment.*, 96(1-3), pp 35-52.
- [17] Tyagi, S., Sharma, B., Singh, P., Dobhal, R. (2013). Water quality assessment in terms of water quality index. *American Journal of Water Resources*, 1(3), pp 34-38.
- [18] Sahu, P., Sikdar, P.K. (2008). Hydrochemical framework of the aquifer in and around East Kolkata wetlands, West Bengal, India. *Environ. Geol.*, 555:823-835.
- [19] Ramakrishnaiah, C.R., Sadashivaiah, C., Ranganna, G. (2009). Assessment of water quality index for the groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka state, India. *E-J. Chem.*, 6 (2):523-530.
- [20] Yidana, S.M., Yidana, A. (2010). Assessing water quality using water quality index and multivariate analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 59:1461-1573.
- [21] Varol, S., Davraz, A. (2015). Evaluation of the groundwater quality with WQI (Water Quality Index) and multivariate analysis: a case study of the Tefenni plain (Burdur/ Turkey). *Environ. Sci. Technol.*, 73:1725-1744.
- [22] WHO (World Health Organisation) *Guidelines for drinking water quality* (4th edition), Geneva, Switzerland, 2011.
- [23] Saksena, D.N., Garg, R.K., Rao, R.J. (2008). Water quality and pollution status of Chambal River in National Chambal Sanctuary, Madhya Pradesh. *Journal of Environmental Biology.*, 29(5):701-710.
- [24] Osibanjo, O., Daso, A.P., Gbadebo, A.M. (2011). The impact of industries on surface water quality of River Ona and River Alaro in Oluyole Industrial Estate, Ibadan, Nigeria. *Afr. J. Biotechnol.*, 10(4):696-702.
- [25] Mounjid, J., Cohen, N., Fadlaoui, S., Belhouari, A., Oubraim, S. (2014). Contribution à l'évaluation de la qualité physico-chimique du cours d'eau Merzeg (périurbain de Cassablanca, Maroc). *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 18, Juin, 31-51.
- [26] Abboudi, A., Tabyaoui, H., EL Hamichi, F., Benaabidate, L., Lahrach, A. (2014). Etude de la qualité physico-chimique et contamination métallique des eaux de surface du bassin versant de Guigou, Maroc. *European Scientific Journal*, August 2014, Edition vol. 10 n° 23, ISSN 1857 – 7881 (Print) e – IISSN 1857-7431,84-94.
- [27] Rodier, J., Legube B., Merlet N., et coll. (2009). *L'analyse de l'eau*, 9^{ème} édition entièrement mise à jour, DUNOD (éditeur), Paris, France, 1526 p.

- [28] Khalil, N., Er Rouane, S., Mania, J., Mudry, J. (2007). Essai de bilan hydrochimique sur les eaux du Haut Bassin de l'Oum Er Rbia (Moyen Atlâs, Maroc), *Revue française de géotechnique* N°109 4e trimestre, pp 75-85.
- [29] Stringfellow, W., Herr, J., Litton, G., Brunell, M., Borglin, S., Hanlon, J., Chen, C., Graham, J., Burks, R., Dahlgren, R., Kendall, C., Brown, R., Quinn, N. (2009). Investigation of River Eutrophication as Part of a Low Dissolved Oxygen Total Maximum Daily Load Implementation. *Water Science & Technology.*, 59(1):9-14.
- [30] Yusof, A.M., Keat, L.K., Ibrahim, Z., Majid, Z.A., Nizam, N.A. (2010). 641 Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J. Hazard. Mater.*, 174 (1):380-385.
- [31] Philips, S., Laanbroek, H.J., Verstraete, W. (2002). Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 1 (2):115-141.
- [32] Verma, S.R., Sharma, P., Tyagi, A., Rani, S., Gupta, A.K., Dalela, R.C. (1984). Pollution and saprobic status of eastern Kalinadi. *Limnologia.*, 15:69-133.
- [33] Trabelsi, R., Zairi, M., Ben Dhia, H. (2007). Groundwater salinization of the Sfax superficial aquifer, Tunisia. *Hydrogeol. J.*, 15:1341-1355.
- [34] Bahar, M.M., Yamamuro, M. (2008). Assessing the influence of watershed land use patterns on major ion chemistry of river waters in the Shimousa Upland Japan. *J. Chem. Ecol.*, 24(5):341-355.
- [35] Nechad, I., Fadil, K., Fadil, F. (2014). Qualité physico-chimique des eaux des sources Ain Regrag et Ain Bouali dans la région de Sefrou (moyen atlas, Maroc). *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°20, pp 127-146.
- [36] Belghiti, M.L., Chahlaoui, A., Bengoumi d., El Moustaine, R. (2013). Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraine de la nappe plio-quadernaire dans la région de Meknès (Maroc). *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°14, pp 21-36.
- [37] Hammer, U.T. (1978). The saline lakes of Saskatchewan III. Chemical characterization. *Int. Rev. Gesamten. Hydrobiol. Hydrogr.*, 63(3):311-335.
- [38] Daki, Y., Lachgar, R., Ghalem, Z. (2015). Étude Hydroclimatique du bassin du haut Oum Er Rbia. *IJIAS.*, 3:644-658.
- [39] Yang, H., Rose, N.L., Battarbee, R.W. (2002). Distribution of some trace metals in Lochnagar, a cottish mountain lake ecosystem and its catchment. *Sci. Total Environ.*, 285:197-208.
- [40] Bibi, H., Ahmed, F., Ishiga, H. (2007). Assessment of metal concentrations in lake sediments of southwest Japan based on sediment quality guidelines. *Environ. Geol.*, 52:625-639.
- [41] Goher, M.E., Hassan, A.M., Abdel-Moniem, I.A., Fahmy, A.H., El-Sayed, S.M. (2014). Evaluation of surface water quality and heavy metal indices of Ismailia Canal, Nile River, Egypt. *Egypt. J. Aquat. Res.*, 40:225-233.

Chapitre II : Approche chimiométrique pour l'interprétation des résultats analytiques des eaux de la rivière Oum Er Rbia

I. Introduction

Les rivières sont considérées comme les récepteurs nets des différents polluants anthropiques [1]. Les cours d'eau, sont des systèmes qui transportent une charge importante de matières dissoutes, et de particules d'origine naturelle et anthropique dans une direction [2]. Les campagnes de contrôle environnemental, pour l'eau des rivières, produisent de grandes quantités de données analytiques qui ne sont pas toujours faciles à interpréter [3, 4]. Dans ce contexte, les techniques chimiométriques, sont des méthodes numériques importantes et des outils plus appropriés, qui permettent une réduction et une interprétation significatives des données, pour en extraire des informations utiles [5].

L'utilisation de différentes techniques statistiques multivariées (analyse en composantes principales (ACP)), pour l'interprétation des résultats analytiques, semble une solution intéressante pour mieux comprendre la distribution de la qualité de l'eau, et les états écologiques des milieux aquatiques [6]. Les outils chimiométriques, sont habituellement choisis pour découvrir l'information cachée dans les ensembles de données complexes [7]. L'ACP est un outil statistique, qui projette des données d'un grand espace dimensionnel sur un espace bidimensionnel, couvert par des facteurs non corrélés. Pour l'ensemble de données étudiées, elle permet de mettre en évidence la relation entre les échantillons d'eau prélevés au cours de la période étudiée et les paramètres mesurés, et elle peut également élucider les relations entre ces paramètres. Au cours des dernières années, l'approche ACP a connu beaucoup d'intérêt en chimiométrie, en raison de son efficacité de l'information [8]. Elle sert principalement à déterminer les relations générales entre les données. Il s'agit d'une méthode très largement utilisée pour l'interprétation des données analytiques, en particulier sur la qualité de l'eau. De nombreux chercheurs dans la littérature, ont fait plusieurs études sur l'application des outils chimiométriques pour l'analyse des données sur l'eau [4, 9-14].

Les objectifs du présent travail, sont d'obtenir des informations plus détaillées sur les changements globaux des paramètres physico-chimiques surveillés, le long de la rivière Oum Er Rbia lors de trois périodes d'échantillonnage (2016 à 2017), d'expliquer la variation, les similitudes entre les sites d'échantillonnage, les corrélations entre les variables étudiées,

classifier les stations d'échantillonnage selon leurs caractéristiques de qualité de l'eau, et enfin déterminer les sources de contamination au niveau de la rivière, en appliquant un outil chimiométrique tel que l'analyse en composantes principales (ACP).

II. Matériels et méthodes

1. Procédure et stations d'échantillonnage

L'échantillonnage de l'eau le long de la rivière Oum Er Rbia a été effectué au niveau de 8 stations (sites), dispersées le long de la rivière Oum Er Rbia (Figure II.I.6). Les sites d'échantillonnage choisis sont : Les sources (S1), en aval de la ville de Khenifra (S2), en amont et en aval des villes de Zawiat Cheikh (S3 et S4), Kasbat Tadla (S5 et S6) et Dar Oulad Zidouh (S7 et S8). L'échantillonnage dans cette étude, a été fait durant trois périodes : Avril 2016, août 2016 et février 2017. Au total, 24 échantillons d'eau ont été prélevés le long de la rivière (8 échantillons durant chaque période).

La collecte des échantillons d'eau, a été effectuée au niveau de chaque site d'échantillonnage, à environ 30 cm sous la surface de l'eau, à l'aide des bouteilles en polyéthylène d'une capacité de 1.5 L préalablement rincée 3 fois avec l'eau de la station d'échantillonnage. Les échantillons prélevés, ont été réfrigérés (± 4 °C) dans des glacières isothermes, et transportés au laboratoire rapidement après le prélèvement pour l'analyse.

2. Analyses physicochimiques des échantillons d'eau

La mesure de la température a été effectuée à l'aide d'un thermomètre à mercure, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre INOLAB pH7110, la conductivité électrique (EC) a été mesurée par un conductimètre INOLAB cond720, et la turbidité a été déterminée par un turbidimètre HACH 2100N. Les ions ammonium, nitrites et nitrates ont été dosés respectivement par les méthodes au bleu d'indophénol, à la sulfanilamide, et à la sulfanilamide après réduction sur colonne de cadmium. L'oxydabilité a été mesurée par oxydation à chaud en milieu acide par le permanganate de potassium. La dureté totale (TH) a été déterminée par titrimétrie, complexométrie avec l'EDTA en présence du noir d'ériochrome T, les chlorures ont été mesurés par dosage volumétrique par la méthode au nitrate mercurique. La mesure de la teneur en oxygène dissous (OD), a été effectuée par la méthode iodométrique selon WINKLER. Les sulfates ont été mesurés à l'aide de la méthode néphélométrique au sulfate de baryum, et le titre alcalimétrique complet (TAC) a été

déterminé par titrimétrie. Toutes les analyses ont été effectuées selon la norme marocaine NM 03.7.001(N.M 03.7.001) [15]. La concentration en métaux lourds (Pb, Cu, Ni, Cr, Fe, Cd et Zn) a été mesurée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), utilisant un appareil Perkin Elmer optima 8000.

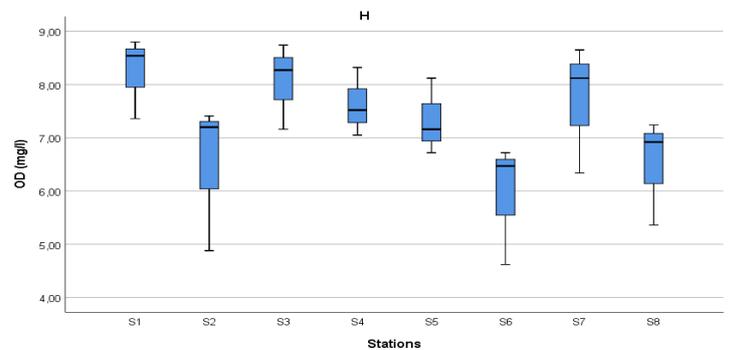
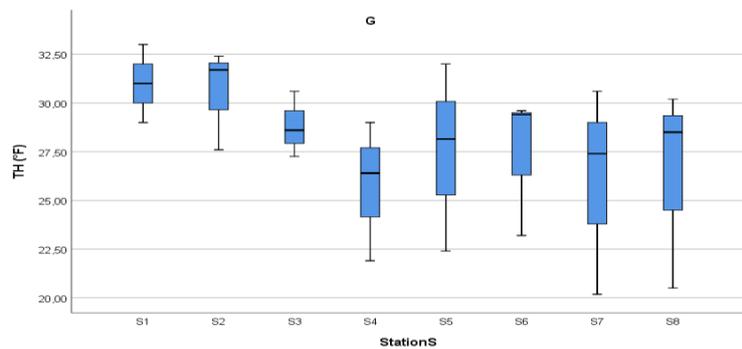
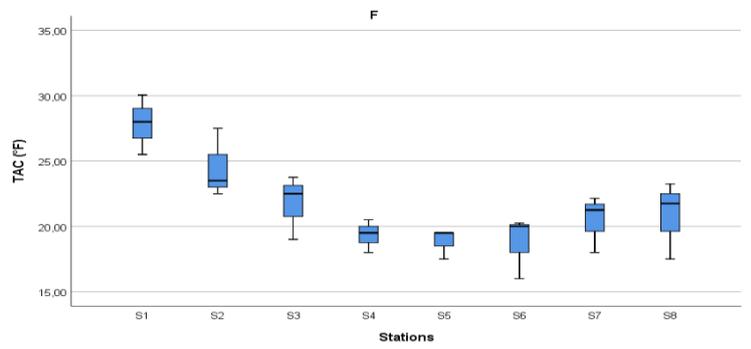
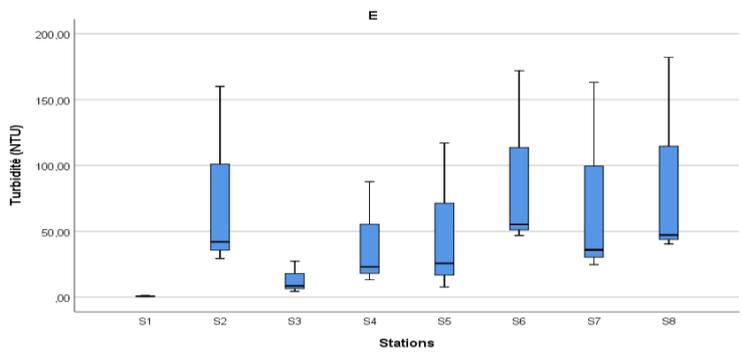
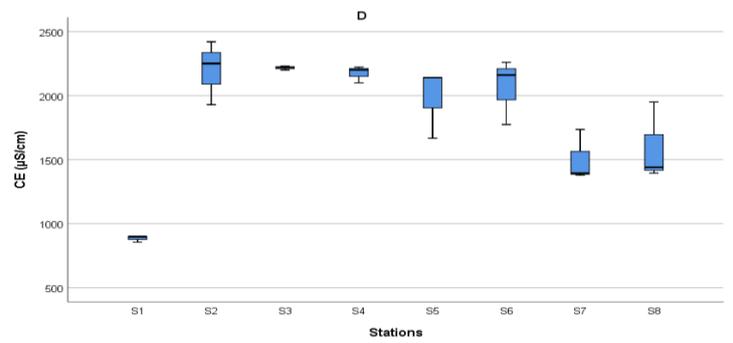
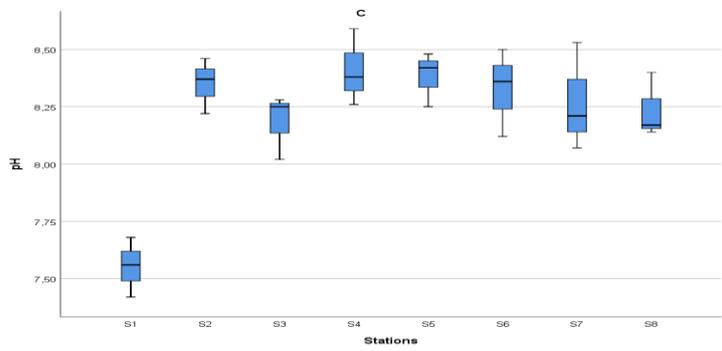
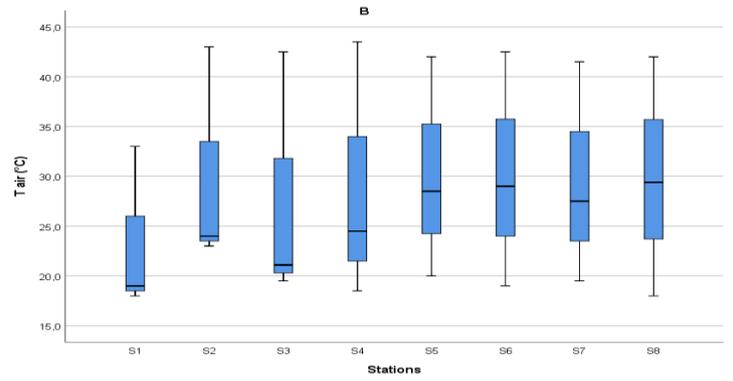
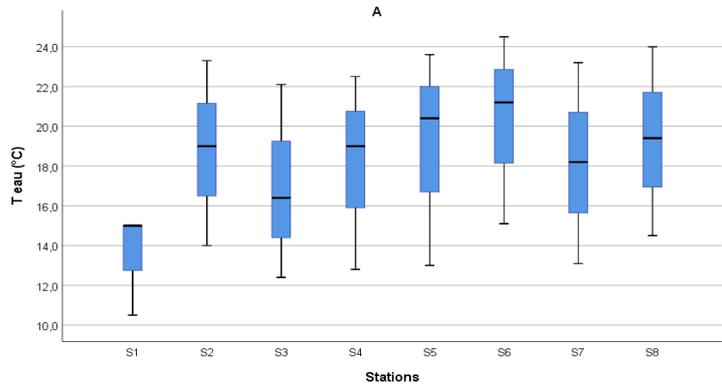
3. Analyse des données

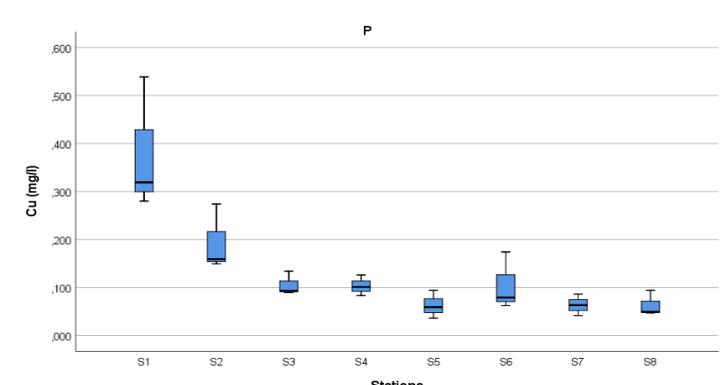
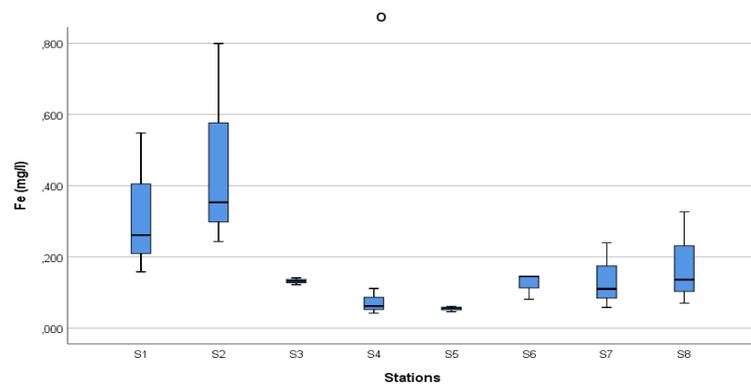
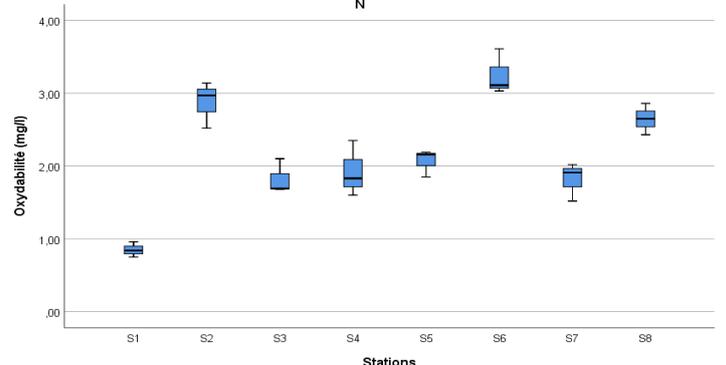
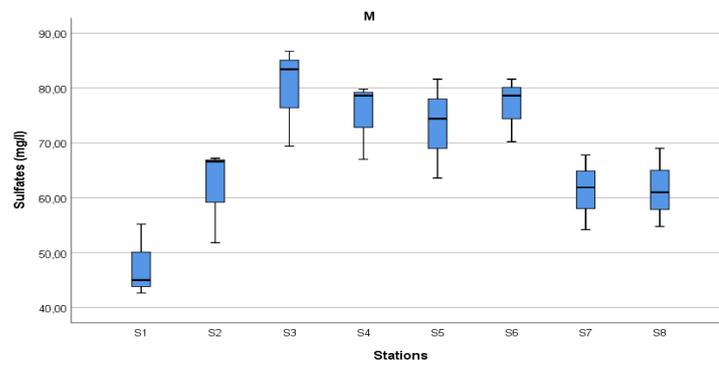
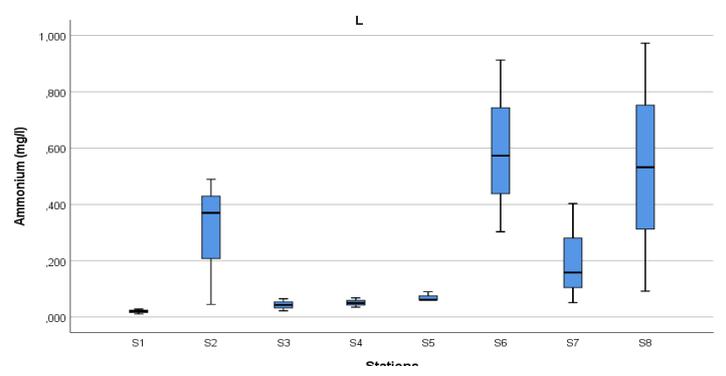
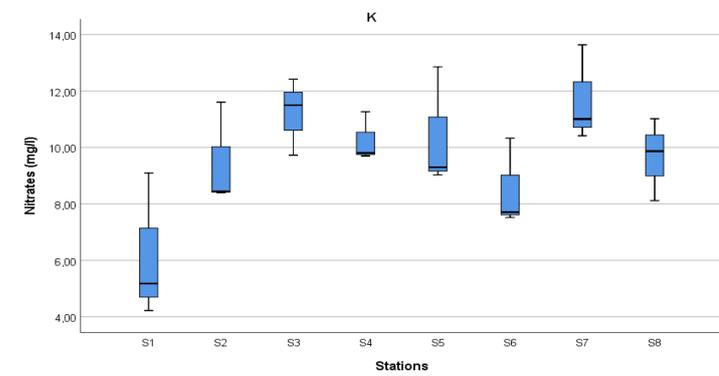
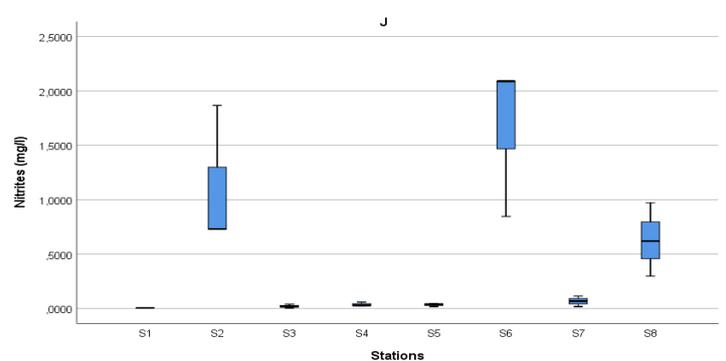
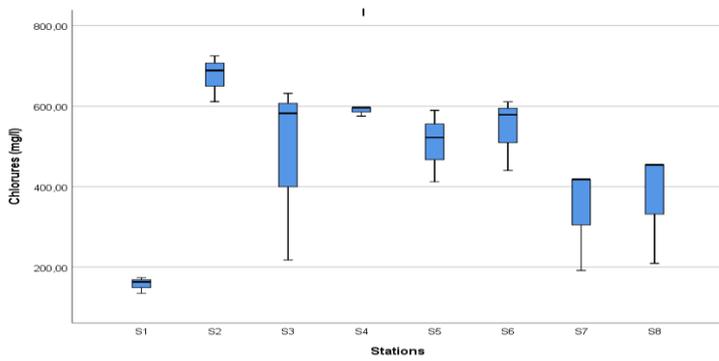
Dans la présente étude, les traitements statistiques des données ont été effectués à l'aide du logiciel IBM SPSS Statistics 25. Les traitements chimiométriques ont été réalisés en utilisant le logiciel Unscrambler X version 10.2 de CAMO (Computer Aided Modeling, Trondheim, Norvège).

III. Résultats et discussions

1. Paramètres physico-chimiques étudiés

Les résultats d'analyse des échantillons d'eau obtenus pour chaque paramètre physico-chimique, au cours des trois périodes d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia, sont représentés sous formes des diagrammes en boîtes à moustache, comme le montre la figure II.II.25. Ces variables sont : la température de l'eau (T_{eau}), la température de l'air (T_{air}), le potentiel d'Hydrogène (pH), la conductivité électrique (CE), le titre hydrométrique (TH), l'oxygène dissous (OD), le titre alcalimétrique complet (TAC), l'oxydabilité, la turbidité, les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-), l'ammonium (NH_4^+), le fer (Fe), le zinc (Zn), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le chrome (Cr) et le nickel (Ni). La variation spatio-temporelle de ces 21 variables étudiées, durant les trois périodes d'échantillonnage, au niveau de toutes les stations d'échantillonnage (S1-S8) est illustrée dans la figure II.II.25.





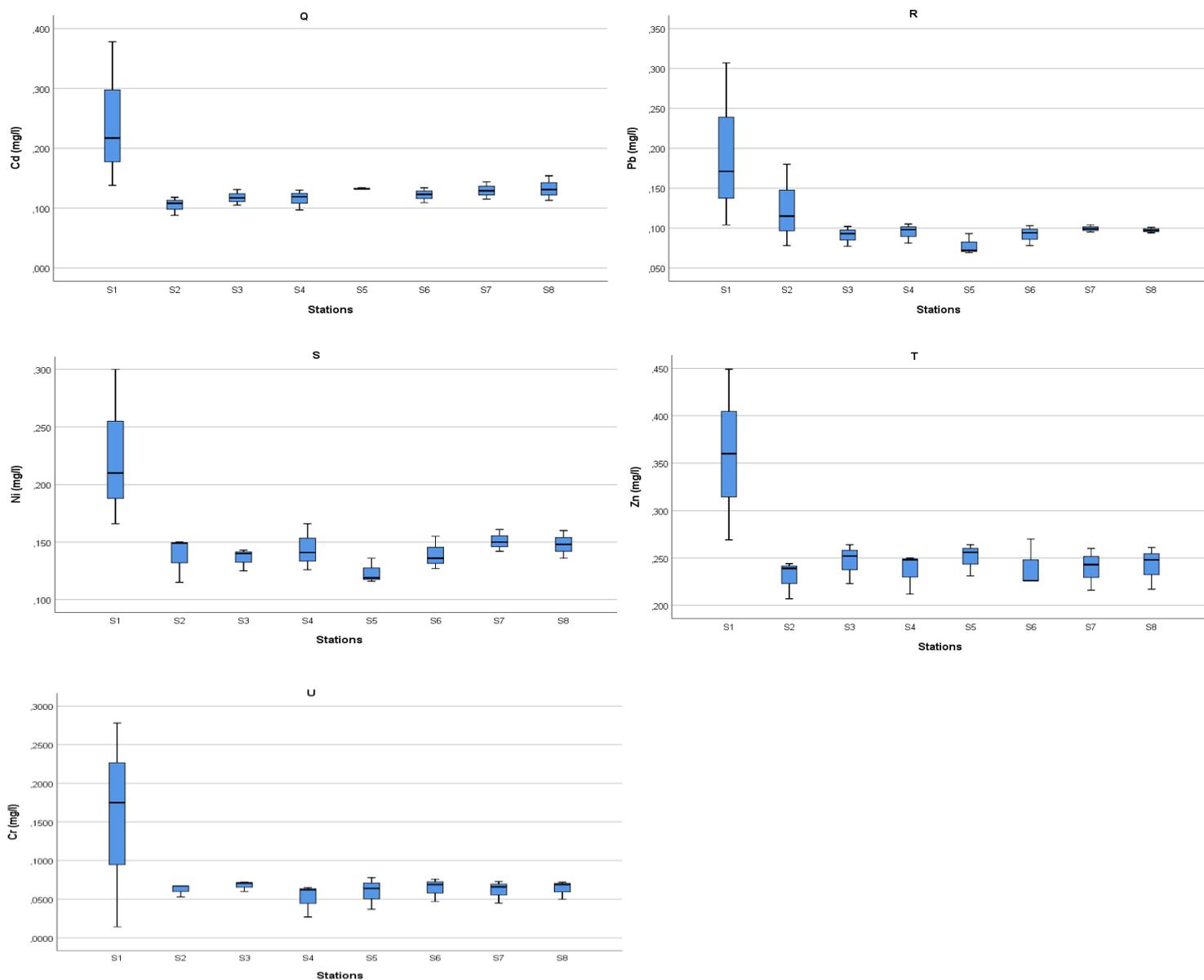


Figure II.II.25 : Variation Spatio-temporelle de la température de l'eau (A), la température de l'air (B), le pH (C), la conductivité électrique (D), la turbidité (E), le titre alcalimétrique complet (F), la dureté totale (G), l'oxygène dissous (H), les chlorures (I), les sulfates (J), les nitrites (K), les nitrates (L), l'ammonium (M), l'oxydabilité (N), le fer (O), le cuivre (P), le cadmium (Q), le plomb (R), le nickel (S), le zinc (T), et le chrome (U), au niveau des sites d'échantillonnage durant les trois périodes d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia.

La température de l'eau des différentes stations étudiées durant les trois périodes d'échantillonnage varie entre un minimum de 14 °C et un maximum de 25 °C. La principale raison de cette différence de températures entre tous les sites, peut être due généralement, à la grande différence d'altitude entre les stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia, aux caractéristiques géographiques de chaque station et de la période d'échantillonnage. Les nitrates présentent des valeurs minimales au niveau des stations S2, S6 et S8 et des valeurs importantes au niveau de toutes les autres stations. Ces teneurs importantes en nitrates, peuvent être liées à l'activité agricole et à l'utilisation excessive des engrais au niveau du bassin versant Oum Er Rbia. La valeur maximale de l'oxygène dissous, est observée à la station S1 (sources) dans toutes les périodes d'échantillonnage, et des valeurs faibles sont observées au niveau des trois stations S2, S6 et S8, ceci est lié majoritairement au rejet des eaux usées des villes voisines au niveau des stations S2, S6 et S8, qui sont Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh respectivement.

Plusieurs autres paramètres physicochimiques (turbidité, oxydabilité, ammonium et nitrites), présentent un maximum sur les sites S2, S6 et S8 durant toutes les périodes, ceci est dû principalement à l'influence de l'apport des eaux usées provenant des villes de Khenifra (S2), Kasbat Tadla (S6) et Dar Oulad Zidouh (S8) sans traitement notamment en période d'été (Aout 2016). Les concentrations les plus élevées de la dureté totale, d'alcalinité et des métaux lourds durant les trois périodes d'échantillonnage, sont enregistrées au niveau de la station S1, donc elles proviennent naturellement des eaux de cette rivière en question. Les valeurs les plus basses du pH, des chlorures, des sulfates et de la conductivité électrique, sont observées aussi au niveau de la station S1.

L'interprétation des résultats obtenus à partir des diagrammes en boîtes à moustache, afin d'analyser les corrélations entre les variables, d'un site d'échantillonnage à l'autre pour trouver les relations entre les stations d'échantillonnage et les différentes variables, dans le but de déterminer les sources de contamination responsable de la pollution de cette rivière, nécessite du temps, une vérification et une comparaison importante entre tous les paramètres physico-chimiques au niveau de chaque diagramme, d'une période à l'autre et entre tous les points de prélèvement. Pour distinguer et comprendre la relation et la variation entre tous les paramètres physico-chimiques étudiés et les points d'échantillonnage, afin de savoir les sources de contamination le long de la rivière Oum Er Rbia, l'application des méthodes chimiométriques est nécessaire. Ce sont des outils puissants, pour l'analyse et l'interprétation de grandes matrices de données multivariées de paramètres physico-chimiques.

2. Analyse chimométrique des données

2.1. Statistiques descriptives

Une analyse exploratoire préliminaire des données, a été effectuée par l'application des statistiques descriptives univariées. Les statistiques descriptives (minimum, maximum avec moyenne et écarts-types) ont été calculées, pour chaque paramètre physico-chimique de qualité de l'eau au cours des trois périodes d'échantillonnage, au niveau des huit stations d'échantillonnage le long de la rivière et sont résumées au tableau II.II.10.

Tableau II.II.10 : Statistiques descriptives (minimum, maximum, moyenne et écart-type).

| Paramètre | Minimum | Maximum | Moyenne | Ecart-type |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| Temperature de l'eau (°C) | 10 | 24.5 | 18.01 | 2.06 |
| Temperature de air (°C) | 18.0 | 43.5 | 28.69 | 2.32 |
| pH | 7.42 | 8.59 | 8.21 | 0.28 |
| CE (µS/cm) | 856 | 2420 | 1827.58 | 468.50 |
| Turbidité (NTU) | 0.43 | 182.00 | 54.84 | 34.40 |
| TAC (°F) | 16.00 | 30.05 | 21.54 | 3.17 |
| TH (°F) | 20.18 | 33.00 | 27.94 | 2.00 |
| OD (mg/l) | 4.62 | 8.80 | 7.24 | 0.83 |
| Chlorures (mg/l) | 134.9 | 724.9 | 458.18 | 162.67 |
| Nitrites (mg/l) | 0.003 | 2.090 | 0.45 | 0.64 |
| Nitrates (mg/l) | 4.22 | 13.64 | 9.67 | 1.73 |
| Ammonium (mg/l) | 0.011 | 0.973 | 0.23 | 0.23 |
| Sulfates (mg/l) | 42.66 | 86.70 | 67.17 | 10.88 |
| Oxydabilité (mg/l) | 0.75 | 3.61 | 2.16 | 0.75 |
| Fe (mg/l) | 0.042 | 0.799 | 0.18 | 0.14 |
| Cu (mg/l) | 0.036 | 0.539 | 0.13 | 0.11 |
| Cd (mg/l) | 0.088 | 0.378 | 0.14 | 0.04 |
| Pb (mg/l) | 0.069 | 0.307 | 0.11 | 0.04 |
| Ni (mg/l) | 0.115 | 0.300 | 0.15 | 0.03 |
| Zn (mg/l) | 0.207 | 0.449 | 0.25 | 0.04 |
| Cr (mg/l) | 0.0143 | 0.2780 | 0.07 | 0.03 |

La moyenne et l'écart-type seront utilisés pour le prétraitement des données brutes pour l'application de l'ACP. Avant d'appliquer l'analyse en composantes principales à la matrice des données, ces dernières sont examinées pour visualiser le poids, et l'influence de chaque variable mesurée sur le modèle chimiométrique, en appliquant les statistiques descriptives (moyenne, écart-type, médiane, quantiles), comme le montrent les figures II.II.26 et II.II.27. D'après les données originales des résultats bruts obtenus des analyses physico-chimiques, des variations entre tous les paramètres physico-chimiques ont été clairement observées.

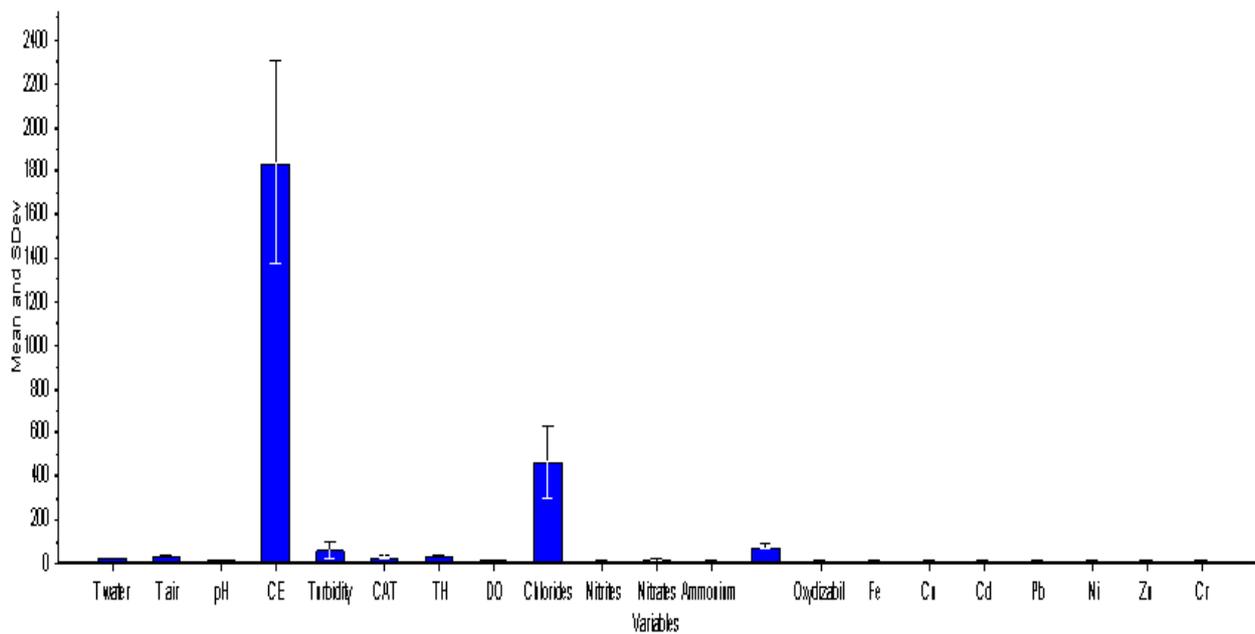


Figure II.II.26 : Graphique de la moyenne et de l'écart-type des différentes variables.

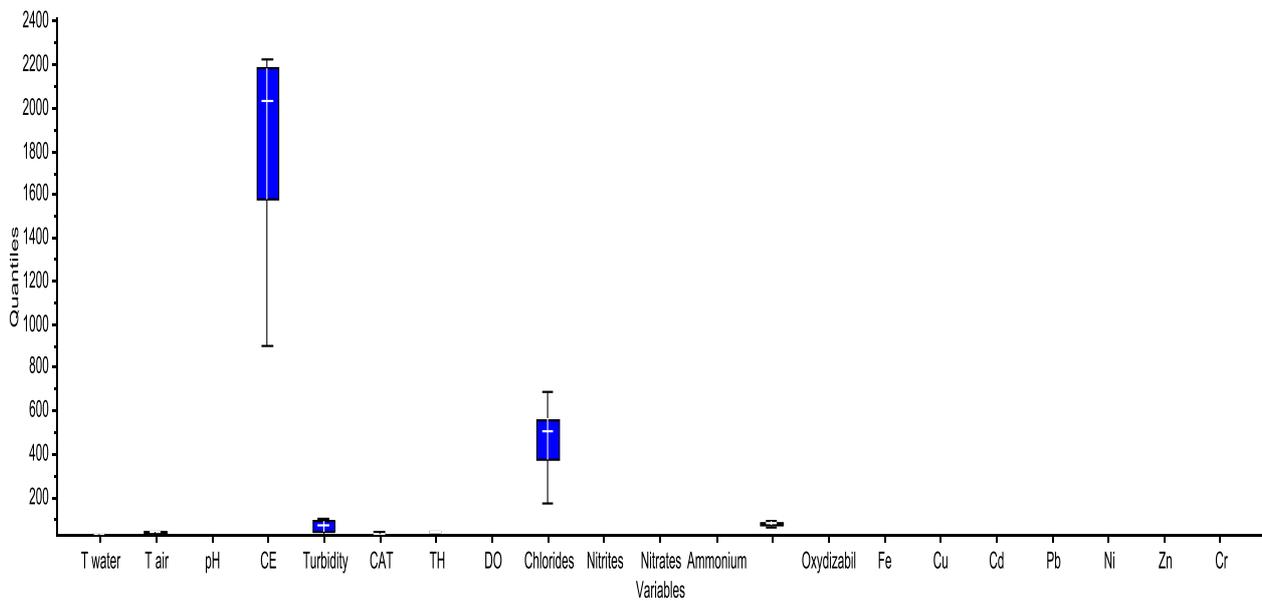


Figure II.II.27 : Diagrammes en boites à moustache des différentes variables.

Les statistiques descriptives montrent une grande différence entre les données statistiques de toutes les variables étudiées, au niveau des huit stations d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia. Dans un premier temps, nous avons comparé les différentes variances des 21 variables entre elles. Il ressort clairement de cette matrice de données brutes, que les variables diffèrent considérablement et présentent des dispersions non homogènes. L'unité de mesure varie en fonction de la nature du paramètre physicochimique étudié.

Les figures II.II.26 et II.II.27 montrent que certaines variables (paramètres physico-chimiques) comme la conductivité électrique, la turbidité, les chlorures et les sulfates, ont des valeurs importantes, elles vont donc avoir une influence majeure sur le modèle chimiométrique, par rapport aux autres paramètres. Par conséquent, un prétraitement est nécessaire, ce dernier est effectué en soustrayant la moyenne de la colonne correspondante de chaque élément des données, et en la divisant par l'écart-type de la colonne correspondante. Donc, les variables vont avoir des variances unitaires (échelle), et elles vont avoir la même importance dans l'application, et la construction du modèle d'analyse en composantes principales.

2.2. Analyse multivariée des données (Application de l'analyse en composantes principales)

Comme tous les outils chimiométriques, l'analyse en composantes principales (ACP) traite tous les types d'ensembles de données, c'est-à-dire les tableaux contenant de nombreux individus et peu de variables, ou avec peu d'individus et beaucoup de variables. Les méthodes d'analyse de données chimiométriques telle que l'ACP, fournissent un outil puissant pour l'analyse et l'interprétation de grandes données multivariées de paramètres d'analyses physico-chimiques. Cette approche peut représenter la variabilité totale des données originales dans un nombre minimal de composantes principales.

L'analyse en composantes principales, est une méthode d'analyse multivariée qui est de plus en plus utilisée pour visualiser les données sous forme de graphiques simples, ce qui est très difficile à faire avec de nombreux tableaux des statistiques univariées [16]. C'est une analyse exploratoire des données, qui est principalement utilisée pour établir des relations globales entre ces données. L'objectif de l'ACP est de déterminer l'information sous-jacente à partir de données brutes multivariées [17].

Les valeurs moyennes de chaque paramètre, au niveau de chaque station, durant les trois périodes d'échantillonnage, ont été regroupées dans une matrice de données mathématiques composée de 21×8 éléments. Un total de 8 lignes qui représente les échantillons d'eau, et de 21 colonnes formés par les 21 variables (paramètres physicochimiques). L'ACP a été appliqué à l'aide du logiciel Unscrambler. Les principales composantes ont été obtenues par la combinaison linéaire des variables initiales, qui y sont plus ou moins corrélées. Ces composantes définissent donc un espace de dimension réduite, dans lequel sont projetées les variables initiales représentant le maximum d'informations.

Selon la figure II.II.28, le modèle PCA obtenu à partir de l'ensemble des données prétraitées, est défini par quatre composantes principales (PCs) avec une variance totale de 98%, mais les résultats peuvent être interprétés par les deux premières composantes principales PCs avec une variance de 84%. Les deux premières PCs ont été extraites, et utilisées dans des diagrammes bidimensionnels à deux variables. Les deux premières composantes principales, couvrent autant que possible la variation maximale de l'ensemble de données. La deuxième composante principale est orthogonale à la première et couvre habituellement la variation restante dans la mesure du possible, mais moins que la première composante, et ainsi de suite [18].

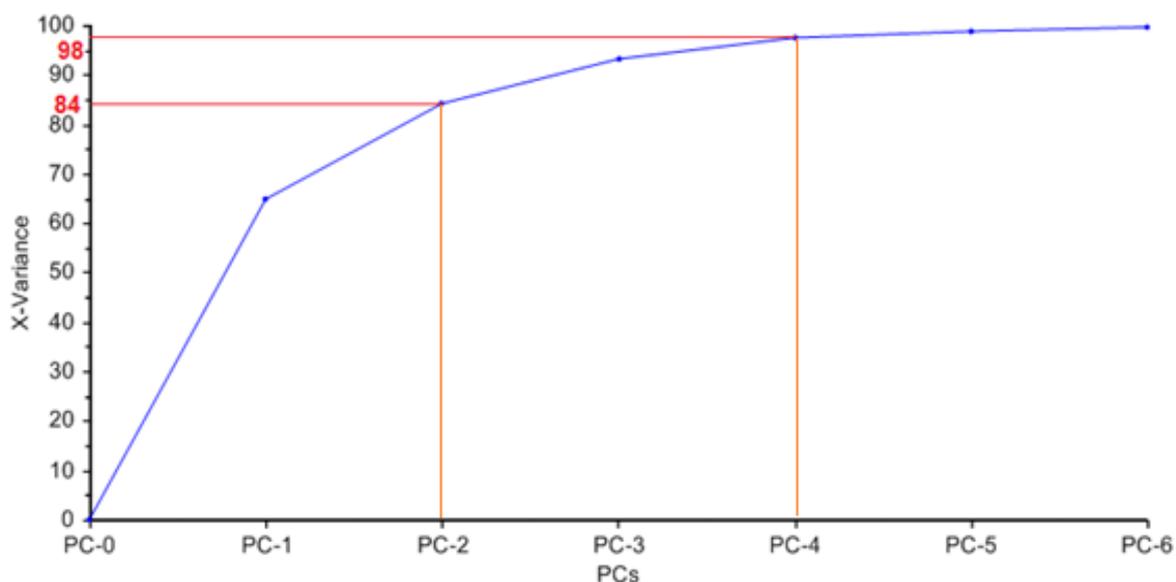


Figure II.II.28 : Variance expliquée de chaque composante principale.

Le graphique des loadings des variables, le graphique des scores des stations d'échantillonnage et la représentation graphique des stations d'échantillonnage et des variables (Bi-plot), ont été effectués à partir des données brutes prétraitées.

L'analyse de la distribution des stations d'échantillonnage dans le plan formé par les deux premières composantes principales PC1 et PC2, permet de mettre en évidence les similitudes et les dissemblances existantes entre les sites, en fonction de leur composition physico-chimique. Afin d'étudier la dispersion des huit points d'échantillonnage le long de la rivière Oum Er Rbia, le graphique des scores (pour les sites d'échantillonnage) représenté dans la figure II.II.29, indique et identifie les liens entre toutes les stations d'échantillonnage étudiées.

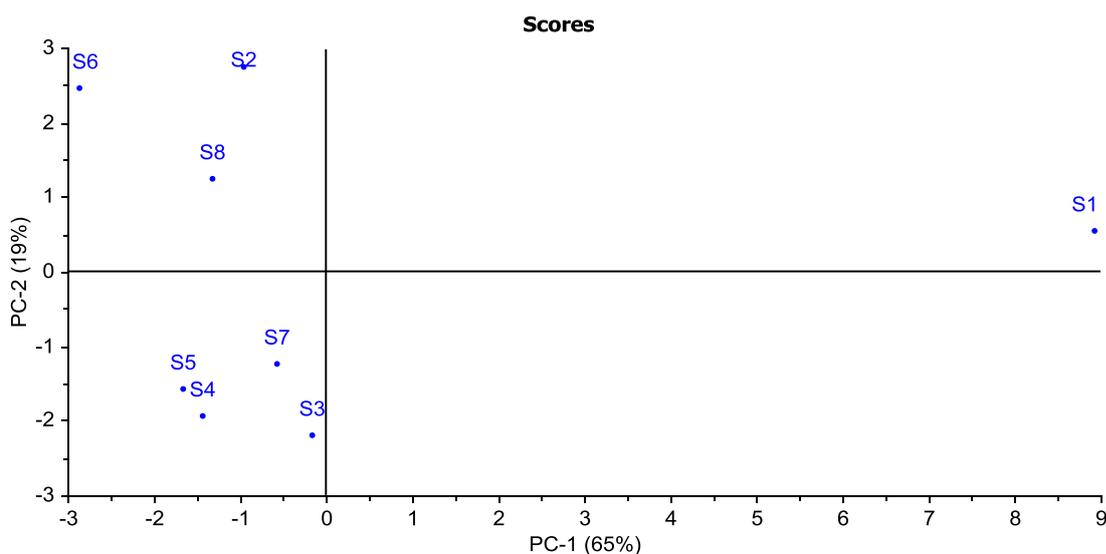


Figure II.II.29 : Graphique des scores des échantillons d'eau de la rivière Oum Er Rbia dans chaque station d'échantillonnage.

Tableau II.II.11 : Projection des stations d'échantillonnage dans l'espace formé par PC1 et PC2.

| Scores | PC1 | PC2 | Scores | PC1 | PC2 |
|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| S1 | 8.9227 | 0.5402 | S5 | -1.6504 | -1.5890 |
| S2 | -0.9534 | 2.7306 | S6 | -2.8586 | 2.4601 |
| S3 | -0.1489 | -2.2069 | S7 | -0.5592 | -1.2333 |
| S4 | -1.4422 | -1.9354 | S8 | -1.3101 | 1.2336 |

Le graphique des scores, représente la dispersion des différents échantillons d'eau dans l'espace formé par les deux premières composantes principales PC1 et PC2, pour mieux comprendre la distribution et la relation entre les stations d'échantillonnage. La distance entre les stations indique leur similarité ou leur dissimilitude. La première composante principale représente 65 % de l'information, tandis que la seconde n'explique que 19 % avec une variance totale de 84 % dans l'ensemble de données. A partir du graphique des scores (Figure II.II.29) et du tableau II.II.11, nous avons observé que les échantillons S1, S5, S6 et S8 sont bien exprimés par la première composante principale, tandis que les échantillons S2, S3, S4 et S7 sont bien représentés par la deuxième composante principale du modèle ACP obtenu à partir de la matrice de données.

Selon le graphique des scores aussi, nous avons constaté que les sites (S2, S6 et S8), sont proches les uns des autres, ce qui signifie que ces trois stations d'échantillonnage ont des caractéristiques physicochimiques similaires. La même explication est appliquée pour les stations suivantes: S3, S4, S5 et S7. Le graphique des scores est utilisé pour montrer la relation entre les points d'échantillonnage, en fonction de leur proximité dans le plan formé

par les deux premières composantes principales PC1 et PC2. Nous avons remarqué aussi que le site d'échantillonnage (S1), est très loin des autres sites selon le diagramme des scores, donc ce site présente des propriétés totalement différentes par rapport aux autres sites.

Cette technique a permis de mettre en évidence facilement les sites d'échantillonnage qui présentent les mêmes caractéristiques physico-chimiques, et le même degré de pollution le long de la rivière. Plusieurs chercheurs, ont utilisé le graphique des scores des composantes principales, pour élucider la distribution des sites d'échantillonnage [19-21].

Dans cette partie du travail, la corrélation bivariée qui est un outil statistique est utilisée pour comprendre la relation entre tous les paramètres physico-chimiques étudiés. La figure II.II.30 montre le graphique des loadings PCA, qui décrit la distribution des variables dans l'espace formé par les deux premières composantes principales, expliquant 84% de la variance dans les données expérimentales originales. D'après le graphique des loadings (Figure II.II.30) et le tableau II.II.12, toutes les variables ont des loadings importants, loin de l'origine et bien réparties dans l'espace formé par les deux premières composantes principales PC1 et PC2. Ainsi, toutes les variables sont très importantes et expliquent beaucoup de poids, ce qui aide à décrire la variation de l'ensemble des données du modèle ACP élaboré.

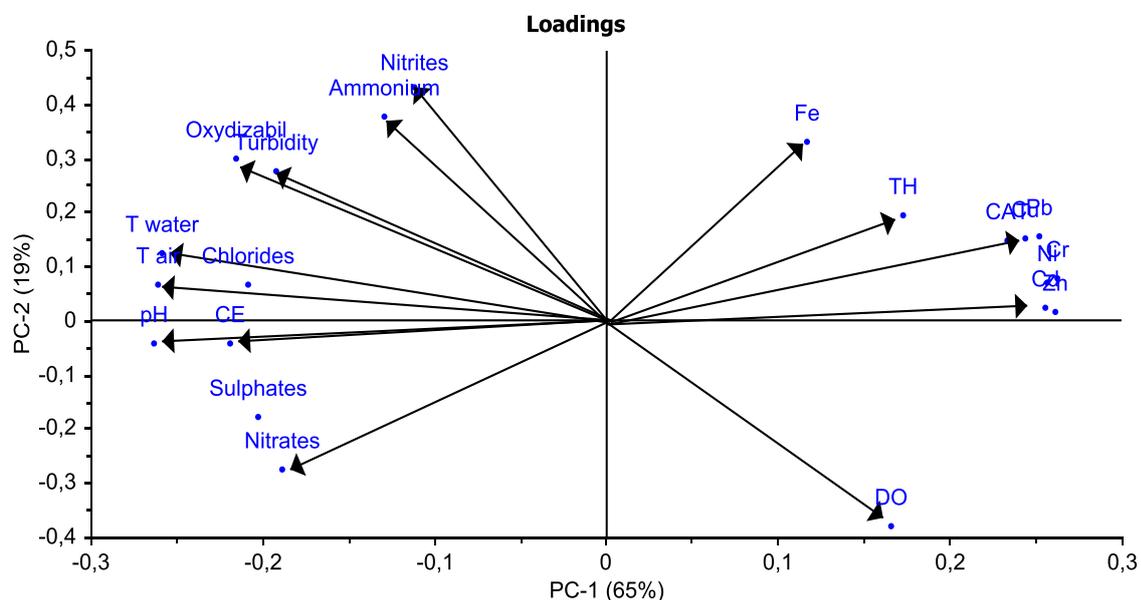


Figure II.II.30 : Graphique des loadings des différentes variables étudiées.

La première composante principale PC1 (65% de la variance totale), est principalement contribué et caractérisé par les loadings des variables suivantes : température de l'air, température de l'eau, CE, Ni, Zn Pb, Cd, Cr, Cu, sulfates, TAC, chlorures et pH, alors que les

variables : OD, TH, Oxydabilité, Fe, nitrites, nitrates, turbidité et ammonium, sont plus importants au niveau de la deuxième composante principale PC2 (19% de la variance). L'étude de la corrélation linéaire bivariée entre les paramètres physico-chimiques étudiés, donne des informations sur les associations et les relations entre eux.

La corrélation est calculée après centrage à la moyenne et standardisation des données brutes à partir des résultats obtenus. Nous avons une forte corrélation positive entre les paires de paramètres physico-chimiques suivants: température de l'air/température de l'eau (0.972), oxydabilité/turbidité (0.854), ammonium/nitrites (0.855), chlorures/CE (0.941), TH/TAC (0.851), température de l'eau/pH (0.896) et entre tous les métaux lourds (0.256 à 0.989). Des corrélations négatives sont observées pour les paires de paramètres suivants : OD/température de l'eau (-0.800), oxydabilité/OD (-0.950), ammonium/OD (-0.909), nitrites/OD (-0.916), température de l'eau/métaux lourds (-0.321 à 0.874).

L'analyse des variables a clairement montré des corrélations positives et négatives entre les différents paramètres étudiés. Une forte corrélation positive entre la température de l'air et la température de l'eau, est clairement observée. La corrélation positive entre le pH et la température de l'eau est constatée le long de la rivière, cette augmentation en parallèle de la température avec le pH est marquée dans la littérature, elle indique que dans la plupart des eaux naturelles, le pH se situe généralement entre 6 et 8.5, alors que dans les eaux chaudes il se situe entre 5 et 9 [22], une corrélation positive est aussi marquée entre la CE et les chlorures. Ces valeurs élevées de la conductivité électrique et des chlorures qui sont en positive corrélation, sont dues essentiellement au caractère minéral qui pourrait être associé au substrat traversé par la rivière [23].

De plus, une conductivité élevée traduit soit un pH anormal, le plus souvent une salinité élevée [24, 25], qui est observée le long de la rivière. Une autre forte corrélation positive entre l'oxydabilité et la turbidité est observée, en raison de la présence de diverses particules organiques, argile de colloïdes, plancton, ... etc. La turbidité peut être favorisée par les précipitations [26]. La corrélation positive est clairement observée aussi, entre le TH et le TAC, du fait que la dureté et l'alcalinité de l'eau sont généralement corrélées dans les écosystèmes aquatiques; d'une manière générale, l'eau douce a une dureté et une alcalinité faibles et l'eau dure a une dureté et une alcalinité élevées [27]. D'autres corrélations positives sont notées entre l'azote ammoniacal et les nitrites, et entre tous les métaux lourds, ...etc.

Des corrélations positives significatives ont été trouvées entre tous les métaux lourds étudiés, ce qui suggère que ces éléments, proviennent d'une source commune provenant principalement de roches mères et de minéraux carbonatés [28]. Pour les corrélations négatives, une forte corrélation négative est observée entre la température de l'eau et l'OD, les concentrations d'OD ont une relation inverse avec les températures des cours d'eau, de sorte que, lorsque les températures augmentent, la concentration d'OD dans l'eau diminue [29]. Les teneurs en OD, sont peu faibles à cause des températures chaudes des cours d'eau [30]. La concentration d'OD dans l'eau est généralement liée aux effets de plusieurs facteurs tels que la température, la salinité et l'eutrophisation. Une autre corrélation négative est marquée entre l'oxydabilité et l'OD, elle est due essentiellement à la consommation d'oxygène dissous par les microorganismes afin de dégrader la matière organique (oxydabilité élevée). Les nitrites sont également corrélés négativement à l'OD. Le graphique des loadings comme étape de cette analyse chimiométrique, est une méthode efficace qui montre couramment la relation entre tous les paramètres physico-chimiques étudiés.

Tableau II.II.12 : Matrice de corrélation des différentes variables étudiées.

| | T eau | T air | pH | CE | Turbidité | TAC | TH | OD | Chlorures | Nitrites | Nitrates | Ammonium | Sulfates | Oxydabilité | Fe | Cu | Cd | Pb | Ni | Zn | Cr |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-----------|---------|---------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T eau | 1 | 0.972** | 0.896** | 0.664 | 0.863** | -0.802* | -0.582 | -0.800* | 0.692 | 0.592 | 0.502 | 0.675 | 0.581 | 0.897** | -0.321 | -0.817* | -0.837** | -0.828* | -0.857** | -0.880** | -0.874** |
| T air | 0.972** | 1 | 0.946** | 0.691 | 0.823* | -0.782* | -0.577 | -0.688 | 0.721* | 0.454 | 0.643 | 0.537 | 0.558 | 0.819* | -0.293 | -0.854** | -0.891** | -0.855** | -0.910** | -0.932** | -0.929** |
| pH | 0.896** | 0.946** | 1 | 0.833* | 0.637 | -0.821* | -0.614 | -0.513 | 0.832* | 0.296 | 0.732* | 0.312 | 0.710* | 0.703 | -0.388 | -0.859** | -0.952** | -0.899** | -0.949** | -0.963** | -0.983** |
| CE | 0.664 | 0.691 | 0.833* | 1 | 0.282 | -0.586 | -0.234 | -0.380 | 0.941** | 0.318 | 0.567 | 0.120 | 0.856** | 0.621 | -0.223 | -0.591 | -0.887** | -0.741* | -0.870** | -0.816* | -0.812* |
| Turbidité | 0.863** | 0.823* | 0.637 | 0.282 | 1 | -0.510 | -0.461 | -0.871** | 0.412 | 0.701 | 0.258 | 0.857** | 0.122 | 0.854** | -0.009 | -0.574 | -0.587 | -0.495 | -0.531 | -0.672 | -0.619 |
| TAC | -0.802* | -0.782* | -0.821* | -0.586 | -0.510 | 1 | 0.851** | 0.369 | -0.479 | -0.145 | -0.640 | -0.302 | -0.775* | -0.508 | 0.813* | 0.914** | 0.703 | 0.931** | 0.794* | 0.747* | 0.827* |
| TH | -0.582 | -0.577 | -0.614 | -0.234 | -0.461 | 0.851** | 1 | 0.161 | -0.148 | 0.095 | -0.602 | -0.242 | -0.446 | -0.244 | 0.791* | 0.818* | 0.490 | 0.724* | 0.494 | 0.580 | 0.665 |
| OD | -0.800* | -0.688 | -0.513 | -0.380 | -0.871** | 0.369 | 0.161 | 1 | -0.519 | -0.916** | 0.065 | -0.909** | -0.200 | -0.950** | -0.135 | 0.342 | 0.487 | 0.357 | 0.459 | 0.523 | 0.456 |
| Chlorures | 0.692 | 0.721* | 0.832* | 0.941** | 0.412 | -0.479 | -0.148 | -0.519 | 1 | 0.451 | 0.419 | 0.199 | 0.669 | 0.700 | -0.012 | -0.465 | -0.847** | -0.605 | -0.798* | -0.787* | -0.767* |
| Nitrites | 0.592 | 0.454 | 0.296 | 0.318 | 0.701 | -0.145 | 0.095 | -0.916** | 0.451 | 1 | -0.253 | 0.855** | 0.145 | 0.863** | 0.306 | -0.075 | -0.336 | -0.126 | -0.258 | -0.337 | -0.235 |
| Nitrates | 0.502 | 0.643 | 0.732* | 0.567 | 0.258 | -0.640 | -0.602 | 0.065 | 0.419 | -0.253 | 1 | -0.094 | 0.570 | 0.196 | -0.477 | -0.837** | -0.772* | -0.806* | -0.769* | -0.785* | -0.813* |
| Ammonium | 0.675 | 0.537 | 0.312 | 0.120 | 0.857** | -0.302 | -0.242 | -0.909** | 0.199 | 0.855** | -0.094 | 1 | 0.056 | 0.831* | 0.084 | -0.319 | -0.327 | -0.262 | -0.266 | -0.395 | -0.314 |
| Sulfates | 0.581 | 0.558 | 0.710* | 0.856** | 0.122 | -0.775* | -0.446 | -0.200 | 0.669 | 0.145 | 0.570 | 0.056 | 1 | 0.436 | -0.639 | -0.684 | -0.725* | -0.828* | -0.792* | -0.672 | -0.720* |
| Oxydabilité | 0.897** | 0.819* | 0.703 | 0.621 | 0.854** | -0.508 | -0.244 | -0.950** | 0.700 | 0.863** | 0.196 | 0.831* | 0.436 | 1 | 0.033 | -0.523 | -0.720* | -0.564 | -0.679 | -0.735* | -0.668 |
| Fe | -0.321 | -0.293 | -0.388 | -0.223 | -0.009 | 0.813* | 0.791* | -0.135 | -0.012 | 0.306 | -0.477 | 0.084 | -0.639 | 0.033 | 1 | 0.670 | 0.256 | 0.674 | 0.407 | 0.295 | 0.427 |
| Cu | -0.817* | -0.854** | -0.859** | -0.591 | -0.574 | 0.914** | 0.818* | 0.342 | -0.465 | -0.075 | -0.837** | -0.319 | -0.684 | -0.523 | 0.670 | 1 | 0.814* | 0.969** | 0.871** | 0.865** | 0.911** |
| Cd | -0.837** | -0.891** | -0.952** | -0.887** | -0.587 | 0.703 | 0.490 | 0.487 | -0.847** | -0.336 | -0.772* | -0.327 | -0.725* | -0.720* | 0.256 | 0.814* | 1 | 0.860** | 0.942** | 0.989** | 0.969** |
| Pb | -0.828* | -0.855** | -0.899** | -0.741* | -0.495 | 0.931** | 0.724* | 0.357 | -0.605 | -0.126 | -0.806* | -0.262 | -0.828* | -0.564 | 0.674 | 0.969** | 0.860** | 1 | 0.939** | 0.880** | 0.930** |
| Ni | -0.857** | -0.910** | -0.949** | -0.870** | -0.531 | 0.794* | 0.494 | 0.459 | -0.798* | -0.258 | -0.769* | -0.266 | -0.792* | -0.679 | 0.407 | 0.871** | 0.942** | 0.939** | 1 | 0.934** | 0.950** |
| Zn | -0.880** | -0.932** | -0.963** | -0.816* | -0.672 | 0.747* | 0.580 | 0.523 | -0.787* | -0.337 | -0.785* | -0.395 | -0.672 | -0.735* | 0.295 | 0.865** | 0.989** | 0.880** | 0.934** | 1 | 0.985** |
| Cr | -0.874** | -0.929** | -0.983** | -0.812* | -0.619 | 0.827* | 0.665 | 0.456 | -0.767* | -0.235 | -0.813* | -0.314 | -0.720* | -0.668 | 0.427 | 0.911** | 0.969** | 0.930** | 0.950** | 0.985** | 1 |

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed), *Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

La distribution des échantillons et des variables sur le graphique du bi-plot, montre qu'il est possible de distinguer plus facilement différents groupes d'échantillons. Les loadings des variables et les scores des stations d'échantillonnage, sont représentés et les résultats obtenus sont présentés au niveau de la figure II.II.31. Le bi-plot montre l'interprétation de la relation entre les échantillons et le comportement des variables, dans l'espace PCs formé par les deux premières composantes principales (PC1 et PC2). Il est utilisé dans cette étude pour obtenir des groupes de stations d'échantillonnage, en fonction des caractéristiques de la composition physico-chimique de l'eau.

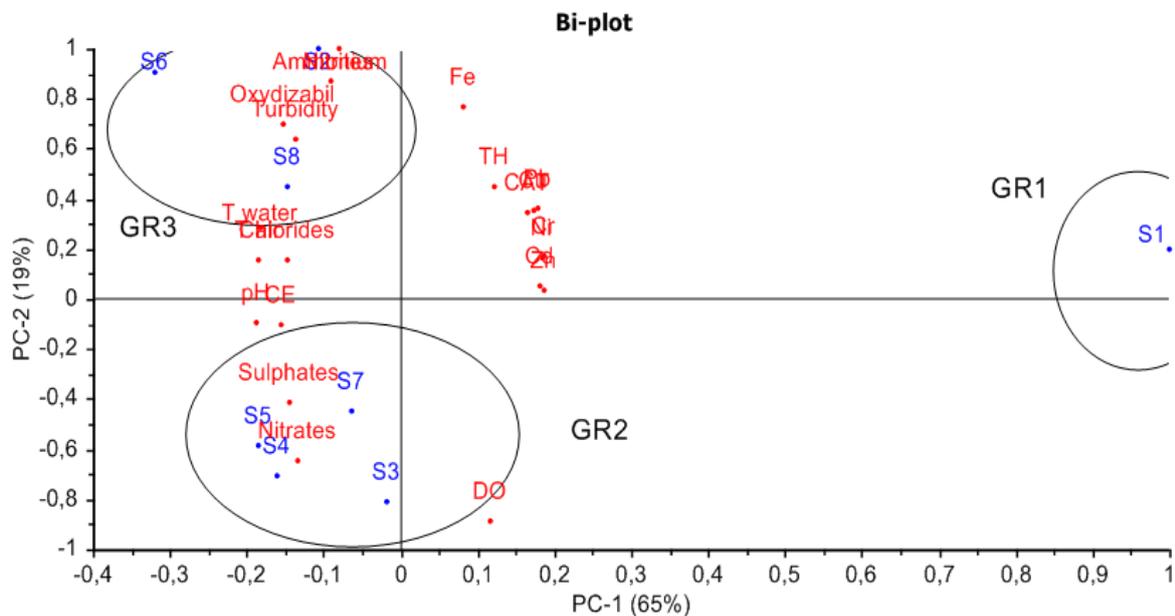


Figure II.II.31 : Graphique de bi-plot des variables et des stations d'échantillonnage, défini par les deux premières composantes principales (PC1-PC2).

Le Bi-plot représente la projection des loadings (paramètres) sur le graphique des scores (échantillons). D'après la figure II.II.31, nous avons constaté que la rivière Oum Er Rbia révèle la présence de trois groupes d'eau (GR1, GR2 et GR3). Le premier groupe (GR1) est formé par la station S1 située en amont de la rivière (les sources). Il se caractérise par une eau à basse température; les paramètres polluants sont très faibles par rapport aux autres groupes, un peu chargés en certains paramètres tels que la dureté totale, le titre alcalimétrique complet (TAC) et les métaux lourds, ce site est caractérisé par une eau de bonne qualité par rapport aux autres stations.

Le deuxième groupe du cours d'eau (GR2) a rassemblé essentiellement les stations S3, S4, S5 et S7 (riches en nitrates et sulfates ...), exprimées par les deux PCs et situées en amont et en aval (S3, S4) de Zawiat Cheikh et respectivement en amont des villes de

Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh (S5, S7), ce groupe est caractérisé par l'abondance des teneurs en oxygène dissous, en nitrates et en sulfates, avec des valeurs significatives en pH, chlorures et la conductivité électrique comparativement au premier groupe, les stations constituant le deuxième groupe sont affectées par les activités agricoles exercées dans la zone étudiée, et ont une pollution moyenne.

Le troisième groupe (GR3) est constitué par les stations (S2, S6 et S8) situées en aval des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh. Ce groupe indique la présence d'une forte liaison avec les paramètres suivants : l'oxydabilité, la turbidité, les nitrites, l'ammonium et les chlorures avec des teneurs faibles en oxygène dissous, en raison du rejet des eaux usées des villes voisines directement dans la rivière sans aucun traitement préalable. Ce groupe est caractérisé par des valeurs de température élevées que les deux autres groupes et a une qualité de l'eau inférieure à celle des deux premiers groupes, ce groupe comporte les stations ayant les sources de pollution les plus importantes. Les stations formant ce groupe représentent les principales sources de contamination de la rivière Oum Er Rbia. Ce groupe correspond aux zones à plus forte influence urbaine. Pour les paramètres suivants : pH, TH, CE, Cr, Zn, Cr, Cd, Pb et Cu, ils sont à la même position du groupe 2 (GR2) et du groupe 3 (GR3).

IV. Conclusion

Dans ce travail, les échantillons d'eau de surface prélevés aux différents endroits le long de la rivière Oum Er Rbia, ont été analysés pour divers paramètres physiques et chimiques en trois périodes d'échantillonnage de 2016 à 2017. L'application d'un outil chimiométrique, tel que l'analyse en composantes principales basée sur l'analyse des données obtenues, a offert la possibilité de simplifier l'analyse et l'interprétation des résultats de ce milieu aquatique, afin de savoir les principales sources de contamination responsables de la pollution de cette rivière.

Le modèle d'analyse en composantes principales a réduit le nombre de variables dans les deux premières composantes principales PCs, avec une variance totale de 84% et a montré les similitudes, les dissemblances et les ressemblances entre les sites d'échantillonnage, en fonction de leurs caractéristiques des eaux au niveau de la rivière et les corrélations possibles entre les variables étudiées. La technique chimiométrique appliquée à l'analyse des données, a montré et suggéré avec succès l'existence de trois groupes (GR1 (S1), GR2 (S3, S4, S5 et S7) et GR3 (S2, S6 et S8)) d'eau clairement

séparés, tout en montrant les sources de contamination au niveau du groupe 3 (GR3). L'ACP a mis en évidence les corrélations entre les sites et les paramètres physicochimiques.

Les activités anthropiques affectant principalement la qualité de l'eau le long de la rivière Oum Er Rbia sont urbaines, en particulier au niveau des sites S2, S6 et S8 et agricoles, notamment dans toutes les autres zones sauf S1. Cette étude a montré que l'intégration de l'approche chimiométrique peut être utilisée, comme un outil approprié et efficace, tout en économisant du temps, en simplifiant l'étude, en réduisant le coût de la surveillance des eaux de cette rivière et en classant les stations selon l'état de pollution de chaque site d'échantillonnage.

V. Références bibliographiques

- [1] Sabater, S., Barceló, D., De Castro-Catalá, N., Ginebreda, A., Kuzmanovic, M., Petrovic, M., Picó, Y., Ponsatí, L., Tornés, E., Muñoz, I. (2016). Shared effects of organic microcontaminants and environmental stressors on biofilms and invertebrates in impaired rivers. *Environ. Pollut.*, 210:303-314.
- [2] Zhang, Z.I., Tao, F., Du, J., Shi, P., Yu, D., Meng, Y., Sun, Y. (2010). Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts-a case study of the Xiangjiang River, China. *Environ. Manage.*, 91(12):2483-2490.
- [3] Felipe-Sotelo, M., Andrade, J.M., Carlosena, A., Tauler, R. (2007). Temporal characterization of river waters in urban and semi-urban areas using physico-chemical parameters and chemometric methods. *Analytica Chimica Acta.*, 583:128-137.
- [4] Kowalkowski, T., Zbytniewski, R., Szpejna, J., Buszewski, B. (2006). Application of chemometrics in river water classification. *Water Res.*, 40:744-752.
- [5] Satheeshkumar, P., Khan, A.B. (2011). Identification of mangrove water quality by multivariate statistical analysis methods in Pondicherry coast. *India. Environ. Monit. Assess.*, 184(6):3761-3774.
- [6] Simeonov, V., Stratis, J.A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M., Kouimtzi, T. (2003). Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Res.*, 37:4119-4124.
- [7] Vandeginste, B.M.G., Massart, D.L., Buydens, L.M.C., de Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1998). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part B*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- [8] Wu, W., Massart, L.D., De Jong, S. (1997). Kernel-PCA algorithms for wide data Part II: Fast cross-validation and application in classification of NIR data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37(2):271-280.
- [9] Platikanov, S., Baquero, D., González, S., Martín-Alonso, J., Paraira, M., Cortina, J.L., Tauler, R. (2019). Chemometric analysis for river water quality assessment at the intake of drinking water treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 667:552-562.
- [10] Ismail, A., Toriman, M.E., Juahir, H., Zain, S.M., AbdulHabir, N.L., Retnam, A., Kamaruddin, M.K.A., Umar, R., Azid, A. (2016). Spatial assessment and source

identification of heavy metals pollution in surface water using several chemometric techniques. *Mar. Pollut. Bull.*, 106(1-2):292-300.

[11] Tripathi, D.M., Singh, D., Tripathi, S. (2016). Chemometric Characterization and source apportionment of water quality in tropical cities. *Int. J. Chem. Mater. Environ. Res.*, 3(3):42-48.

[12] Azhar, S.C., Aris, A.Z., Yusoff, M.K., Ramli, M.F., Juahir, H. (2015). Classification of river water quality using multivariate analysis. *Procedia Environ. Sci.*, 30:79-84.

[13] Mendiguchía, C., Moreno, C., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M. (2004). Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water, a case study: Guadalquivir River (Spain). *Analytica Chimica Acta.*, 515:143-149.

[14] Brodnjak-Vončina, D., Dobčnik, D., Novič, M., Zupan, J. (2002). Chemometrics characterisation of the quality of river water, *Analytica Chimica Acta.*, 462:87-100.

[15] Norme Marocaine (N.M 03.7.001). Norme Marocaine Homologuée Par arrêté conjoint du Ministre de l'Équipement et du Transport du Ministre de la Santé, du Ministre de l'Aménagement du territoire, de l'Eau et de l'Environnement et du Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Télécommunications. Elaborée par le comité technique de normalisation des eaux d'alimentation humaine éditée et diffusée par le service de normalisation industrielle Marocaine (SNIMA).

[16] Binögl, D., Ay, Ü., Bozbas, S.K., Uzgören, N. (2013). Chemometric evaluation of the heavy metals distribution in waters from the Dilovası region in Kocaeli, Turkey. *Mar. Pollut. Bull.*, 68:134-139.

[17] Breton, R.G. (2007). *Applied Chemometrics for Scientists*. John Wiley & Sons Ltd., England.

[18] Kara, D. (2009). Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis. *Food Chem.*, 114:347-354.

[19] Fabricio, C., Rosa, A., Rafael, P., Marisol, V., Enrique, C. (2011). Modelling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial water reservoir in the semiarid Midwest of Argentina. *Anal. Chim. Acta.*, 705:243-252.

[20] Ruggieri, N., Castellano, M., Capello, M., Maggi, S., Povero, P. (2011). Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the Port of Genoa, Italy, from 2000 to 2007. *Mar. Pollut. Bull.*, 62:340-349.

[21] Vialle, C., Sablayrolles, C., Lovera, M., Jacob, S., Huau, M.C., Vignoles, M. (2011). Monitoring of water quality from roof runoff: interpretation using multivariate analysis. *Water Res.*, 45:3765-3775.

[22] Haut-Commissariat Aux Eaux et Forêt et la Lutte Contre la Désertification (HCEFLCD). (2007). Etude diagnostique de la zone humide AL Massira-Faija, cercle d'EL Brouj et Cercle de Settat (Maroc). 242 p.

[23] Aw, S., N'Goran, E.B.Z., Siaka S., Parinet, B. (2011). Multivariate analysis for assessment of physicochemical quality of water of a tropical lake system: case of Yamoussoukro lakes (Côte d'Ivoire). *J. Appl. Biosci.*, 38:2573-2585.

[24] Rejsek, F. (2009). Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques, lycée de borda.

[25] Rodier, J. (1996). *L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eaux de mer*. 8^{ème} édition, DUNOD (éditeur), Paris, France, 1383 p.

[26] Rodier, J. (2009). *L'analyse de l'eau*, 9e édition. DUNOD (éditeur), Paris, France, 1579 p.

[27] Hammer, U.T. (1978). The saline lakes of Saskatchewan III. Chemical characterization. *Int. Rev. Gesamten Hydrobiol. Hydrogr.* 63(3):311-335.

[28] Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., Harikrishnan, N., Satapathy, K.K., Prasad, M.V.R., Kanagasabapathy, K.V. (2015). Multivariate statistical analysis of heavy metal

- concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India. Spectroscopical approach. Spectrochim. Acta., 137:589-600.
- [29] Chapra, S.C. (2008). Surface Water-quality Modeling, Waveland press. ISBN: 1478608307.
- [30] Jalali, M., Kolahchi, Z. (2009). Effect of irrigation water quality on the leaching and desorption of phosphorous from soil. Soil Sediment Contam., 18(5):576-589.

Chapitre III : Traitement des margines par infiltration percolation en colonne suivie d'un traitement biologique aérobie par des micro-organismes du sol

I. Introduction

Les margines sont des eaux usées nauséabondes qui posent de graves problèmes aux systèmes aquatiques et environnementaux. Dans la région méditerranéenne qui produit environ 97% des huiles d'olive mondiales, la production des margines est estimée à 30 millions de m³ par an [1]. Le Maroc est parmi les pays méditerranéens les plus producteurs d'huile d'olive. Cette industrie, si bénéfique pour l'économie nationale, génère des rejets liquides polluants dans l'environnement. Les quantités des margines produites au Maroc (sixième producteur mondial d'huile d'olive) sont estimées à plus de 250.000 m³ par an [2]. Les principaux déchets produits par l'industrie oléicole sont les margines. L'extraction de l'huile d'olive par différentes techniques, génère une quantité importante de sous-produits solides (grignons) et liquides (margines) pendant la saison de récolte, généralement de novembre à mars [3].

La méthode d'extraction, les conditions climatiques, le cultivar d'olivier et les caractéristiques du fruit, sont les principaux facteurs responsables des différences de caractéristiques des margines [4]. En effet, les margines ne sont pas facilement biodégradables en raison de leur forte demande chimique et biochimique en oxygène, de leur teneur élevée en composés phénoliques et de leur faible pH, ce qui entraîne des dangers majeurs pour le système environnemental liés à la contamination des sols, à la pollution des eaux, aux obstructions et inhibitions des cultures végétales, aux fuites dans les eaux souterraines et à l'arrêt des procédés d'épuration, ainsi que des impacts phytotoxiques pour les animaux aquatiques et les équilibres écologiques.

Le traitement des margines a été étudié par de nombreux chercheurs, utilisant plusieurs techniques de traitement pour éliminer les contaminants de ces eaux usées. Parmi ces procédés, il y a le lagunage ou l'évaporation naturelle et la concentration thermique [5], le compostage [6], les traitements avec l'argile [7], la coagulation-floculation [8], l'électrocoagulation [9], la réaction de Fenton [10]. Scoma et al, [11] ont étudié l'utilisation de l'approche physico-chimique et biologique comme technique pour le traitement des

margines. Le couplage des processus physico-chimiques et biologiques a fait l'objet de beaucoup d'attention ces dernières années, comme alternative de traitement prometteuse pour les effluents qui sont trop toxiques pour être traités biologiquement. L'ensemble de ces méthodes proposées par ces différents chercheurs, n'ont pas encore abouti à des résultats tout à fait satisfaisants dans le traitement de ce liquide noir, c'est pourquoi notre travail vise à étudier l'efficacité et la faisabilité du traitement des margines par infiltration percolation en colonne, suivie d'un traitement biologique par les microorganismes du sol en conditions aérobies, afin d'évaluer la possibilité de réutiliser ces eaux usées. La capacité d'élimination des composés phénoliques, de la DBO₅, de la DCO et les matières en suspension ont été évaluées.

II. Matériels et méthodes

1. Échantillonnage et origine des margines

Les margines utilisées dans cette étude, ont été collectées en janvier 2018 à partir d'une unité d'extraction d'huile d'olives, qui utilise un procédé traditionnel (maâsra) situé dans la région de Beni Mellal (Maroc) (Figure II.III.32). Aucun additif chimique n'a été utilisé pendant la production d'huile d'olive. Les margines ont été transportées dans des bouteilles de cinq litres (5 L), et entreposées dans un endroit sombre à une température approximative de 4°C, jusqu'à ce qu'elles soient nécessaires pour l'analyse.

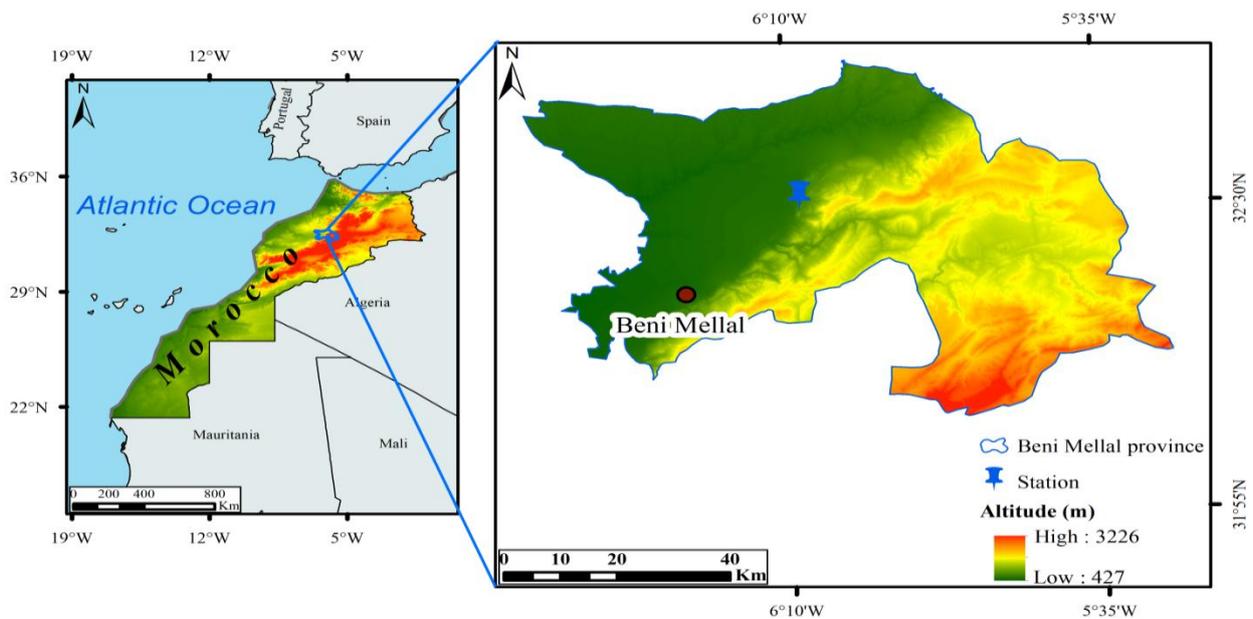


Figure II.III.32 : Carte montrant la station d'échantillonnage des margines au niveau de la province de Beni Mellal.

2. Méthodes d'analyses physicochimiques des margines

Les margines ont été caractérisées par les paramètres suivants : potentiel d'Hydrogène (pH), conductivité électrique (CE), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO₅), matières en suspension (MES) et polyphénols. La CE a été déterminée par un conductimètre ADWA AD3000, selon la norme NFT 90-111 [12], le pH a été mesuré par un pH-mètre HANNA HI2211, selon la norme NFT 90-017 [12], les MES (norme NFT 90-105), et la DCO (norme NFT 90-101) [12], ont été quantifiées selon Rejeseck, (2003) [12], pour la BOD₅, elle a été mesurée selon Rodier, (1996) [13], et les polyphénols ont été évalués selon la méthode du Folin-Ciocalteu décrite par Atanassova et al., (2005) [14]. Les différents paramètres physico-chimiques dans ce travail, sont mesurés avant et après chaque traitement des margines, pour montrer la différence de charge, la diminution ou l'augmentation de chaque paramètre étudié et l'efficacité du traitement utilisé.

2.1. Détermination du pH

La mesure du pH a été effectuée pour les différents échantillons des margines. Après l'étalonnage du pH-mètre (HANNA HI2211) et rinçage de l'électrode de mesure avec l'eau distillée, cette dernière est plongée dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine, après agitation et stabilisation, la valeur du pH trouvée est notée.

2.2. Détermination de la conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique est mesurée aussi pour les différents échantillons des margines. Après étalonnage et rinçage de la sonde du conductimètre (ADWA AD3000), l'électrode est plongée dans un bêcher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser, en prenant soin à ce que l'électrode soit complètement immergée. Après agitation de la margine et leur stabilisation, la valeur de la conductivité électrique trouvée sur l'appareil est marquée.

2.3. Détermination des matières en suspension (MES)

Les MES sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml (V) de margines à 4500 tours/mn pendant 20 minutes. Les culots déposés au fond du pot de la centrifugeuse, sont transvasés dans des capsules en porcelaine préalablement séchées à 105°C et pesées

(M_1). Nous avons rincé les pots de centrifugation avec de l'eau distillée et nous avons recueilli les eaux d'entraînement dans les capsules. Ensuite, nous avons séché ces capsules à l'étuve à une température de $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Après élimination totale de l'eau, nous avons laissé les capsules se refroidir dans un dessiccateur et nous avons pesé à nouveau les capsules (M_2). La différence de poids entre la capsule séchée et vide (sans échantillon) M_1 , et la capsule contenant l'échantillon M_2 détermine le taux des MES. Il est exprimé en g/l.

La teneur en MES est calculée à partir de la formule suivante :

$$[\text{MES}] \text{ (g/l)} = (M_2 - M_1) * 1000 / V$$

2.4. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

a. Principe

Le principe de cette méthode comprend deux étapes :

- Etape d'oxydation chimique des matières réductrices contenues dans les margines, par excès de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en milieu sulfurique (H_2SO_4) et en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) comme catalyseur, et de sulfate de mercure (HgSO_4), comme complexant des chlorures, à ébullition et à reflux pendant 2 heures dans un tube muni d'un réfrigérant à une température de $148^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- Etape de dosage de l'excès de dichromate de potassium par la solution de sulfate de fer II et d'ammonium, après minéralisation en présence de ferroïne, indicateur redox. La DCO correspond à la quantité de dioxygène, provenant de la réduction de dichromate nécessaire pour oxyder les matières oxydables.

b. Réactifs

- **Eau distillée.**
- **Acide sulfurique concentré ($d=1.84$).**
- **Solution de sulfate d'argent à 10 g/l dans l'acide sulfurique ($d=1.84$) :** Dissoudre 10 grammes du sulfate d'argent dans 40 ml d'eau distillée, ajouter 960 ml d'acide sulfurique avec précaution.
- **Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 0.12 mol/l :** Dissoudre 47 g du sulfate de fer II et d'ammonium dans 20 ml de l'eau distillée, ajouter l'acide sulfurique. Après refroidissement ajuster le volume à 1 litre. Il est préférable de

renouveler cette solution chaque jour, c'est-à-dire avant chaque dosage de la DCO.

- **Solution étalon de dichromate de potassium à 0.04 mol/l, contenant du sulfate de mercure II :** Dissoudre 80 g de sulfate de mercure II dans environ 800 ml d'eau distillée. Ajouter avec précaution 100 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir puis ajouter 11.767 g de dichromate de potassium (préalablement séché à 105°C pendant 2 heures). Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au volume. Cette solution est stable pendant environ un mois.

c. Procédure de mesure

Pour chaque échantillon, prélever 0.05 ml et compléter le volume jusqu'à 10 ml avec de l'eau distillée, ce qui correspond à un facteur de dilution de 200 (la prise d'essai est de 10 ml pour la mesure de la DCO). Transférer les échantillons dans les tubes du DCO-mètre (VELP Scientifica), et dans chaque tube, introduire 5 ml de la solution du dichromate de potassium qui contient 0.4 g de sulfate mercurique. Après agitation, ajouter lentement et avec précaution 15 ml d'acide de sulfate d'argent en agitant soigneusement les tubes, et en les refroidissant sous un courant d'eau froide. Porter à ébullition pendant 2 heures dans un bloc chauffant à une température de $148\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Laisser refroidir et compléter à 75 ml avec de l'eau distillée. Après refroidissement à température ambiante, titrer l'excès de dichromate par la solution de sulfate de fer II et d'ammonium de normalité **T** en présence de 1 à 2 gouttes de ferroïne (virage bleu-vert à brun-rouge). Noter le volume V_0 . Réaliser également un essai à blanc en remplaçant les 10 ml de la prise d'essai par de l'eau distillée. Le volume V_1 correspond au volume nécessaire pour réduire la totalité de dichromate dans l'échantillon d'essai à blanc (témoin).

d. Expression des résultats

La teneur en DCO exprimée en mg/l est donnée par la formule suivante:

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

Avec :

V_0 =Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage de l'échantillon (ml).

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

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

V=volume de la prise d'essai.

2.5. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅)

La mesure de la DBO₅ est faite par une méthode respirométrique, en utilisant un DBO-mètre de type VELP Scientifica. Prélèver un volume de 1 ml de margine (filtrée et centrifugée), et le diluer 100 fois avec de l'eau distillée. Au début, corriger le pH de chaque échantillon dans un intervalle de 6.5 et 7.5 par l'ajout de NaOH. Introduire chaque échantillon dans une bouteille de DBO-mètre. Après, régler la charge des bouchons à 999 mg d'O₂/l correspondante au volume introduit (100 ml). La dépression due à la consommation d'oxygène et l'adsorption du gaz carbonique par la potasse, est mesurée à l'aide du manomètre à mercure. Les valeurs de la DBO₅ sont exprimées comme suit :

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg d'O}_2\text{/l)} = \text{Valeurs lues} \times \text{facteur de dilution}$$

2.6. Détermination de la teneur en polyphénols totaux

a. Principe

Cette méthode est basée sur la réduction du réactif phospho-tungstique-phosphomolybdate (solution de Folin), en milieu légèrement alcalin par les ions phénolates. Une coloration bleue se forme lors de l'oxydation des phénols indépendamment de la nature du noyau phénolique. Cette méthode reste une des méthodes de dosage global des phénols la plus utilisée. Le Folin est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W₈O₂₃) et de molybdène (Mo₈O₂₃). La coloration produite est proportionnelle à la quantité des polyphénols présentes dans les margines.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de Atanassova et al., (2005)[14], qui ont fait le dosage des polyphénols totaux à une longueur d'onde de 725 nm. Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, l'acide gallique est utilisé comme standard, et comme équivalent de la concentration des polyphénols totaux existants dans les margines.

Le blanc est préparé de la même façon mais exempt d'échantillon. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard.

b. Préparation de la courbe d'étalonnage

Une solution de 200 mg/l d'acide gallique est préparée. Des dilutions à partir de cette solution sont préparées avec des facteurs de : 5/5, 4/5, 3/5, 2/5, 1/5 et 0.5/5 pour avoir différentes concentrations (Tableau II.III.13).

Tableau II.III.13 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe d'étalonnage standard des polyphénols totaux.

| Dilution | 5/5 | 4/5 | 3/5 | 2/5 | 1/5 | 0.5/5 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Concentration (mg d'acide gallique/l) | 200 | 160 | 120 | 80 | 40 | 20 |

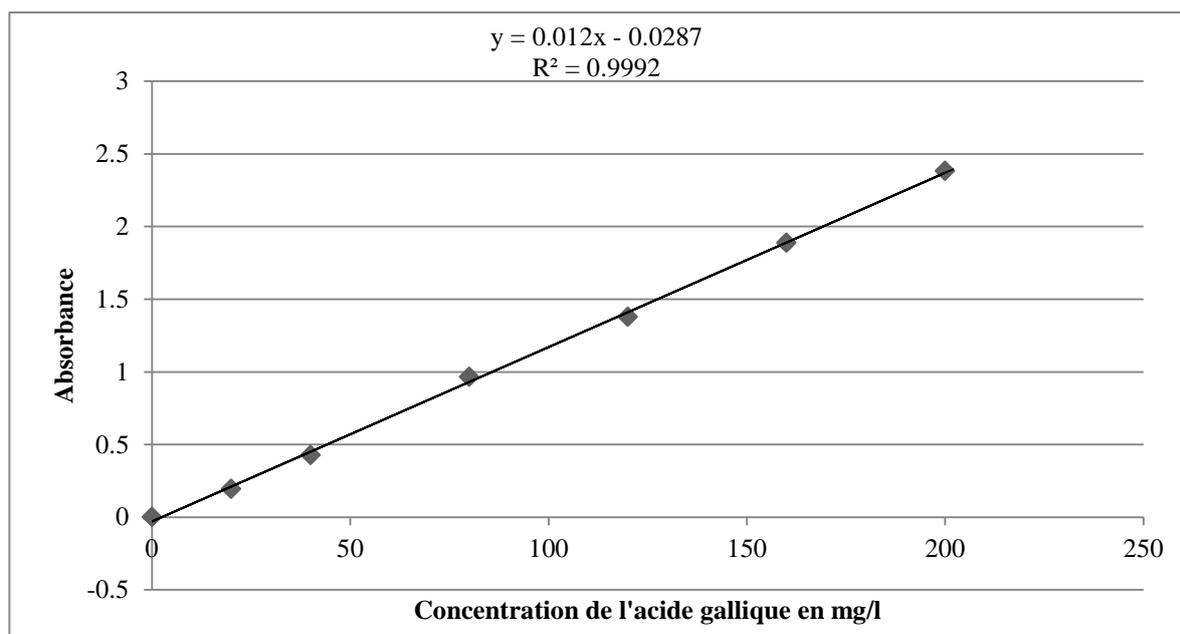


Figure II.III.33 : Courbe d'étalonnage pour la détermination des polyphénols.

La détermination de la teneur en polyphénols totaux dans les margines a été faite en utilisant la courbe d'étalonnage présentée par la figure II.III.33.

c. Procédure de mesure

Pour chaque échantillon de margine filtrée et centrifugée :

- Prélever 1 ml et le diluer 50 fois avec de l'eau distillée ;
- Prélever 1 ml de chaque dilution d'échantillon ;
- Ajouter 5 ml d'eau distillée dans chaque flacon ;
- Ajouter 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu ;
- Après 3 mn, ajouter 1 ml de carbonate de sodium à 20 % ;
- Laisser incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Pour le blanc, procéder de la même manière, à la place de 1 ml de margine, mettre 1 ml d'eau distillée. La lecture des absorbances est faite à 725 nm, après agitation et repos

d'une heure. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en référant à la courbe d'étalonnage.

3. Procédure expérimentale

Les caractéristiques du sable de filtration et du charbon actif granulaire utilisés pour le traitement des margines, sont présentées respectivement dans le tableau II.III.14 et le tableau II.III.15.

Tableau II.III.14 : Caractéristiques du sable filtrant.

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Taille | 0.95 mm |
| Forme des grains | Roulée de rivière |
| Perte d'acide | < 2% en poids |
| Densité des grains | > 2.4 |
| Qualité | Matériau non friable |
| Propriété du sable | Sable lavé |
| Pourcentage de silice pure | > 80% |
| Perte au feu à 800°C | < 1% |

Tableau II.III.15 : Caractéristiques du charbon actif granulaire.

| | |
|--|---|
| Taille effective | 0.8 - 1 mm |
| Teneur en cendres | < 13 % |
| Cendres solubles dans l'acide | < 8 % |
| Densité apparente (lavage à contre-courant et vidange) | 475 ± 25 Kg/m ³ |
| Humidité (telle qu'emballée) | < 5% |
| Coefficient d'uniformité | < 1.7 |
| Origine | Produit à partir de charbon bitumineux par activation à la vapeur d'eau |

3.1. Traitement par infiltration percolation

Dans ce travail, deux traitements successifs ont été utilisés pour le traitement des margines, le premier est physico-chimique par infiltration percolation sur huit colonnes différentes, et le second, est un traitement biologique par les microorganismes du sol en conditions aérobies. La procédure expérimentale pour le premier traitement consiste en huit colonnes opaques en PVC de 5 cm de diamètre et 60 cm de hauteur. Les colonnes en PVC sont remplies avec du sable de filtration, du charbon actif granulaire, du sable de filtration mélangé avec la chaux en poudre, et du charbon actif granulaire mélangé avec la chaux en poudre, comme indiqué au niveau du tableau II.III.16. Pour les colonnes mélangées avec la chaux en poudre, 5 cm de sable filtrant ou de charbon actif granulaire en haut et en bas de chaque colonne sont mis. L'alimentation est la même pour toutes les colonnes.

Tableau II.III.16 : Contenu de chaque colonne.

| Colonne | Contenu |
|---------|--|
| T1 | Charbon actif en granulés |
| T2 | Charbon actif en granulés mélangé avec 5% de la chaux |
| T3 | Charbon actif en granulés mélangé avec 10% de la chaux |
| T4 | Charbon actif en granulés mélangé avec 15% de la chaux |
| T5 | Sable de filtration |
| T6 | Sable de filtration mélangé avec 5% de la chaux |
| T7 | Sable de filtration mélangé avec 10% de la chaux |
| T8 | Sable de filtration mélangé avec 15% de la chaux |

3.2. Traitement biologique

Pour le traitement biologique, il a été réalisé dans un réacteur en conditions aérobies. Le volume total traité est de 1500 ml déjà dilué 15 fois avec de l'eau distillée, et neutralisé avec H_2SO_4 (0.1 N).

4. Échantillonnage et analyse microbiologique du sol

Le sol utilisé pour le traitement des margines, a été échantillonné de la couche supérieure (10 à 30 cm) d'une parcelle de texture argileuse dans la région de Beni Mellal. L'échantillon a été prélevé dans des flacons stériles, pour l'analyse microbiologique et transporté immédiatement dans une glacière (à 4°C) avec précaution et dans des délais rapides au laboratoire. L'idéal est de travailler sur un sol frais ou conservé au réfrigérateur à une température comprise entre 0 et 4°C, afin de bloquer la multiplication des bactéries déjà présentes dans le sol. Le séchage des échantillons tue une partie de la microflore, et rend impossible la détermination de la biomasse microbienne et le stress hydrique peut perturber les mesures biologiques [15]. L'échantillon a été ensuite tamisé à 5 mm afin d'éliminer les éléments grossiers et les débris organiques. Avant l'utilisation, les échantillons de sol ont été à nouveau tamisés à 2 mm. Les caractéristiques du sol utilisé pour le traitement biologique des margines, sont présentées dans le tableau II.III.17 [16].

Tableau II.III.17 : Résultats de l'analyse des indicateurs de qualité des sols.

| Profondeur du sol | pH | CEC (Cmol/kg) | CO (%) | Argile et limon (%) | Salinité (dS/m) |
|-------------------|------|---------------|--------|---------------------|-----------------|
| 0-30 cm | 8.50 | 28.40 | 1.40 | 68.50 | 1.12 |

CEC : Capacité d'échange de cations, CO : Carbone organique.

La préparation est faite à partir d'une suspension de 1 g du sol dans 9 ml d'eau peptonée. La suspension est ensuite agitée manuellement et à l'aide d'un vortex, afin de libérer le maximum de la charge microbienne. Les dilutions de l'échantillon de sol étudié ont été effectuées dans l'eau peptonée, et varient de 10^{-1} à 10^{-6} . L'isolement et le dénombrement des bactéries reflétant le degré d'hygiène comme la flore aérobie totale, les coliformes totaux, les coliformes fécaux, les levures et les moisissures, a été effectué selon des normes internationales [17, 18].

Dénombrement des bactéries : Le milieu de culture non sélectif Plate Count Agar (PCA) a été utilisé pour le comptage de la flore aérobie totale (les conditions d'incubation étaient de 72 h à 30°C). De plus, la gélose au lactose désoxycholate (DLA, Oxoid, Angleterre), milieu sélectif pour la détection des entérobactériacées, a été utilisée pour le dénombrement des coliformes (l'incubation a été effectuée pendant 48h à 37°C pour les coliformes totaux et 44°C pour les coliformes fécaux) [18].

Dénombrement de la flore fongique : Pour ce faire, nous avons incubé un échantillon sélectionné dans un milieu de gélose au dextrose de pomme de terre (PDA, Merck, Angleterre), pendant 72 h à 25°C pour les levures et 6 à 7 jours pour les moisissures [18].

Résultats microbiologiques : L'analyse des résultats microbiologiques trouvés pour l'analyse du sol utilisé dans cette étude, a montré que le sol utilisé pour le traitement des margines est contaminé, mais à un niveau moindre. En effet, le dénombrement des coliformes fécaux (CF), des coliformes totaux (CT) et de la flore aérobie totale (FAT), dans des échantillons de sol de la région de Beni Mellal, a montré des valeurs moyennes de 4.2×10^3 , 3.25×10^4 et 1.75×10^6 UFC/g (unité formant colonie par gramme de sol), respectivement pour les CF, les CT et la FAT. De plus, le dénombrement des levures et des moisissures a révélé les valeurs suivantes : 14×10^5 et 17×10^4 UFC/g, respectivement.

5. Analyse statistique

Dans le présent travail, les traitements statistiques des données ont été réalisés à l'aide des logiciels Microsoft Office Excel 2007 et Minitab17. Ainsi les résultats analytiques ont fait l'objet d'une analyse statistique par analyse de variance à sens unique ($\alpha \leq 0.05$), suivie du test de Tukey pour les comparaisons multiples utilisant le logiciel Minitab17.

6. Analyse en moyen infrarouge (ATR-FTIR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide de l'appareil Perkin Elmer, version 10.5.1, équipé d'un accessoire de réflexion totale atténuée (ATR) avec détecteur DTGS, source Globar (MIR) et séparateur KBr Germanium. Les conditions d'acquisition des spectres sont les suivantes : Acquisition en réflexion totale atténuée, gamme spectrale de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} , et 4 accumulations de balayage. Les données ont été traitées avec le logiciel Perkin Elmer.

III. Résultats et discussions

1. Caractérisation des margines utilisées pour le traitement

Les caractéristiques des margines brutes étudiées sont résumées dans le tableau II.III.18. Les résultats de l'analyse des margines brutes étudiées, montrent des valeurs élevées de tous les paramètres mesurés et suivis durant cette étude. Les margines ont montré un pH acide (4.81). La valeur du pH enregistrée dans notre étude se situe dans l'intervalle

(entre 4.2 et 5.9) cité dans la littérature [19]. Ces margines ont présenté également une valeur de conductivité électrique élevée (CE=16.79 mS/cm), cette valeur reflète la forte teneur en sels présents dans ces effluents, ce qui lui donne une valeur élevée de conductivité électrique. De plus, la charge polluante exprimée en termes de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la demande biologique en oxygène (DBO₅) est respectivement de l'ordre de 227.33 g/l et 46.4 g/l. Ceci montre la forte demande en oxygène pour l'oxydation complète de la matière organique contenue dans ces effluents, ce qui reflète leur très fort pouvoir polluant. Ainsi, les teneurs en DCO et DBO₅ dans les margines étudiées sont très élevées par rapport à celles enregistrées dans d'autres types de rejets, ces valeurs sont de l'ordre de 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux usées municipales [20]. En effet, la DCO ne dépasse pas 4.02 g/l dans les effluents d'abattoir, qui sont considérés comme les principaux rejets de nature organique dominante [21]. Les margines sous l'étude sont très riches aussi en matières en suspension, leur teneur est de l'ordre de 29.25 g/l. Ces rejets sont également caractérisés par la prédominance de substances toxiques, en particulier les polyphénols (11.41 g/l), expliquée par la couleur noir foncée des margines qui leur donne un effet antimicrobien [22]. Ces margines ont montré des teneurs relativement élevées en composés phénoliques (11.41 g/l), ce qui est significativement supérieur aux résultats cités par Bargougui et al (2019) [23], qui se situent entre 1 et 3 g/l. En fait, les composés phénoliques des margines sont les composés qui constituent l'origine majeure de son effet et de sa toxicité [24, 25]. D'après les résultats d'analyse de ces margines, nous avons constaté qu'elles sont fortement chargées principalement en matières organiques et en composés phénoliques avec des teneurs importantes en matières en suspension; c'est la raison pour laquelle le traitement est nécessaire de ces eaux usées qui représentent un liquide qui peut endommager les systèmes environnementaux.

Tableau II.III.18 : Caractéristiques physico-chimiques des margines brutes.

| Paramètre physicochimique | pH | CE (mS/cm) | MES (g/l) | DCO (g/l) | DBO₅ (g/l) | Polyphénols (g/l) |
|----------------------------------|-----------|-------------------|------------------|------------------|------------------------------|--------------------------|
| Valeur (Teneur) | 4.81 | 16.79 | 29.25 | 227.33 | 46.4 | 11.41 |

2. Traitement des margines par infiltration percolation en colonne

Tous les traitements sont réalisés avec le même débit. Les résultats globaux sont présentés au niveau du tableau II.III.19.

Tableau II.III.19 : Caractéristiques physico-chimiques des margines après traitement par infiltration percolation.

| Paramètre / Margine | pH | CE (mS/cm) | MES (g/l) | DCO (g/l) | Polyphénols (g/l) | DBO ₅ (g/l) |
|----------------------|-------|---------------|--------------|--------------|----------------------|---------------------------|
| Margine Brute | 4.81 | 16.79 | 29.95 | 227.33 | 11.41 | 46.40 |
| T1 | 6.40 | 18.57 | 2.34 | 150.72 | 8.48 | 37.85 |
| T2 | 6.95 | 18.78 | 3.09 | 132.48 | 6.67 | 33.80 |
| T3 | 8.91 | 19.23 | 3.10 | 110 | 5.55 | 30 |
| T4 | 9.13 | 19.27 | 3.37 | 90.29 | 5.34 | 28.15 |
| T5 | 6.14 | 17.42 | 3.14 | 170.16 | 9.64 | 41.55 |
| T6 | 7.92 | 18.19 | 3.61 | 160.6 | 8.16 | 37.25 |
| T7 | 9.20 | 19.20 | 4.29 | 147.19 | 6.79 | 35.84 |
| T8 | 10.90 | 21.60 | 4.87 | 134.78 | 5.98 | 35.15 |

a. Potentiel d’Hydrogène (pH), conductivité électrique (CE) et matières en suspension (MES)

Les résultats obtenus du traitement des margines par infiltration percolation dans différentes colonnes, sont résumés dans le tableau II.III.19. Ces protocoles ont été utilisés premièrement pour estimer l’efficacité de ce traitement, en utilisant différentes colonnes de sable de filtration et de charbon actif granulaire uniquement, et mélangés avec différentes proportions de la chaux en poudre. L’évolution du pH montre une augmentation d’un pH acide (4.81) à un pH proche de la neutralité, lorsque le traitement des margines brutes est réalisé uniquement par du sable de filtration (6.14) ou du charbon actif granulaire (6.40). Lorsque le traitement est effectué par du sable de filtration ou du charbon actif granulaire, mélangés avec différentes proportions de la chaux en poudre, comme détaillé au niveau du tableau II.III.16, le pH passe d’une valeur acide de 4.81 à un pH alcalin. Selon les valeurs de pH mesurées après la filtration des margines à travers les différentes colonnes, les valeurs de pH augmentent avec l’augmentation de la quantité de la chaux en poudre ajoutée, pour atteindre des valeurs maximales de 9.13 pour la colonne de charbon actif granulaire mélangé avec 15 % de la chaux (T4), et 10.90 pour la colonne de sable de filtration mélangé avec 15 % de la chaux (T8). Une augmentation significative du pH des margines est observée avec l’augmentation des doses ajoutées de la chaux. Les margines qui ont subi

différents processus de traitement au cours de leur passage à travers les différentes colonnes utilisées, peuvent causer l'échange ionique dans les colonnes et aussi la transformation de la matière organique en matière minérale, donc l'obtention d'un pH alcalin. D'autre part, cette augmentation des valeurs de pH avec l'augmentation de la proportion de la chaux, est due au pouvoir alcalin de la chaux pour donner un pH alcalin. En général, l'évolution du pH après tous les traitements sur colonne est due à l'augmentation de la proportion de la chaux en poudre ajoutée. Par conséquent, l'ajout de la chaux pour chaque colonne a permis d'augmenter le pH acide initial (4.81) à un pH alcalin (supérieur à 7). Comme montré au niveau du tableau II.III.19, le résultat de la conductivité électrique des margines brutes est de 16.79 mS/cm, et après traitement par infiltration percolation, ces valeurs de la CE de toutes les margines après leur passage sur différentes colonnes, ont augmenté pour atteindre des valeurs élevées de 19.27 mS/cm et 21.60 mS/cm, pour les margines traitées par une colonne de charbon actif granulaire mélangé avec la chaux, et de sable de filtration mélangé avec la chaux respectivement. Pour le sable ou le charbon actif en granulé mélangés avec la chaux, l'augmentation des valeurs de conductivité électrique est beaucoup plus importante, reflétant la richesse de ces effluents, après leur infiltration en colonne, en ions dissous et en minéraux, particulièrement ceux provenant de la chaux (Ca^{2+}), cette augmentation peut également être liée au lessivage des minéraux du sable et à la minéralisation de la matière organique.

Les matières en suspension sont constituées de fines particules. Elles sont formées de débris, de minéraux, de matières organiques et inorganiques, donc elles peuvent rendre le liquide plus turbide, elles sont aussi un indice de pollution. Les matières en suspension sont considérablement réduites après le phénomène d'infiltration percolation à travers toutes les colonnes (T1 -T8). Elles passent de 29.95 g/l enregistrée pour les margines brutes à une valeur minimale de 2.34 g/l obtenue pour T1. Comme le montre la figure II.III.34, le pourcentage d'élimination des matières en suspension obtenues après le phénomène d'infiltration percolation dans toutes les colonnes, est élevé pour les colonnes de charbon actif granulaire et de sable de filtration sans ajout de la chaux.

L'ajout de la chaux en poudre au niveau de chaque colonne, tel que présenté au niveau du tableau II.III.16, entraîne une faible diminution de la teneur en MES, lorsque la proportion de la chaux en poudre ajoutée augmente. Les pourcentages élevés d'élimination des matières en suspension après infiltration percolation, s'expliquent par le fait que le charbon actif et le sable, sont des matériaux de filtration des eaux usées qui peuvent

éliminer les matières en suspension par adsorption et filtration, grâce à leurs structures microporeuses. Ainsi, l'efficacité du sable et du charbon actif granulaire dans la rétention des particules, s'explique aussi par la liaison des substances contenues dans les margines à leur surface et augmente leur taille.

b. Demande biologique en oxygène (DBO₅) et demande chimique en oxygène (DCO)

L'analyse des margines après traitement par infiltration percolation, a montré que la demande biologique en oxygène diminue sensiblement après leur passage à travers toutes les colonnes. La figure II.III.34, montre que le pourcentage maximal d'élimination de la demande biologique en oxygène, est d'environ 39.33 % au niveau la colonne T4, le pourcentage minimal d'élimination de la DBO₅ est observé au niveau de la colonne T5 avec 10.45 % dans les conditions expérimentales étudiées, en utilisant différentes colonnes de sable de filtration et de charbon actif granulaire, sans et avec la chaux en poudre comme décrit au niveau du tableau II.III.16. La demande chimique en oxygène (DCO), présente un indice de pollution des eaux usées spécialement pour les margines. L'analyse de la concentration de la DCO, avant et après traitement (passage) des margines à travers les différentes colonnes, montre une réduction significative au niveau de toutes les colonnes, elle passe de 227.33 g/l à 90.29 g/l (T4). Après l'infiltration percolation, la réduction varie généralement entre 25.15 % et 60.28 % pour T5 et T4 respectivement. Comme le montre la figure II.III.34, le pourcentage d'élimination augmente lorsque la proportion de la chaux en poudre augmente au niveau de chaque colonne. Les valeurs minimales sont observées au niveau des colonnes T1 et T5, lorsque le traitement est réalisé sans addition de la chaux en poudre. Les résultats ont montré une réponse variable selon le type du matériau utilisé dans le traitement et selon les quantités de la chaux ajoutées. La réduction de la DCO et de la DBO₅, est principalement due à l'adsorption des molécules organiques de poids moléculaire élevé présentes dans les margines à la surface du sable et du charbon actif granulaire, lors du phénomène d'infiltration percolation le long des différentes colonnes. L'élimination de la DBO₅ et de la DCO, qui augmente au fur et à mesure que la quantité de la chaux augmente, est donc obtenue par l'effet supplémentaire de la chaux, par adsorption de la matière organique à la surface de ses particules pendant le traitement en présence de Ca(OH)₂, qui piège et absorbe la matière organique dissoute. Cette procédure de traitement,

montre que la chaux en poudre est un facteur d'amélioration de la réduction de la DBO₅ et de la DCO.

c. Polyphenols

Lors du processus d'extraction de l'huile d'olive, la teneur en polyphénols des olives est répartie entre la phase aqueuse et la phase huileuse; cependant, la majeure partie de la fraction passe dans les margines, du fait qu'il s'agit de substrats hydrosolubles de polarité élevée; seulement 2% sont passés dans l'huile, 53 % et 45 % environ du reste est partie dans les margines et le grignon respectivement [26]. La quantité des polyphénols dans les margines est généralement comprise entre 5 et 25 g/l [27]. La couleur noire est due à la persistance de composés phénoliques, de poids moléculaire élevé [28].

A partir du tableau II.III.19, montrant l'analyse de tous les paramètres avant et après traitement par infiltration percolation, la concentration en polyphénols diminue d'une colonne à l'autre et en fonction de la proportion de la chaux ajoutée. Les teneurs varient entre la valeur initiale de 11.41 g/l (les margines brutes) et 5.34 g/l obtenue au niveau de la colonne T4. La figure II.III.34, montre que le pourcentage maximal d'élimination des polyphénols, est d'environ 53.17 % pour T4, et que le pourcentage minimal d'élimination est observé au niveau de la colonne T5, avec 15.43 % dans les conditions expérimentales étudiées de chaque colonne comme indiqué dans le tableau II.III.16. La concentration des polyphénols dans chaque colonne, diminue lorsque le pourcentage de la chaux en poudre augmente. Ces résultats satisfaisants s'expliquent par l'ajout de la chaux pour chaque colonne, cette dernière entraîne des pourcentages d'adsorption et d'élimination des polyphénols plus élevés, à la surface du substrat utilisé dans cette étape du traitement. D'autre part, l'utilisation de la chaux pour le traitement des margines, conduit à la transformation des phénols en phénates avec formation d'ions $C_6H_5O^-$ [29]. Ces anions (phénates) formés en présence de la chaux au cours du traitement, peuvent se combiner avec les cations présents dans les colonnes, et ensuite la formation de grosses molécules qui vont s'adsorber à la surface du sable ou du charbon actif granulaire, par conséquent la réduction des composés phénoliques dans les margines augmente. Les polyphénols obtenus après traitement, perdent une grande partie de leur efficacité antibactérienne et une activité biologique peut donc être initiée [30]. Il a été largement décrit que les polyphénols, sont les principaux composés antibactériens dans les margines [31, 32]. L'infiltration percolation

est une méthode très adaptée comme étape physico-chimique, pour traiter et diminuer la quantité (charge) de chaque paramètre physico-chimique dans les margines.

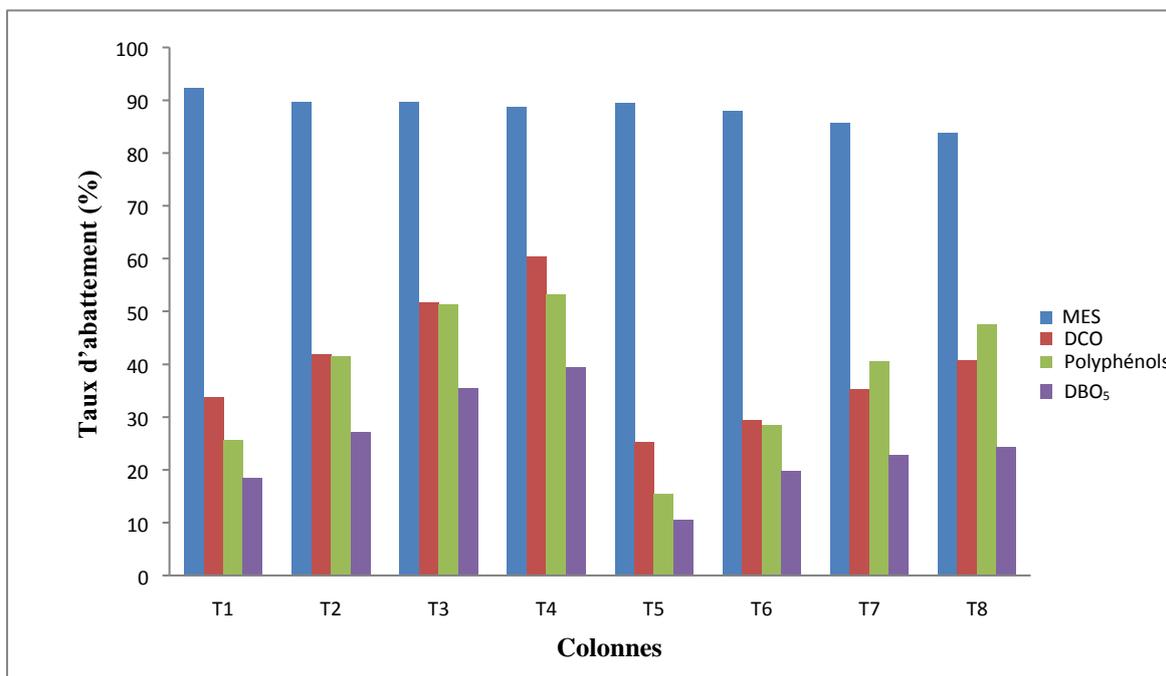


Figure II.III.34 : Pourcentage d'élimination des matières en suspension MES, de la DCO, de la DBO₅ et les polyphénols, au niveau de chaque colonne.

Les résultats des différents traitements par infiltration percolation (Tableau II.III.19), montrent que tous ces protocoles ont donné des réductions (taux d'abattement) satisfaisantes de tous les paramètres étudiés, cette efficacité d'élimination des différents paramètres physico-chimiques, a augmenté avec l'augmentation de la quantité de la chaux en poudre ajoutée à chaque colonne, pour conclure que l'infiltration percolation utilisant du sable de filtration mélangé avec la chaux et du charbon actif granulaire mélangé avec la chaux en traitement, est une méthode simple et importante qui a montré des résultats significatifs, avec faible coût du traitement des eaux très chargées. En général, les résultats (Figure II.III.34) ont montré que les pourcentages élevés d'élimination de chaque paramètre, sont directement liés à la quantité de la chaux ajoutée lors du traitement.

La deuxième étape avait comme objectif, d'effectuer un traitement biologique à l'aide des microorganismes du sol dans des conditions aérobies, pour les margines provenant de la colonne qui a donné des résultats satisfaisants, en termes de pourcentages de réduction (efficacité d'élimination) des différents paramètres physicochimiques étudiés. Pour comparer l'efficacité des différentes colonnes utilisées dans cette partie de l'étude et mieux comprendre la différence entre les résultats obtenus, nous avons utilisé une analyse

statistique. Après l'analyse statistique ANOVA à une seule variable et l'application du test de Tukey pour $\alpha \leq 0.05$ (Tableau II.III.20), nous avons constaté que le traitement T4 a donné les meilleurs résultats et a conduit à la meilleure réduction des différents paramètres mesurés. Donc, les margines traitées par la colonne 4 (T4), ont fait l'objectif de la deuxième étape, qui est le traitement biologique par les micro-organismes du sol.

Tableau II.III.20 : Analyse statistique des résultats obtenus.

| | MES (% taux d'abattement) | DCO (% taux d'abattement) | Polyphénols (% taux d'abattement) | DBO₅ (% taux d'abattement) |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|
| T1 | 92.19 ± 0.31 ^A | 33.70 ± 1.70 ^{DE} | 25.65 ± 1.80 ^D | 18.43 ± 0.62 ^D |
| T2 | 89.68 ± 0.62 ^{AB} | 41.72 ± 0.22 ^C | 41.50 ± 0.55 ^{BC} | 27.15 ± 2.18 ^B |
| T3 | 89.63 ± 0.58 ^{AB} | 51.61 ± 0.02 ^B | 51.30 ± 0.57 ^A | 35.34 ± 0.89 ^A |
| T4 | 88.74 ± 0.67 ^{BC} | 60.28 ± 1.86 ^A | 53.17 ± 1.56 ^A | 39.33 ± 1.32 ^A |
| T5 | 89.51 ± 0.91 ^{AB} | 25.15 ± 1.97 ^F | 15.43 ± 1.86 ^E | 10.45 ± 1.58 ^E |
| T6 | 87.95 ± 0.80 ^{BC} | 29.32 ± 1.57 ^{EF} | 28.51 ± 1.41 ^D | 19.72 ± 0.03 ^{CD} |
| T7 | 85.69 ± 0.36 ^{CD} | 35.25 ± 0.52 ^D | 40.42 ± 1.46 ^C | 22.74 ± 1.47 ^{BCD} |
| T8 | 83.72 ± 1.46 ^D | 40.71 ± 1.22 ^C | 47.55 ± 2.51 ^{AB} | 24.24 ± 1.46 ^{BC} |
| P-value | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Standard error | 0.79 | 1.34 | 1.58 | 1.34 |

Des lettres différentes dans la même colonne, indiquent des différences significatives au test de Tukey. La lettre A correspond à la valeur la plus élevée.

3. Résultats globaux de chaque paramètre physico-chimique avec le temps, au cours du traitement biologique

Le traitement biologique des margines traitées par la colonne T4 a été effectué pendant 30 jours, dans des conditions aérobies en suivant les changements de certains paramètres physico-chimiques. Avant de commencer le traitement, les margines ont été diluées 15 fois avec de l'eau distillée, et neutralisées avec l'acide sulfurique H₂SO₄. Plusieurs rapports ont indiqué que la dilution des margines est essentielle pour réduire la charge organique initiale et les polyphénols, avant le traitement biologique afin de faciliter la dégradation de la matière organique [33]. El Hajjouji et al (2008), ont montré que lors du traitement biologique des margines, une correction du pH peut être nécessaire [34], elle favorise l'activité microbienne et donc la dégradation des polyphénols et d'autres composés. Pour cette raison la dilution et la neutralisation sont nécessaires, ces dernières sont effectuées. En raison des valeurs de pH faibles ou élevées, le traitement biologique des

marges est limité par le besoin des micro-organismes capables de se développer à des pH acides ou alcalins élevés. Le suivi des différents paramètres physico-chimiques étudiés a été effectué tous les 4 jours, et les résultats après 30 jours de traitement sont présentés dans le tableau II.III.21. Le pourcentage de réduction en fonction du temps de chacun des trois paramètres physico-chimiques est résumé au niveau de la figure II.III.35.

Tableau II.III.21 : Résultats globaux obtenus lors du traitement biologique.

| | pH | CE ($\mu\text{S/cm}$) | DBO ₅ (g/l) | DCO (g/l) | Polyphénols (g/l) |
|--------------------|------|-------------------------|------------------------|-----------|-------------------|
| Début (t=0) | 7.04 | 1075 | 28.15 | 90.29 | 5.34 |
| 4 jours | 7.73 | 1694 | 25.75 | 63.50 | 4.16 |
| 8 jours | 8.27 | 1713 | 21.45 | 53.40 | 3.84 |
| 12 jours | 8.51 | 1765 | 20.74 | 45.10 | 3.14 |
| 16 jours | 8.80 | 1831 | 14.77 | 40.20 | 2.89 |
| 20 jours | 8.87 | 1884 | 9.15 | 37.20 | 2.76 |
| 24 jours | 9.01 | 1911 | 6.67 | 30.60 | 2.25 |
| 30 jours | 9.14 | 1938 | 5.85 | 27.60 | 2.10 |

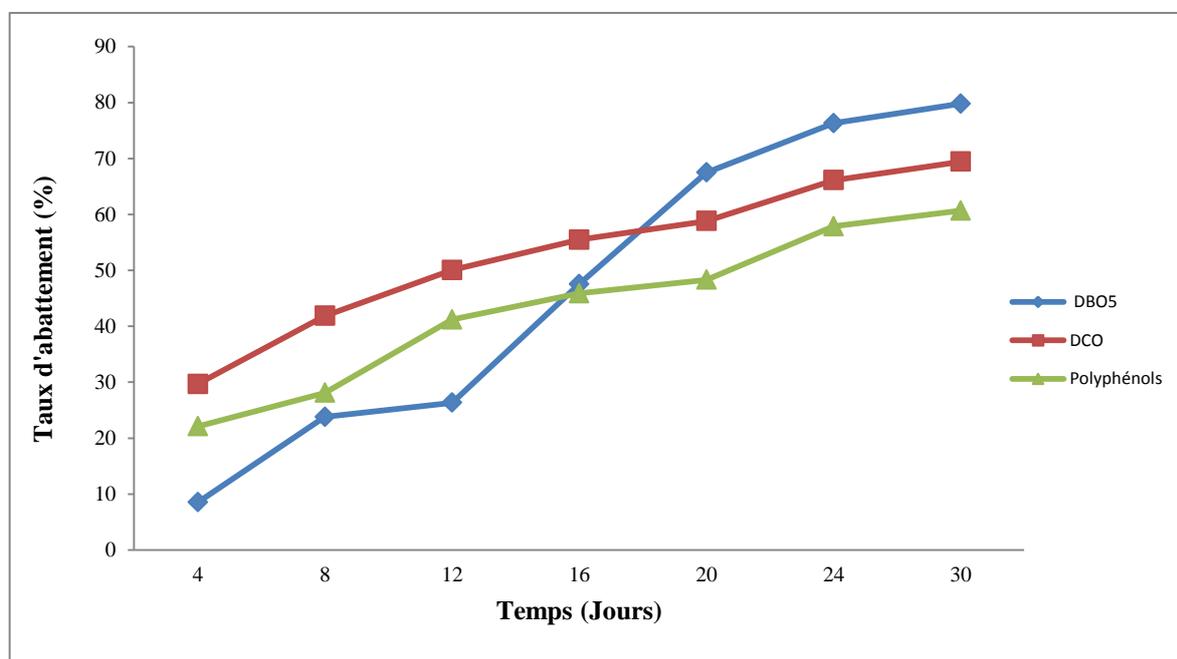


Figure II.III.35 : Pourcentage d'élimination de la DCO, de la DBO₅ et des polyphénols au cours du traitement biologique.

Les résultats ont montré que le traitement biologique des margines par les micro-organismes du sol, a induit une nette augmentation du pH et de la conductivité électrique et

une diminution des autres paramètres chimiques. Le potentiel d'hydrogène (pH) des margines avant le traitement est neutre (7.04), mais au cours du traitement, sa valeur augmente avec le temps pour atteindre une valeur finale de 9.14 enregistrée après la durée de traitement, soit 30 jours. Des résultats presque similaires sont obtenus par Hamdi et al., [35], qui ont également noté une augmentation du pH lors de la biodégradation de la matière organique dans les margines par les microorganismes du sol. L'augmentation du pH au cours du traitement peut être attribuée en partie, à la forte réduction de la teneur en polyphénols et aux réductions relativement modérées de la matière organique (comme indiqué par les concentrations plus faibles de la DCO), dont les acides organiques sont considérés, comme des composants majeurs [36]. La conductivité électrique est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Dans le cas des margines brutes, les valeurs de cette conductivité varient généralement entre 18 et 50 mS.cm⁻¹ [37]. Dans notre cas de traitement biologique, nous avons observé que les valeurs de la conductivité électrique augmentent avec l'augmentation du temps de traitement, ce qui peut s'expliquer par la transformation de la matière organique en matière minérale, et donc l'augmentation des valeurs de la conductivité électrique. Cette transformation s'effectue par la dégradation de la matière organique en matière minérale par les microorganismes du sol, et donc l'augmentation de la conductivité électrique. Elle reflète la quantité de matière minérale présente dans la solution sous traitement.

La figure II.III.35, représente les résultats obtenus en pourcentage de réduction de trois paramètres tels que la DBO₅, la DCO et les polyphénols en fonction du temps. Les résultats ont montré que seulement après 4 jours de traitement, l'efficacité d'élimination de chaque paramètre est de 8.53 %, 22.10 % et 29.67 % pour la DBO₅, les polyphénols et la DCO respectivement, et lorsque le temps de traitement augmente et après 20 jours, la réduction en pourcentage de la DBO₅ a atteint des valeurs supérieures à celles du début du traitement, et supérieures aux autres paramètres pour atteindre une valeur finale de 79.78%, supérieure aux valeurs de 69.43% et 60.67% obtenues respectivement, pour la DCO et les polyphénols après 30 jours de traitement. Dans des conditions de pH neutre, les phénols se transforment en phénates, réduisant et perdant une partie de leur activité antimicrobienne et se prêtent à une utilisation comme source de carbone pour l'activité microbienne [38], et facilitant leur métabolisation par les micro-organismes. La baisse de la DCO, de la DBO₅ et des polyphénols, résulte également de la dégradation de la matière organique par les micro-organismes, qui utilisent le carbone comme source d'énergie pendant les processus de

traitement [38, 39]. La neutralisation du pH a un effet positif sur la dégradation des polyphénols et de la matière organique par les microorganismes, avec une baisse qui a atteint environ 79.78%, 69.43% et 60.67% pour la DBO₅, la DCO et les polyphénols respectivement. La réduction des composés phénoliques est liée à la plus grande activité des microorganismes aérobies du sol, qui semble être responsable de la dégradation des composés phénoliques dans cette étape du traitement des margines. Ces quantités éliminées de matières organiques et de polyphénols qui sont élevées, peuvent être dues à l'impact de l'aération.

Des spectres des margines brutes et après les différentes étapes de traitement, sont utilisés dans ce travail, pour illustrer et montrer l'efficacité de chaque traitement, et confirmer les résultats analytiques obtenus au niveau de chaque étape du traitement de ces eaux noires (Figure II.III.36). Le rôle principal de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), est d'aider à l'identification et à l'élucidation structurale des composés organiques. L'examen du spectre en moyen infrarouge (MIR) des margines brutes indique clairement un certain nombre de bandes du spectre (spectre a). L'analyse montre une bande large et intense à 3280 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'élongation O-H observée pour les phénols, alcools et groupes carboxyliques. La bande située à environ 2918 cm⁻¹ avec une intensité plus faible, est attribuée à la vibration d'élongation C-H dans les structures aliphatiques (acides gras, cires et divers aliphatiques). A presque 1744 cm⁻¹, il y a une caractéristique de la bande faible pour les vibrations d'étirement C=O dans les groupes esters, carboxyle COOH et cétone. Aux alentours de 1540 à 1570 cm⁻¹ il y a une vibration de déformation N-H dans les amides secondaires. La bande autour de 1382 cm⁻¹, est due à des vibrations d'élongation symétriques -CH₃. Les bandes qui se situent de 900 à 1300 cm⁻¹ représentent les vibrations de déformation de C-H et des fonctions OH, carboxyliques, C-O des éthers sur les cycles aromatiques et N-H des amides secondaires. Ces deux autres spectres (b et c) sont obtenus après les deux différentes étapes du traitement, qui ont subi les margines brutes; le premier spectre (spectre b) après infiltration percolation (T4) et le second spectre est obtenu après traitement biologique (spectre c).

D'après les spectres infrarouges des margines après chaque traitement, nous avons bien constaté, que les trois spectres présentent presque les mêmes bandes, mais avec des intensités différentes, ainsi l'intensité relative à toutes les bandes diminue d'un traitement à l'autre, comme montré par la réduction de toute intensité maximale (bande) (diminution de la concentration des composés formants les margines après chaque traitement). Aussi, nous

avons observé une quasi disparition de certaines petites bandes au niveau des spectres b et c. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, a montré les différences d'intensité entre le spectre des margines brutes avec ceux obtenus après infiltration percolation (T4) et après traitement biologique. Nous pouvons conclure que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR, est une méthode rapide qui nous a permis de confirmer nos résultats analytiques, en termes de pourcentages de réduction des paramètres physico-chimiques étudiés et de montrer les différences entre les spectres d'un traitement à l'autre.

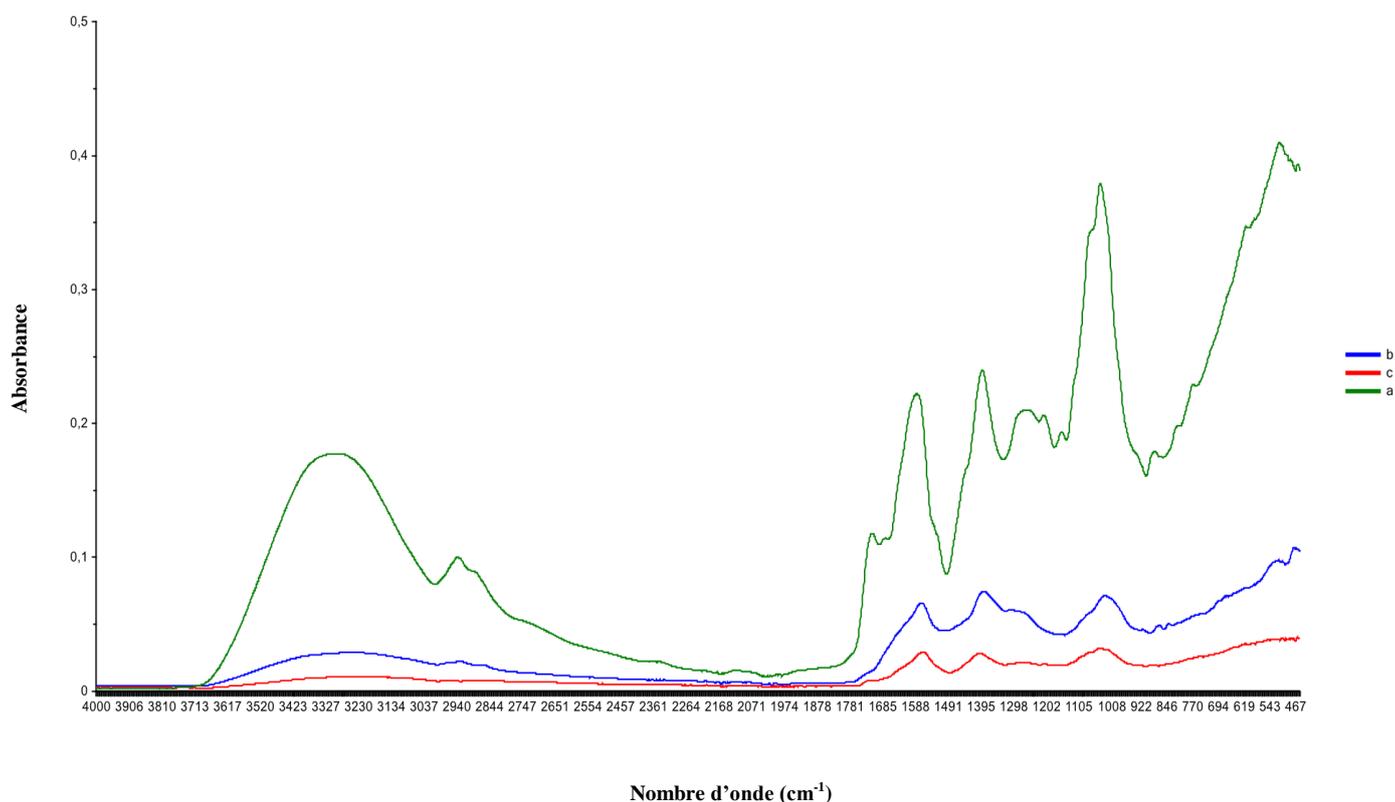


Figure II.II.36 : Spectres en moyen infrarouge (FTIR-ATR) d'échantillons des margines en poudre pour les margines brutes (a), après infiltration percolation T4 (b) et après traitement biologique (c).

La réduction totale des différents paramètres physicochimiques après les deux traitements successifs, a atteint une baisse importante avec 87.86 %, 87.39 % et 81.59 % pour la DCO, la DBO₅ et les polyphénols respectivement. Ces résultats obtenus ont montré que les principaux paramètres physicochimiques durant le traitement des margines, diminuent instantanément après chaque traitement. Dans ce sens, notre travail a montré le rôle important du traitement par infiltration percolation combiné au traitement biologique pour éliminer les

matières organiques et les composés phénoliques responsables de la pollution et de la toxicité des margines.

IV. Conclusion

Les margines provenant de l'industrie oléicole constituent un problème majeur, en particulier pour les pays du bassin méditerranéen, car elles contiennent une fraction organique importante et provoquent plusieurs types de pollution. Les résultats obtenus après traitement par infiltration percolation à travers toutes les colonnes, ont montré des réductions significatives pour tous les différents paramètres physicochimiques au niveau de toutes les colonnes, ainsi qu'une augmentation du pH et de la conductivité électrique, avec élimination maximale de tous les paramètres observés pour la colonne T4.

Le traitement biologique par les micro-organismes du sol dans des conditions aérobies est appliqué aux margines traitées par la colonne T4. Les résultats ont montré une augmentation du pourcentage d'élimination de chaque paramètre physico-chimique suivi avec le temps, jusqu'à des valeurs de 79.78%, 69.43% et 60.67% pour la DBO₅, la DCO et les polyphénols respectivement après 30 jours de traitement. De plus, le pH final des margines traitées est de 9.14. Le pourcentage d'élimination totale des paramètres physico-chimiques après les deux traitements successifs a chuté de 87.86 %, 87.39 % et 81.59 % pour la DCO, la DBO₅ et les polyphénols respectivement. En plus, l'analyse en moyen infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des margines brutes, des margines traitées par la colonne T4 et les margines biologiquement traitées, ont indiqué une diminution de l'intensité des bandes au niveau des spectres après chaque traitement avec disparition de quelques bandes au niveau des deux autres spectres (b et c), confirmant ainsi nos résultats analytiques représentés par une réduction au niveau de chaque paramètre. Les résultats indiquent que le traitement des margines par infiltration percolation en colonne, suivie d'un traitement biologique est un procédé qui peut réduire l'impact environnemental des margines.

La combinaison de ces deux traitements successifs a donné une réduction totale satisfaisante, en réduisant la concentration en matières organiques et en polyphénols, donc la toxicité pour la réutilisation en irrigation sans dommage pour les systèmes environnementaux. Le présent travail a montré que l'infiltration percolation en colonne, suivie d'un traitement biologique, représente une solution simple et importante pour le

traitement de ces effluents, qui peuvent polluer et endommager les différentes composantes de l'environnement.

V. Références bibliographiques

- [1] Meftah, O., Guergueb, Z., Braham, M., Sayadi, S., Mekki, A. (2019). Long term effects of olive mill wastewaters application on soil properties and phenolic compounds migration under arid climate. *Agric. Water Manag.*, 212:119-125.
- [2] El Yamani, M., Sakar, E., H. Boussakouran, A., Ghabbour, N., Rharrabti, Y. (2019). Physicochemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) from different regions of northern Morocco. *J. Environ. Technol.*, [https:// DOI: 10.1080/09593330.2019.1597926](https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1597926).
- [3] Annab, H., Fiol, N., Villaescusa, I., Essamri, A. (2018). A proposal for the sustainable treatment and valorisation of olive mill wastes. *J. Environ. Chem. Eng.*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.047>.
- [4] Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Cáceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMWW) by solar TiO photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol. Energy.*, 77:567-572.
- [5] Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMWW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81:475-485.
- [6] Bouranis, D.L., Vlyssides, A.G., Drossopoulos, J.B., Karvouni, G. (1995). Some characteristics of a new organic soil conditioner from the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26:2461-2472.
- [7] Al-Malah, K., Azzam, M.O.J., Abu-Lail, N.I. (2000). Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Sep. Purif. Technol.*, 20:225-234.
- [8] Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, J.A., Giménez Casares, J., Ochando, J. (2011). Flocculation–sedimentation combined with chemical oxidation process. *Water.*, 39(10):949-955.
- [9] Tezcan, Ü., Ugur, S., Koparal A.S., Ögütveren, Ü.B. (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, 52:136-141.
- [10] Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chem. Eng. J.*, 220:117-124.
- [11] Scoma, A., Bertin, L., Zanaroli, G., Fraraccio, S., Fava, F. (2011). A physicochemical–biotechnological approach for an integrated valorization of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.*, 102 :10273-10279.
- [12] Rejesek, F. (2003). *Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques, Sciences et techniques de l'environnement.* Ed CRDP d'Aquitaine, Bordeaux, France.
- [13] Rodier, J. (1996). *Analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer,* 8^{ème} édition, Dunod.
- [14] Atanassova, D., Kefalasa, P., Psillakis, E. (2005). Measuring the antioxidant activity of olive oil mill wastewater using chemiluminescence. *Environ. Int.*, 31:275-280.
- [15] Fardoux, J., Fernandes, P., Niane-Badiane A., Chotte, J.L. (2000). Effet du séchage d'échantillons d'un sol ferrugineux tropical sur la détermination de la biomasse microbienne : comparaison de deux méthodes biocidales de référence. *Revue étude et gestion des sols.*, 7(4):385-394.

- [16] Ennaji, W., Barakat, A., El Baghdadi, M., Oumenskou, H., Aadraoui, M., Karroum, L. A., Hilali, A. (2018). GIS-based multi-criteria land suitability analysis for sustainable agriculture in the northeast area of Tadla plain (Morocco). *J. Earth Syst. Sci.*, 127:1-14.
- [17] International Commission on Microbiological Specifications for Foods (ICMSF), *Microorganisms in Foods 2. Sampling for Microbiological Analysis: Principles and Specific Applications*, 2nd ed., University Toronto Press, Canada, 1986.
- [18] Hnini, R. Ouhida, L. Chigr, M. Merzouki, M. Bahi, L. El Hansali, M. Najimi M. and Chigr, F. (2018). Evaluation of the Microbiological Quality of Moroccan Cow Raw Milk in Dairy Herds Located in the Beni Mellal Region. *World Journal of Research and Review (WJRR)*., 7:19-23.
- [19] Eroğlu, E., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M. (2008). Effect of clay pretreatment on photofermentative hydrogen production from olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.*, 99:6799-6808.
- [20] Tabet, D., Saidi, M., Houari, M., Pichat, P., Khalaf, H. (2006). Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. *J. Environ. Manage.*, 80:342-346.
- [21] Aissam, H., Penninckx, M., Benlemlih, M. (2007). Reduction of phenolics content and COD in olive oil mill wastewaters by indigenous yeasts and fungi. *World. J. Microbiol. Biotechnol.*, 23:1203-1208.
- [22] Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis M.A., Cristinzio, G. (1995). Antibacterial polyphenols from Olive Oil Mill Waste Waters. *J. Appl. Bacteriol.*, 79:393-398.
- [23] Bargougui, L., Guergueb, Z., Chaieb, M., Braham, M., Mekki, A. (2019). Agro-physiological and biochemical responses of *Sorghum bicolor* in soil amended by olive mill wastewater. *Agric. Water Manag.*, 212:60-67.
- [24] Mekki, A., Dhouib, A., Feki, F., Sayadi, S. (2013). Review: effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.*, 2(15):1-7.
- [25] Chaari, L., Elloumi, N., Mmseddi, S., Gargougri, K., Ben Rouina, B., Mechichi T., Kallel, M. (2014). Effects of olive mill wastewater on soil nutrients availability. *Int. J. Interdiscip. Multidiscip. Stud.*, 2:175-183.
- [26] Rodis, P.S., Karathanos V.T., Mantzavinou, A. (2002). Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *J. Agric. Food Chem.*, 50:596-601.
- [27] Yangui, A., Abderrabba, M. (2018). Towards a high yield recovery of polyphenols from olive mill wastewater on activated carbon coated with milk proteins: Experimental design and antioxidant activity. *Food Chem.*, 262:102-109.
- [28] Hamdi, M., Garcia J. L., Ellouz, R. (1992). Integrated biological process for olive mill wastewater treatment. *Bioprocess. Eng.*, 8:79-84 .
- [29] Macheix, J.J. Fleuriet A. and Billo, J.A. *Fruit phenolics*, Boca Raton Florida, CRC Press Inc, 1990.
- [30] Yaakoubi, A., Chahlaoui, A., Rahmani, M., Elyachioui, M., Oulhote, Y. (2010). Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol. *Agro solutions.*, 20:35-43.
- [31] Thielmann, J., Kohnen, S., Hauser, C. (2017). Antimicrobial activity of *Olea europaea* Linné extracts and their applicability as natural food preservative agents. *Int. J. Food Microbiol.*, 251:48-66.
- [32] Yangui, T., Sayadi, S., Rhouma, A., Dhouib, A. (2010). Potential use of hydroxytyrosol-rich extract from olive mill wastewater as a biological fungicide against *Botrytis cinerea* in tomato. *J. Pest Sci.*, 83:437-445.

- [33] Daâssi, D., Belbahri, L., Vallat, A., Woodward, S., Nasri, M., Mechichi, T. (2014). Enhanced reduction of phenol content and toxicity in olive mill wastewaters by a newly isolated strain of *Corioloopsis gallica*. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21:1746-1758.
- [34] El Hajjouji, H., Ait Baddi, G., Yaacoubi, A., Hamdi, H., Winterton, P., Revel J.C., Hafidi, M. (2008). Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.*, 99:5505-5510.
- [35] Hamdi, M., Festino, C., Aubart, C. (1992). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in fully mixed film reactors and in fixed film reactors. *Process Biochem.*, 27(1):37-42.
- [36] Bazzarelli, F., Piacentini, E., Poerio, T., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L. (2016). Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *J. Membrane Sci.*, 497:402–409.
- [37] Di Serio, M.G., Lanza, B., Mucciarella, M.R., Russi, F., Iannucci, E., Marfisi, P., Madeo, A. (2008). Effects of olive mill wastewater spreading on the physico-chemical and microbiological characteristics of soil. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 62:403-407.
- [38] Borja, R., Martin, A., Alonso, V., Garcia I., Banks, C.J. (1994). Influence of different aerobic pre-treatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Res.*, 19:489-495.
- [39] Hafidi, M., Amir, S., Revel, J.C. (2005). Structural characterization of olive mill waster-water after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Proc. Biochem.*, 40:2615-2622.

Conclusion générale

Le présent travail avait pour but l'évaluation de la qualité physicochimique des eaux de la rivière Oum Er Rbia, ainsi que l'identification des sources responsables de leur contamination, en utilisant une approche analytique et chimiométrique, ensuite l'initiation au traitement des margines. Notre étude a été portée sur la rivière Oum Er Rbia, puisqu'il est la deuxième plus grande rivière au Maroc, ses eaux sont principalement utilisées pour la production de l'eau potable, l'électricité, ainsi que l'irrigation par son nombre important de barrages construits le long de son parcours.

Au niveau du premier chapitre, les résultats d'analyse des échantillons d'eau ont été comparés aux normes marocaines pour l'eau potable et aux valeurs recommandées par l'organisation mondiale de la santé (OMS). Les résultats ont indiqué que les valeurs de certains paramètres physicochimiques de qualité de l'eau, étaient supérieures à celles des normes marocaines pour l'eau potable dans certaines stations au niveau des deux périodes d'échantillonnages. Des variations saisonnières ont été observées dans la composition physico-chimique de l'eau dans la période humide par rapport à la période sèche. L'indice de qualité de l'eau (WQI), qui est un indice important et unique pour représenter la qualité globale de l'eau en un seul terme, pour déterminer si l'eau convient à la consommation humaine, a été estimé. La méthode de l'indice de qualité de l'eau a été utilisée pour évaluer la qualité de l'eau destinée à la consommation; il est calculé pour chaque station d'échantillonnage étudiée, sans et avec les métaux lourds en utilisant 19 paramètres. D'après les 19 paramètres physicochimiques, l'intervalle obtenu sans tenir compte des métaux lourds pour le calcul de l'WQI, varie de 75.92 (S1) à 243.12 (S6) et de 79.05 (S1) à 464.34 (S6), indiquant une bonne à très mauvaise qualité de l'eau et une bonne à impropre à la consommation de l'eau en période sèche et en période humide respectivement. Lorsque le calcul de l'WQI pour évaluer la qualité de l'eau le long de la rivière, a inclus les métaux lourds, nous avons observé que toutes les valeurs de l'WQI ont dépassé la limite de 300 au niveau de toutes les stations, ce qui indique que l'eau est impropre à la consommation le long de toute la rivière. Cette méthode a montré que les sites S2, S6 et S8 sont les stations les plus contaminées le long de la rivière, à cause des rejets sans traitement des villes de Khenifra, Kasbat Tadla et Dar Oulad Zidouh respectivement. Cette étude a indiqué que l'eau de la rivière Oum Er Rbia, est potentiellement dangereuse pour la santé des consommateurs et signale la nécessité de traiter les eaux usées, provenant des villes

avoisinentes et d'encourager des pratiques agricoles durables pour éviter les effets néfastes que peut causer l'eau de cette rivière sur la santé. Les résultats de l'application de l'analyse en composantes principales (ACP), comme approche chimiométrique utilisée dans cette étude ont révélé que l'analyse en composantes principales appliquée à l'analyse des données, a réduit le nombre de variables en deux premières composantes principales PC1 et PC2, qui ont saisi 65 % et 19 % de la variance pour PC1 et PC2, respectivement, avec une variance total de 84 % des variables étudiées. Les résultats du traitement des données par ACP, nous ont permis de classer les stations d'échantillonnage en trois groupes (GR1, GR2 et GR3), selon la charge en paramètres physicochimiques de chaque site, et aussi ont déterminé les sources de contamination de la rivière. Cette analyse a montré les similitudes et dissemblances entre les sites d'échantillonnage, selon leurs caractéristiques physicochimiques de l'eau, les corrélations possibles entre les variables (paramètres physicochimiques), ainsi que les sources de contamination le long de ce cours d'eau en question. Les résultats ont montré que la méthode chimiométrique utilisée dans ce travail, est efficace et souvent utile pour l'analyse, l'interprétation et la classification de cette eau de rivière en fonction de la charge physico-chimique de chaque point de prélèvement, afin de bien montrer les sources de contamination responsable de la pollution de cette rivière.

La contamination des eaux de ce cours d'eau est fortement liée aux rejets des activités urbaines, comme il est montré en utilisant la méthode de l'indice de qualité de l'eau (WQI). Ces constatations ont été confirmées par un traitement chimiométrique, utilisant l'analyse en composantes principale des différents paramètres physico-chimiques, tout en identifiant les sources de contamination.

Pour le troisième et dernier chapitre, l'objectif était de traiter les margines par infiltration percolation sur différentes colonnes, suivie d'un traitement biologique utilisant les microorganismes du sol en conditions aérobies. Le traitement (en colonne) qui a donné des résultats satisfaisants, a été ensuite soumis à un traitement biologique. Les margines ont été collectées d'une unité d'extraction d'huile d'olives, qui utilise un procédé traditionnel. Le traitement par infiltration percolation à travers toutes les colonnes, a montré des réductions significatives pour tous les paramètres, ainsi qu'une augmentation du pH et de la conductivité électrique avec une réduction significative importante pour la colonne contenant du charbon actif granulaire et 15 % de la chaux, avec une efficacité d'élimination optimale de 39.33 %, 60.28 %, 53.17 % et 88.74 % pour la DBO₅, la DCO, les polyphénols et les MES respectivement. Un traitement aérobie (biologique) de 30 jours des margines

traitées par la colonne (T4), neutralisées et diluées 15 fois avec de l'eau distillée a été étudié. Les résultats ont montré une capacité d'élimination significative de 79.78 %, 69.43 % et 60.67 % respectivement pour la DBO₅, la DCO et les polyphénols, le pH passe parallèlement de 7.04 à 9.14. Les pourcentages globaux d'élimination après les deux traitements successifs étaient de 87.86% pour la DCO, 87.39 % pour la DBO₅ et 81.59 % pour les polyphénols. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (en moyen infrarouge) des margines brutes, infiltrées percolées (T4) et traitées biologiquement, a montré une différence entre les spectres qui se manifeste par la réduction des bandes d'intensité spectrale après chaque étape de traitement, ce qui a confirmé nos résultats analytiques. Les microorganismes du sol, ont démontré leur efficacité de biodégradation de la matière organique et des polyphénols de ces effluents très pollués dans des conditions aérobies. Les résultats obtenus ont révélé l'efficacité de ces deux méthodes utilisées pour le traitement, avec une meilleure réduction globale et ont suggéré que le traitement des margines brutes par infiltration percolation en colonne, est une méthode importante qui pourrait être réalisée avant le traitement biologique, pour obtenir une réduction satisfaisante comme montré dans ce travail. Les résultats obtenus ont montré que le traitement par infiltration percolation couplé à un traitement biologique, pourrait être considérée comme une solution alternative efficace pour le traitement des margines.

La présente étude a montré que les eaux usées non traitées combinées à l'utilisation agricoles excessive et non rationnelle, provoquent la dégradation de la qualité physicochimique de l'eau de la rivière Oum Er Rbia. Ce qui rend les eaux de cette rivière impropres à la consommation humaine directement sans aucun traitement. Pour l'avenir, l'établissement d'un traitement des rejets urbains avant de rejoindre les cours d'eau, devrait être envisagé pour améliorer la qualité de l'eau. Dans le contexte de l'évolution démographique récente et rapide de cette zone géographique, l'amélioration de la qualité de l'eau représente un véritable défi pour la rivière Oum Er Rbia, qui est parmi les principales ressources en eau d'irrigation, production d'électricité et d'eau potable au niveau du bassin versant d'Oum Er Rbia.

En perspective, et comme continuation de ce travail notamment pour le traitement des margines, nous allons essayer d'appliquer les protocoles de traitement suivants à savoir :

- L'adsorption sur des matériaux poreux (charbon actif, phosphates, apatites...);
- La coagulation-floculation à l'aide de nouveaux produits ;

➤ L'électrocoagulation utilisant des électrodes de fer, de platine, cuivre, ...etc.

Annexes

Annexe 1

I. Echantillonnage de l'eau à partir d'une rivière et étiquetage [1]

1. Echantillonnage

Lorsqu'on recueille des échantillons d'eau dans le milieu ambiant en vue d'en analyser la qualité, il est crucial de les prélever de manière uniforme et correcte, avec l'équipement approprié, pour que les résultats analytiques ou les mesures de terrain reflètent les conditions du milieu au moment de l'échantillonnage.

Chaque fois qu'on prélève des échantillons, il existe un risque de provoquer des erreurs d'échantillonnage prises isolément, les erreurs peuvent être minuscules, mais, si elles s'accumulent pour un prélèvement donné, elles se solderont par des échantillons de mauvaise qualité, de l'argent gaspillé pour analyser ceux-ci, des résultats erronés et, par conséquent, de mauvaises conclusions.

Il conviendra donc que :

- ✓ D'une part, les échantillons prélevés soient homogènes et aussi représentatifs que possible du milieu qui doit être caractérisé ;
- ✓ D'autre part, toutes les précautions soient prises, pour que l'eau prélevée subisse le minimum de modification entre l'instant du prélèvement et celui de l'analyse.

Il existe deux types d'échantillon d'eau :

- ✓ L'échantillon ponctuel, qui est un échantillon discret, c'est-à-dire prélevé en un point, une profondeur et un moment donné ;
- ✓ L'échantillon composite, qui est obtenu par le mélange de plusieurs échantillons distincts, de volumes égaux ou pondérés.

Un échantillon intégré peut être composé :

Soit par le mélange d'échantillons ponctuels prélevés en plusieurs points du volume d'eau à étudier, comme par exemple dans le cas d'une série de prélèvements réalisée sur une colonne d'eau sur toute sa profondeur ou sur une partie de celle-ci, ou bien encore selon un profil transversal au cours d'eau ;

Soit par le mélange d'échantillons prélevés en fonction du temps ou proportionnellement au débit écoulé, car sur certains cours d'eau, la qualité de l'eau n'est pas obligatoirement homogène sur l'ensemble du profil transversal. Il conviendra donc d'opérer un échantillon composite, en mélangeant à volume égal un échantillonnage en rive gauche, un échantillonnage en rive droite, et un échantillonnage au centre du cours d'eau selon les méthodes d'échantillonnages utilisées.

Le mélange s'effectuera dans un seau à bec verseur en matériau inerte. La mention « échantillonnage composite » sera alors indiquée sur les fiches de terrain échantillonnage cours d'eau.

Il existe deux méthodes de prélèvement d'eau :

- ❖ Une méthode manuelle avec un récipient adapté ;
- ❖ Une méthode automatique avec un appareil programmé.

Les lieux de prélèvement d'eau peuvent être divers et sont par ordre de préférence :

- Dans le cours d'eau, en général dans sa partie médiane (contre-courant). Si l'agent préleveur avance dans l'eau, il doit faire attention à éviter la remise en suspension des dépôts, attendre la fin des perturbations et prélever en amont de lui ;
- Depuis la rive, assez loin des bords (au minimum à 2 m des rives) ainsi que des obstacles naturels ou artificiels et en faisant attention de ne pas prélever dans les zones mortes, en utilisant une perche ;
- Depuis un pont, en se plaçant du côté aval et assez loin des obstacles (piles du pont) ;
- Depuis un bateau, en faisant attention de prélever en amont et en dehors de la zone d'influence de l'embarcation. Cela permet d'éviter la contamination éventuelle de l'échantillon par une pollution due au bateau notamment dans le cas de la recherche d'hydrocarbures ou de micropolluants.

Quand on peut plonger directement la main dans l'eau ou atteindre celle-ci depuis la rive avec une perche, il est préférable de plonger directement les flacons d'échantillonnage dans le cours d'eau, avec certaines précautions, sauf pour les flacons contenant un agent de conservation. En principe, le prélèvement de l'échantillon doit être effectué à une profondeur d'environ 30 cm sous la surface et à environ 50 cm au-dessus du fond, sinon à mi profondeur.

1.1. Matériels et méthodes de prélèvement manuel

Un prélèvement d'eau de type manuel peut être réalisé :

- Soit en plongeant directement la main et le récipient (généralement une bouteille à large col) de prélèvement dans l'eau (méthode à préférer) ;



Figure 1 : Échantillonnage des eaux sous la surface.

- Soit en utilisant un support permettant d'échantillonner à distance. On peut employer une perche (qui peut être télescopique), un porte-bouteille, un échantillonneur multiple, un seau ou un bidon lesté.

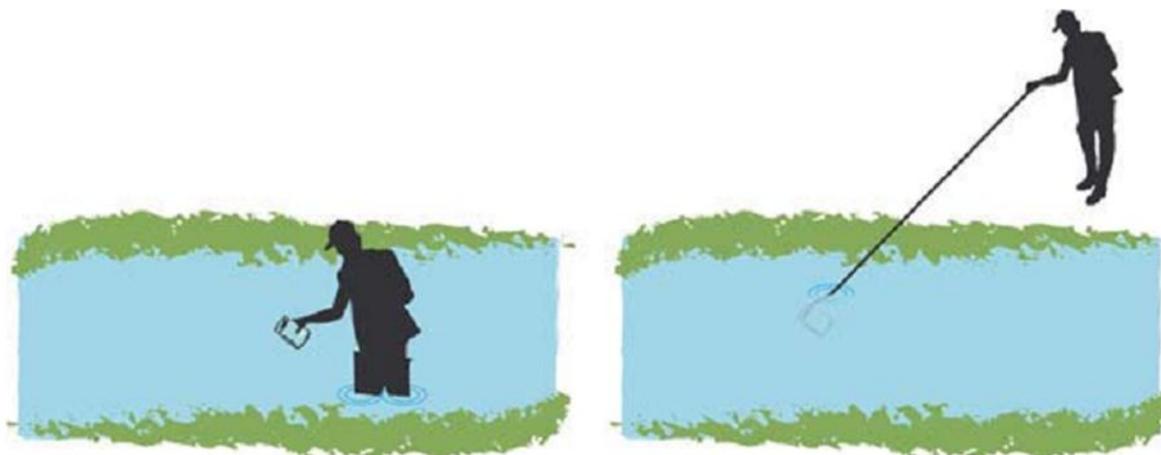


Figure 2 : Méthodes de prélèvement à privilégier.

En tout état de cause, il convient d'éviter de prélever de grosses particules non homogènes comme des feuilles, des débris...etc.

1.2. Exemples du prélèvement manuel

a. Prélèvement en bouteille

Cette technique s'applique aussi bien à une bouteille de prélèvement dont l'eau sera répartie dans les différents flacons d'échantillonnage, qu'au remplissage direct des flacons destinés au laboratoire. Dans le cas où le prélèvement d'eau est réalisé directement dans les flacons d'échantillonnage, il faut toujours commencer par remplir les flacons destinés aux analyses physico-chimiques classiques sans conservateur afin d'éviter tous risques de contamination et d'interaction dues aux réactifs.

La technique de prélèvement est la suivante :

- Rincer trois fois (de façon énergique) la bouteille et son bouchon sauf si celle-ci contient un agent de conservation. L'eau de rinçage doit être prélevée sans soin particulier, mais jamais en surface. Lors de l'écoulement de l'eau dans la bouteille, un tour de main particulier fait que l'eau s'écoule en tourbillonnant le long des parois ;
- Egoutter la bouteille en la secouant le col vers le bas ;
- Plonger la bouteille dans l'eau avec le col vers le bas ;
- Retourner la bouteille en la laissant inclinée selon un angle de l'ordre de 45°, goulot en position supérieure, face au courant ;
- Remplir la bouteille lentement sans barbotage ;
- En fin d'opération, lorsque la bouteille est pleine, il faut la remonter et la « sonner » en l'inclinant en tout sens (sans créer d'émulsion) et en s'arrêtant de temps à autre de façon à chasser toutes les bulles d'air se trouvant au contact des parois ;
- Rincer le bouchon par agitation dans l'eau de la rivière ;
- Boucher la bouteille avec précaution, mais vivement de façon à ne pas emprisonner de bulles d'air. Le flacon est donc rempli complètement (sauf paramètres particuliers).

b. Prélèvement au seau

Cette méthode sera utilisée en dernier recours, surtout si l'on doit pratiquer des analyses de micropolluants organiques. Si le prélèvement d'eau est réalisé au seau, du haut d'un pont par exemple, le préleveur doit s'assurer tout d'abord que la profondeur de la

rivière est suffisante, ensuite que le matériel de prélèvement (seau, corde...) est rigoureusement propre. Il convient donc de rincer au moins trois fois le matériel de prélèvement afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

L'agent préleveur évitera, dans la mesure du possible, de prélever uniquement les eaux de surface et de remettre en suspension les dépôts (ne pas toucher le fond).

Depuis un pont et par souci de commodité, il convient de prélever en aval, d'éviter les obstacles comme les piles et si possible dans la ligne de plus fort courant ou dans le meilleur emplacement possible de façon à éviter toutes perturbations. On évitera également que la corde racle le tablier du pont de façon à ne pas polluer l'eau prélevée.

Une fois le seau rempli, le préleveur veillera à homogénéiser l'eau prélevée notamment pour la remise en suspension des matières en suspension (MES) et plongera les flacons d'échantillonnage, au préalable rincés, comme indiqué en prélèvement en bouteille.

2. Étiquetage

La désignation des échantillons est une opération délicate, qui doit être réalisée avec le plus grand soin. Elle se traduit dans la pratique par l'étiquetage ou le marquage de chaque flacon d'échantillon d'eau. Il est indispensable de repérer l'ensemble des récipients contenant les échantillons de façon claire et durable afin de permettre leur identification sans ambiguïté au laboratoire.

Deux types de désignation des échantillons sont possibles :

- Soit les flacons sont désignés par une étiquette où sont indiquées l'origine de l'échantillon et les conditions dans lesquelles il a été prélevé ;
- Soit il est possible de simplifier cette opération en utilisant un système d'étiquettes numérotées ou codées.

| | |
|------------------------------|-------------------|
| Station : | N°de code : |
| Site : | N°de code : |
| Date : | Heure : |
| Origine de l'eau : | |
| Nom du préleveur : | |
| Analyses à effectuer : | |
| | |
| Conservateur : | |

Figure 3 : Exemple d'étiquette.



Figure 4 : Désignation des échantillons par étiquette avec un code.

Pour réduire les risques de perte d'information du fait de l'arrachage des étiquettes lors du transport ou de la manipulation des flacons, la désignation peut être doublée, par :

- Le collage d'une étiquette sur le flacon, avec adhésif translucide de protection ;
- La fixation d'une étiquette au col du flacon (étiquette en sachet translucide, par exemple).



Figure 5 : Double étiquetage.

Annexe 2

II. Conditionnement et conservation des échantillons [2]

Après l'échantillonnage, il est important de minimiser le temps entre l'échantillonnage et l'envoi au laboratoire pour s'assurer de l'intégrité des échantillons.

Selon le type de contenant, le volume à prélever, l'agent de conservation requis et le délai de conservation, il est possible d'utiliser un seul contenant pour regrouper certains paramètres. Durant le transport, ils doivent être protégés des chocs et de toutes contaminations extérieures potentielles, dont celles liées à l'usage du véhicule.

Les échantillons doivent être conservés à la température requise (entre 1 et 5 °C) et placés à l'abri de la lumière (seul le flacon destiné à la recherche des métaux peut ne pas être protégé de la lumière).

La durée de transport doit être la plus courte possible et permettre de respecter la durée recommandée de conservation maximale des échantillons, spécifique à chaque paramètre à analyser (ISO5667-3).

1. Conservation des principaux paramètres physico-chimiques étudiés

L'étude concerne l'analyse des paramètres physico-chimiques le long de la rivière Oum Er Rbia présentés dans le tableau ci-dessous, afin d'établir un diagnostic de l'état de la pollution des eaux de surface de cette rivière.

Tableau 1 : Agent de conservation, type de contenant, quantité d'échantillons et délai de conservation pour les eaux de surface.

| Paramètre physico-chimique | Agent de conservation | Contenant | Délai de conservation (jours) | Commentaire |
|--------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------------------|---|
| T°C | | | | |
| pH | | P, T, V | | |
| Oxygène dissous | N | P, T, V | | |
| Conductivité électrique | N | P, T, V | 28 | |
| Turbidité | N | P, T, V | 2 | |
| Oxydabilité | AS | P, T, V | 28 | |
| Alcalinité et la dureté totale | N | P, T, V | 14 | |
| Sulfates | N | P, T, V | 28 | |
| chlorures | N | P, T, V | 28 | |
| Nitrates et nitrites | AS | P, T, V | 28 | Peut être conservé 2 jours sans agent de conservation |
| Azote ammoniacal | AS | P, T, V | 28 | |
| Métaux lourds | ANf | P, T, V | 1 | L'échantillon filtré peut être préservé avec HNO ₃ et conservé 180 jours |

Tableau 2 : Légende du tableau 1.

| Agents de conservation | |
|-------------------------------|--|
| N | Aucun agent de conservation requis |
| AS | Acidifier l'échantillon à pH < 2 avec H ₂ SO ₄ ²⁻ |
| ANf | Après filtration de l'échantillon, acidifier à pH < 2 avec HNO ₃ |
| Contenants | |
| P | Les bouteilles et les revêtements des bouchons sont composés de plastiques polypropylène ou l'équivalent |
| T | Les bouteilles et les revêtements des bouchons sont composés des types de téflon suivants : polytétrafluoroéthylène (PTFE), fluoroéthylène-polypropylène (FEP), perfluoroalkoxy (PFA), chlorotrifluoroéthylène (CTFE), copolymère d'éthylène avec du tétrafluoro-éthylène (ETFE) ou avec du chlorotrifluoroéthylène (ECTFE) |
| V | Bouteille en verre clair ou ambré |

Références bibliographiques

[1] Agence de l'eau Loire-Bretagne. (2006). Guide technique : le prélèvement d'échantillons en rivière, techniques d'échantillonnages en vue d'analyses physico-chimiques, ISBN 10 : 2-916869-00-X & ISBN 13 : 978-2-916869-00-1.

[2] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2002). Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur la qualité de l'eau potable, ISBN 2-550-39587-5, Bibliothèque nationale du Québec.