

## LISTE DES ABREVIATIONS

**A F S S A:** Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments

**A D H:** Hormone Antidiurétique

**ddp:** différence de potentiel

**E M N:** Eau minérale naturelle

**g/l:** gramme par litre

**KNO<sub>3</sub>:** NITRATE DE POTASSIUM

**KCl :** chlorure de potassium

**kg:** kilogramme

**mg/l:** milligramme par litre

**ml:** millilitre

**MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:** ion manganate

**Mn<sup>2+</sup>:** ion manganeux

**MnO<sub>2</sub>:** dioxyde de manganèse

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** SULFATE D'AMMONIUM

**O M S:** Organisation Mondiale de la Santé

**ppb:** partie par billion

**pH:** potentiel Hydrogène

## **LISTE DES FIGURES**

<b><u>Figure 1</u></b> : Courbe étalon période 1 et 2.....	<b>39</b>
<b><u>Figure 2</u></b> : Courbe étalon période 3.....	<b>39</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b><u>Tableau I</u></b> : Concentrations maximales admissibles selon les normes en (mg/l)...	<b>8</b>
<b><u>Tableau II</u></b> : Apports quotidiens conseillés en eau du nouveau né, nourrisson et de l'enfant.....	<b>11</b>
<b><u>Tableau III</u></b> : Réponses potentiométriques des solutions étalons périodes 1 et 2 .....	<b>38</b>
<b><u>Tableau IV</u></b> : Réponses potentiométriques des solutions étalons période 3.....	<b>38</b>
<b><u>Tableau V</u></b> : Les potentiels E (mV) relatifs des eaux de puits de la période 1...	<b>40</b>
<b><u>Tableau VI</u></b> : Les potentiels E ( mV) relatifs des eaux de puits de la période ....	<b>41</b>
<b><u>Tableau VII</u></b> : Les potentiels E (mV) relatifs des eaux de puits de la période 3.	<b>42</b>
<b><u>Tableau VIII</u></b> : Moyenne des concentrations en nitrates ( $[\text{NO}_3^-]$ ) en g/l) des différentes eaux de puits aux différentes périodes.....	<b>44</b>

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>PREMIERE PARTIE :</b> .....	4
<b>GENERALITES</b> .....	4
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'EAU</b> .....	5
I.1- L'EAU .....	5
I.1.1 Cycle de l'eau.....	5
I.1.2 –Les principaux types d'eau.....	6
I.1.3 –Composition chimique de l'eau .....	7
I.2- L'EAU ET L'HYDRATATION.....	9
I.2.1 Aspects métaboliques et répartition de l'eau dans l'organisme .....	9
I.2.2 Régulation du statut de l'eau dans l'organisme .....	10
I.2.3 Apports conseillés en eau.....	11
<b>CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES NITRATES</b> .....	12
II.1- ORIGINES ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES .....	12
II.1.1 Origine .....	12
II.1.2 –Propriétés physicochimiques .....	14
II.1.3 Utilisation des nitrates .....	14
II.2 TOXICITE DES NITRATES .....	15
II.3- PHYSIOPATHOLOGIE .....	16
II.4- LES EFFETS NOCIFS.....	17
<b>CHAPITRE III : QUELQUES METHODES DE DOSAGES</b>	
<b>ELCTROCHIMIQUES</b> .....	20
III.1- GENERALITES.....	20
III.1.1 –L'oxydoréduction .....	20
Définition : .....	20

III.1.2 –Couple redox .....	20
III.1.3 –Réaction redox.....	21
a)- Concentration et pH .....	22
b)- Influence du couple antagoniste .....	22
c)- Nombre d’oxydation .....	22
d)- Notion de potentiométrie .....	24
III.2- NOTION D’ACTIVITES.....	27
III.2.1 –Activités et concentration .....	27
III.2.2 –Concentration et facteur d’activité .....	28
III.2.3 –Electrodes spécifiques .....	30
III.2.3.1-Principe .....	30
III.2.3.2-Electrode de mesure .....	31
III.2.3.3-Membrane sensible.....	31
III.2.4 –Caractéristiques des électrodes spécifiques .....	32
III.2.4.1-Spécificité.....	32
III.2.4.2-Sensibilité.....	32
III.2.4.3-Grande dynamique de concentration.....	32
III.2.5 –Facteurs influençant une mesure par électrode spécifique .....	32
III.2.5.1-Force ionique.....	32
III.2.5.2-Nature des autres ions .....	33
III.2.5.3-pH de la solution .....	33
III.2.5.4-Température du milieu .....	33
III.2.5.5-La présence d’agent complexant .....	34
<b>DEUXIEME PARTIE : TRAVAIL EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
<b>CHAPITRE I : MATERIEL ET METHODE .....</b>	<b>36</b>
I.1- CADRE D’ETUDE .....	36
I.2 MATERIEL .....	36
I.2.1 Echantillons.....	36
I.2.2 –Appareillage et verrerie.....	36
I.2.3 –Réactifs.....	37
I.3- METHODE DE DOSAGE .....	37

I.3.1 –Préparation des solutions étalons .....	37
I.3.1.1-Préparation des solutions mères A et B .....	37
a)- La solution mère A (Solution standard de nitrate).....	37
b)- La solution mère B.....	37
I.3.2 –Préparation des solutions filles (f <sub>1</sub> à f <sub>6</sub> ).....	38
I.3.3 –Préparation des réactifs .....	39
I.3.3.1-Préparation de la solution de TISAB .....	39
I.3.3.2-Préparation du pont électrolytique .....	39
I.3.4 –Echantillonnage et dosage.....	39
<b>CHAPITRE II : RESULTATS .....</b>	<b>41</b>
<b>CHAPITRE III : DISCUSSION.....</b>	<b>48</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>49</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>49</b>

# **INTRODUCTION**

Les nitrates sont, depuis longtemps, utilisés à faibles doses dans le domaine alimentaire comme adjuvants dans la préparation des salaisons [1].

Cependant, la croissance de leur taux dans les sols, les rivières et même les nappes phréatiques, a conduit les législateurs à en limiter la teneur dans les eaux. Bien que l'ion nitrate ne soit pas lui-même toxique, il peut subir une réduction bactérienne en ion nitrite, conduisant même en milieu aqueux, à l'anhydride nitreux générateur d'ion nitrosonium. Ce dernier réagit avec les amines secondaires pour conduire à des nitrosamines dont un bon nombre est cancérigène à très faible dose. Les prises de position concernant cette toxicité sont tranchées difficilement compatibles, compte tenu du fait que l'augmentation des taux est due, dans une large proportion, à l'utilisation des nitrates eux-mêmes comme engrais, mais surtout à la transformation, par les bactéries du sol, des déchets azotés animaux et humains, notamment de l'urée[2].

Compte tenu de la présence de nitrates dans l'eau ; nous avons jugé utile d'évaluer le taux de nitrates dans les eaux de puits et pompes en trois périodes différentes dans la banlieue Dakaroise ; en utilisant une électrode spécifique au nitrate.

Le but de cette étude est de :

- Vérifier la conformité des teneurs en nitrates des échantillons d'eau de puits
- Vérifier la variation de la teneur en nitrates des eaux durant les trois périodes (avant la saison des pluies, pendant et après la saison des pluies).

Pour une bonne mise en œuvre de ce travail nous allons procéder comme suit :

Première partie : Elle est constituée de trois chapitres répartis comme suit :

- Chapitre I : L'eau
- Chapitre II : Généralités sur les nitrates
- Chapitre III : Quelques méthodes de dosage électrochimiques

Deuxième partie : Elle porte sur le dosage des nitrates de quatorze échantillons d'eau de puits provenant de sept localités de la banlieue Dakaroise.

**PREMIERE PARTIE :**  
**GENERALITES**

### **I.1-I'EAU**

L'eau est aussi indispensable à l'activité industrielle qu'à la vie de l'homme. À l'intérieur des entreprises, cette eau est utilisée à de très nombreux usages (boisson, entretien des moteurs, propreté...). Selon la ressource qui sert à alimenter l'entreprise, la qualité chimique et microbiologique est différente. Selon les usages, les voies d'exposition pourront être variées : voie orale, voie respiratoire, voie cutanéomuqueuse [3,4] .

Les dangers microbiologiques sont de nature bactérienne, virale, parasitaire. Ils sont caractérisés par leur virulence, leur toxino genèse ; et éventuellement leur résistance aux antibiotiques. Les dangers chimiques peuvent être classés en deux catégories: non cancérogènes et cancérogènes; cette distinction entraînant une approche différente pour la détermination des concentrations maximales admissibles pour les personnes exposées[3].

#### **I.1.1Cycle de l'eau**

L'analyse du cycle de l'eau souligne le poids de l'évaporation des surfaces sur les pluies et le poids de la disponibilité en eau des surfaces sur l'évaporation. L'océan est une immense machine à produire de la vapeur d'eau, contrairement aux continents où l'évaporation des systèmes biologiques est réduite par les plantes, qui doivent se protéger d'un dessèchement, et surtout par les sols nus, dont le dessèchement de surface freine très vite l'évaporation. Or, la disponibilité de l'eau pour la biosphère dépend de la différence entre la pluie et l'évaporation (valeur moyenne très faible). Cette différence, souvent appelée « apports nets », peut être modifiée par actions anthropiques sur la végétation ; les actions anthropiques telles que l'aridification du milieu (moindre évapotranspiration), qui tend à augmenter

ces apports nets, ou, au contraire le fort développement de végétations de plus en plus couvrantes (systèmes arborés, bocages, savanes...), qui tend à les réduire (plus forte évapotranspiration des surfaces tout au long de l'année) [5].

De plus, les rétroactions climat interface continentale ont tendance à modifier le régime des pluies et les équilibres thermiques conduisant les écosystèmes vers des situations extrêmes, soit d'aridification et de désertification, soit des situations d'équilibre correspondant à un fort développement du couvert végétal.

La pression anthropique et les besoins humains en alimentation conduisent l'homme à monopoliser pratiquement toute l'eau disponible de la biosphère.

Une bonne gestion durable de la totalité de l'eau apportée par les pluies nécessite une organisation efficace du territoire pour optimiser les consommations afin de maintenir les milieux et leur biodiversité, accroître la production agricole, éviter les pollutions et réduire, partout où cela est possible, la dégradation naturelle, voire l'inverser. C'est pourquoi, dans des situations presque toujours fragiles et souvent très difficiles, l'eau est indissociable de l'environnement[5].

Le cycle de l'eau joue un rôle important dans la mise en place de la mousson et dans son maintien. En effet, le bilan énergétique des surfaces est très dépendant de l'eau disponible pour satisfaire l'évapotranspiration potentielle. Alors que, sur les océans, cette eau est disponible en permanence et en abondance, sa disponibilité à un instant donné sur les continents varie fortement selon les latitudes, le couvert végétal et le bilan hydrologique des mois précédents [6].

### **I.1.2 –Les principaux types d'eau**

Trois types d'eau doivent être pris en considération (eaux de distribution publique, eaux de sources et eaux minérales naturelles).

- Eaux de distribution publique :

Comme toute eau destinée à la consommation humaine, l'eau de distribution publique doit satisfaire aux normes fixées.

L'eau du robinet : un des produits alimentaires les plus contrôlés accessible à tous, l'eau du robinet se doit de satisfaire l'ensemble de ces exigences sanitaires depuis la ressource naturelle en passant par l'usine de potabilisation et le réseau de distribution jusqu'au robinet [7].

- Eaux minérales naturelles (EMN) :

L'EMN provient d'une nappe ou d'un gisement souterrain exploité à partir d'une ou plusieurs émergences, naturelles ou forées, constituant la source et est mise en bouteille à la source.

- Une eau de source (ES) est une eau d'origine souterraine, mise en bouteille à la source.

Tout comme l'EMN, toutes les mesures nécessaires doivent être prises afin d'éviter toute possibilité de contamination et conserver les propriétés de l'ES [8].

### **I.1.3 –Composition chimique de l'eau**

La composition chimique de l'eau obéit à des normes. Dans le tableau I sont présentées les concentrations maximales de certains éléments.

**Tableau I** : Concentrations maximales admissibles selon les normes en (mg/l) [9].

caractéristiques	Symboles	Codex Alimentarius Normes codex Stan 108 - 1981
<b>Substances toxiques et indésirables</b>		
Antimoine	Sb	0,005
Arsenic	As	0,01
Baryum	Ba	0,7
Borates	BO <sub>3</sub>	5
cadmium	Cd	0,003
Chrome	Cr	0,05
cuivre	Cu	1
Cyanure	Cn	0,07
Fluorure	F	1-2
Plomb	Pb	0,01
Manganèse	Mn	0,5
Mercure	Hg	0,001
Nickel	Ni	0,02
Nitrate	NO <sub>3</sub>	50
Nitrite	NO <sub>2</sub>	0,02
Sélénium	Se	0,01

- Les eaux de distribution publique ou eaux du robinet :

Leur composition est connue et régulièrement contrôlée; elle obéit à une réglementation et à des normes strictes.

Néanmoins, il est recommandé, pour leur utilisation et la préparation des repas :

- de faire chauffer l'eau,
- de laisser couler l'eau du robinet quelques minutes avant de la boire,
- de savoir que, selon leur origine, certaines eaux peuvent contenir par période plus de 50 mg/l de nitrate, particulièrement dans les régions agricoles, des quantités excessives de plomb, des pesticides (limite à 0,5g/l) ;

▪ il faut également savoir que cette eau est désinfectée par du chlore pour la protéger des contaminations microbiologiques potentielles. Cela pose un problème quand il s'agit de nourrissons et de femmes enceintes.

- Les eaux de source :

D'origine souterraine et microbiologiquement saines, leur composition et qualité sont surveillées, mais elle peut différer selon les sources et pour un même nom commercial.

Leur variabilité de composition les distingue clairement des eaux minérales naturelles.

- Les eaux minérales naturelles

Elles font l'objet d'une classification en fonction de leur degré de minéralisation :

- inférieures à 50 mg/l : très faiblement minéralisées ;
- de 50 à 500 mg/l : faiblement minéralisées ;
- de 500 à 1000 mg/l : moyennement minéralisées ;
- supérieures à 1500 mg/l : riches en sels minéraux [10,11].

## **I.2- L'EAU ET L'HYDRATATION**

### **I.2.1 Aspects métaboliques et répartition de l'eau dans l'organisme**

L'eau est le premier composant de l'organisme ; il représente 60 % du poids du corps chez l'enfant, l'adolescent et l'adulte, 70 à 75 % en période néonatale et 80 %, voire 90 % chez les nouveau-nés prématurés au terme de 26 à 30 semaines de gestation [12].

Dans l'organisme, l'eau est présente dans le compartiment intracellulaire et dans le compartiment extracellulaire, deux tiers en intracellulaire (40 % du poids corporel) et un tiers dans le compartiment extracellulaire, secteur sanguin et interstitiel (20% du poids corporel).

En période néonatale, celle où la place de l'eau est la plus importante, il existe une inflation du secteur extracellulaire de 25 à 30 % chez le nouveau-né à terme et plus encore chez les prématurés en fonction de leur terme à la naissance [13,14].

La place considérable de l'eau dans la composition corporelle justifie les interrogations et réflexions quant au choix de l'eau à proposer.

### **I.2.2 Régulation du statut de l'eau dans l'organisme**

La régulation du statut en eau de l'organisme repose sur un équilibre entre les entrées, assurées par les boissons, l'alimentation et, pour une moindre part, sur la synthèse endogène et sur des sorties par voies digestives, cutanée, respiratoire et urinaire, qui peuvent être modifiées en fonction de l'environnement, de la chaleur, de l'humidité, de l'altitude et de l'activité, particulièrement pour la transpiration [15, 16].

L'équilibre hydrique est maintenu grâce au rein (filtration et réabsorption) et par une régulation hormonale assurée par la vasopressine ou hormone antidiurétique (ADH) [16]. En outre, Brans [14] ajoute que, chez le nouveau-né, le contrôle hydrique reste un art plutôt qu'une science. Pour un enfant de dix ans, pesant entre 35 et 40 kg, les pertes journalières au repos se situent autour de 50 à 60 ml par kg, soit 2 litres par jour. Elles sont équilibrées par les apports en boisson, ceux de l'eau des aliments et par une modeste synthèse endogène de quelques centaines de millilitres.

### I.2.3 Apports conseillés en eau

Compte tenu des particularités en termes de biologie du développement du nouveau-né, en comparaison à celles de l'enfant et de l'adolescent, les apports journaliers cumulés par kg ou par 24 heures sont plus élevés en période néonatale et dans les premières années de la vie (Tableau II) [17, 18].

**Tableau II:** Apports quotidiens conseillés en eau du nouveau né, nourrisson et de l'enfant [17 - 19].

Prématurés	150–200 ml/kg
Nourrisson 1 à 3 mois	150 ml/kg
Nourrisson 3 à 6 mois	125 ml/kg
Nourrisson 6 à 12 mois	100 ml/kg
Nourrisson 12 à 24 mois	80 ml/kg
Enfant 4–8 ans	1–2 L/24 heures
Enfant 9–13 ans	1,6 à 1,8 L/24 heures
Adolescent 14–18 ans	1,8 à 2,6 L/24 heures

### **II.1- ORIGINES ET PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES**

#### **II.1.1 Origine**

Si l'utilisation trop intensive d'engrais chimiques a pu initialement être accusée, il est rapidement apparu que la cause principale du phénomène réside dans l'augmentation importante des déchets animaux et humains.

En effet, la forte concentration des populations, qu'il s'agisse d'urbanisation ou de développement d'élevages industriels, entraîne l'émission de quantités importantes de produits azotés. Ils proviennent notamment des urines, riches en urée, produit ultime du catabolisme protéique, mais aussi des excréments solides. Nombre de microorganismes vivants dans les sols possèdent dans leur équipement enzymatique, uréases et décarboxylases. Leur action conduit, à partir de l'urée ou de résidus protéiques, à la production d'ammoniaque mais aussi d'amines organiques. D'autres bactéries, dites nitrifiantes, également présentes dans les mêmes milieux, oxydent ensuite les sels ammoniacaux en nitrites puis en nitrates. Ceux-ci sont directement utilisables par les végétaux comme apport azoté, nécessaire à leur croissance[2].

Mais, en cas d'excès, leur solubilité dans l'eau entraîne, en raison du lessivage des sols par les pluies, leur passage dans les eaux fluviales, origine majoritaire des eaux de boisson [20].

Dans les zones d'agriculture intensive et à forte densité de population on observe une augmentation des teneurs en nitrates des eaux. En effet, en l'absence de tout apport extérieur, la teneur d'une eau de source est inférieure ou égale à un milligramme par litre [20].

Cependant, la pénétration de ces ions dans les nappes phréatiques a conduit l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) à émettre un avis, qui fixe, pour les eaux minérales embouteillées, une limite de 10 mg/l pour l'ion nitrate et de 50g/l pour l'ion nitrite.

Ces valeurs sont nettement inférieures aux normes officielles directement issues des recommandations de l'OMS de 1986 et 1994 prenant en compte le risque de méthémoglobinémie [21].

La fixation de la concentration maximale en nitrates est fondée, selon celles-ci, sur « d'abondantes données épidémiologiques confirmant le bien-fondé de la valeur guide de 10 mg, exprimée en azote N [22]. L'expression a été transformée en 1994 en taux de nitrates  $\text{NO}_3$  à 50 mg [23]. Il convient de souligner que des accidents méthémoglobinémiques ont été constatés pour des taux de 100 mg/l. Le choix d'une dose limite, qui n'est que moitié moindre, correspond à un minimum de sécurité. Cette dose limite est fondée sur le fait que, toujours selon l'OMS, l'apport par les légumes est prépondérant lorsque la concentration en nitrates dans l'eau de boisson est inférieure à 10 mg/l, mais que, pour des teneurs supérieures à 50 mg/l, l'eau de boisson en devient la principale source. Cependant, cette corrélation est logique entre les teneurs dans les sols, dans les légumes qui y poussent et dans les eaux issues de leur lessivage.

Un dernier point mérite d'être souligné ; il concerne à la fois la formation des nitrates et leur devenir, lorsque des taux trop élevés ne permettent pas leur utilisation rapide par les végétaux.

La transformation de l'ammoniac en nitrite consomme déjà trois atomes d'oxygène et un quatrième est nécessaire pour passer au nitrate. Si l'apport d'air est insuffisant, que ce soit en raison d'un excès de matières à fermenter ou d'une relative stagnation des eaux, la réaction peut s'arrêter au stade nitrite, et même, la

présence de nitrate-réductase bactérienne est susceptible d'entraîner la réduction en nitrites des nitrates déjà formés[1].

Des fermentations anaérobies, c'est à dire en l'absence l'oxygène, conduisent partiellement, par réaction entre ammoniac et nitrite, à la formation d'azote moléculaire ; mais la persistance tant de ceux-ci que des nitrates conduit à poser la question de leur nocivité[2].

### **II.1.2 –Propriétés physicochimiques**

Le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont tous les deux le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente en gros 78% de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre[24]. Le nitrate est la forme oxydée de l'azote qui est la plus stable, mais il peut être réduit en nitrite, modérément réactif, par action microbienne.

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans la nappe phréatique lorsque sa quantité dépasse ce que les plantes peuvent utiliser [25].

### **II.1.3 Utilisation des nitrates**

Le salpêtre, vieux nom du nitrate de potassium, même s'il fut jadis produit à des fins militaires dans une manufacture royale qui a laissé son nom à un grand hôpital parisien, ne servait pas seulement à la fabrication de la poudre à canon.

Il est, en effet, utilisé depuis longtemps dans le domaine alimentaire pour la préparation de saumures permettant une bonne conservation des viandes, notamment celle de porc, tout en leur conférant une teinte rose appétissante[2].

D'ailleurs, les nitrates et les nitrites sont largement répandus comme antibiotique, pour l'assaisonnement et couleur de réparation sur un certain nombre de viande rouge, de volaille, et de produits des pêches [1].

Le nitrate de potassium (salpêtre) est utilisé dans la poudre noire.

Les nitrates de sodium (salpêtre du Chili) et d'ammonium sont utilisés comme engrais. Le nitrate d'ammonium mélangé avec du fioul constitue un explosif puissant très stable, il doit être amorcé pour exploser[26].

Les nitrates sont très utilisés comme engrais minéraux, et plus de 400 millions de kilogrammes sont vendus chaque année au Canada [27].

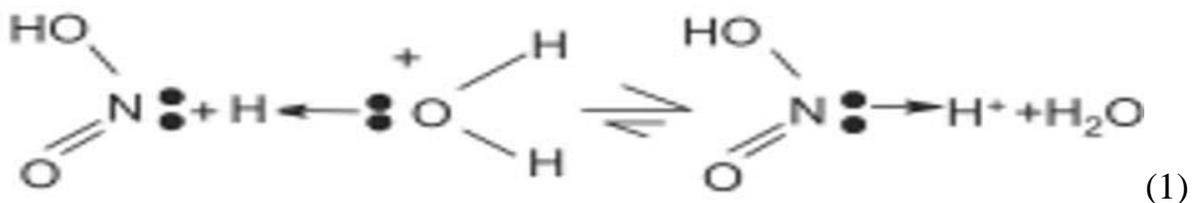
Leurs indications thérapeutiques présentent des avantages vasoprotecteurs dans le traitement à court terme avec de l'oxyde nitrique de basse dose[28].

## II.2 TOXICITE DES NITRATES

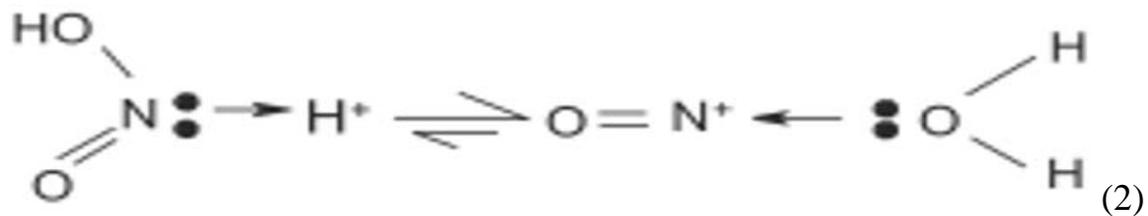
Les produits de transformations :

### ➤ Passage de l'acide nitreux à l'ion nitrosonium

Ce passage se fait selon les réactions suivantes (1 et 2). En effet, l'acide nitreux a tendance à donner son proton ou le doublet électronique de son atome d'azote conduisant à l'ion nitrosonium. Ce don est possible même en solution aqueuse. L'ion nitrosonium est un accepteur de doublet électronique, donc un acide, plus fort que le proton H<sup>+</sup> lui-même.

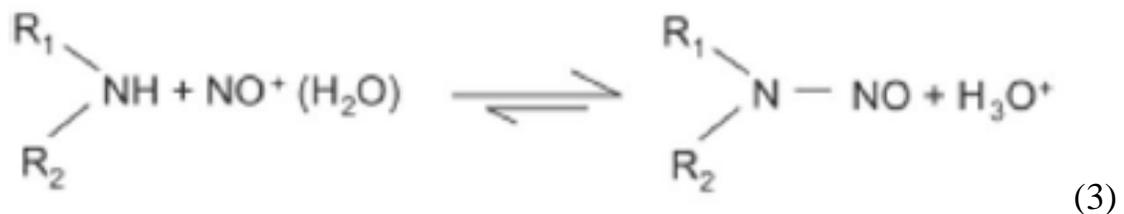


L'ion ainsi formé se réarrange spontanément et donne :



➤ Formations des nitrosamines

Ce passage se fait selon la réaction suivante. En effet l'ion nitrosonium formé, en présence d'amines primaires ou secondaires en milieu aqueux conduit à la formation de nitrosamines.



Actuellement, le risque principal dû aux nitrates semble provenir de la formation de micropolluants, les nitrosamines, dont la toxicité à long terme se situe à des teneurs de l'ordre du microgramme par kilogramme, communément désigné sous le sigle anglo-saxon de p.p.b. Des centaines, voire des milliers, de publications scientifiques sont parues sur ce sujet, tant en chimie qu'en biologie[21, 22].

### II.3- PHYSIOPATHOLOGIE

L'étude de la circulation des ions nitrate dans l'organisme montre, qu'après leur absorption au niveau du tractus gastro-intestinal et leur passage dans la circulation sanguine, environ 25% sont ré-excrétés par les glandes salivaires dans la cavité buccale. La réduction bactérienne y est alors affectée par le pH salivaire et la composition de la microflore ; il en est de même dans l'estomac, l'intestin grêle et la vessie[2].

L'observation de phénomènes d'accoutumance, lors de la prise prolongée de dérivés nitrés a conduit à une recherche toxicopharmacologique sur d'autres effets secondaires. Celle-ci a montré leur action sur la biosynthèse des hormones stéroïdiennes. Une étude, réalisée *in vitro* et *in vivo*[29] parue en 2000, montre l'inhibition totale de celle des androgènes par des concentrations importantes en nitrates ou en nitrites, supérieures à 40mmol/l, soit de l'ordre de 2,5 g/l pour NO ou de 1,8 g/l pour NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. À contrario, l'apport d'une substance accélérant la destruction du monoxyde d'azote dans le milieu, augmente la production de ces hormones. Dans cette même étude, est mentionné le fait que, chez des rats recevant pendant quatre semaines comme boisson une solution de nitrate ou de nitrite de sodium dans de l'eau distillée, les taux sanguins de corticostérone et de testostérone diminuent significativement. Il convient de souligner que la concentration de ces solutions est de 50 mg/l, correspondant pour les nitrates à la limite supérieure de leur teneur dans les eaux de boisson[2].

La production de nitrite augmente avec l'âge[30] et est stimulée par les infections bactériennes provoquant la diarrhée [31]. Dans l'estomac il peut réagir avec les amines secondaires et tertiaires, présentes dans les aliments comme le fromage ou la viande, pour former des composés N-nitrosés[32].

L'estomac est le siège d'une synthèse endogène de nitrate, estimée à environ 62 mg/jour.

#### **II.4- LES EFFETS NOCIFS**

Si, en technologie alimentaire, la formation de méthémoglobine par action de faibles quantités de nitrites ne présente pas de danger, il n'en est pas de même lorsque, dans des conditions d'hygiène défectueuses, une prolifération bactérienne conduit à la réduction de quantités plus importantes de nitrate en nitrite. En effet, ceux-ci peuvent provoquer, notamment chez l'enfant, la méthémoglobinisation,

c'est-à-dire la transformation du pigment respiratoire en un dérivé incapable d'assurer le transport de l'oxygène vers les cellules[1]. En effet les nitrates, sous l'action des bactéries présentes dans le corps humain, se transforment en nitrites ( $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ ). Ceux-ci oxydent l'hémoglobine du sang qui ne peut plus fixer l'oxygène ce qui perturbe la respiration cellulaire. Même à faible concentration, ils peuvent également engendrer à long terme des cancers chez les adultes lorsqu'ils sont associés à certains pesticides avec lesquels ils forment des composés cancérigènes.

Il n'en est pas de même pour la présence de ces ions dans les eaux. En effet, des études récentes font état d'effets nuisibles à plus ou moins long terme, tant des nitrites et des nitrates minéraux que d'esters nitriques, comme la trinitrine, utilisés dans le traitement de l'angine de poitrine. L'activité de telles substances est due au monoxyde d'azote NO, issu de la réduction *in vivo* des nitrates, puis des nitrites. Ce médiateur physiologique, labile puisqu'ayant une structure de radical libre, est indispensable dans de nombreux métabolismes. Mais sa formation excessive peut entraîner des désordres importants. Il est, en effet, rapidement oxydé en ion nitrosonium  $\text{NO}^+$ [1 ; 33].

Des publications récentes font état de possibles effets mutagènes (induction de micronucléus dans des lymphocytes) lors de traitements au long cours par ces esters nitriques [34].

Dans ce cas, comme dans celui des nitrates minéraux, ce risque de mutagénicité, voire de cancérogénicité, est lié à leur réduction, aussi bien *in vivo* qu'*in vitro*, qui permet la formation de composés N-nitrosés (CNO), notamment de nitrosamines [35].

Certains de leurs effets sur la santé humaine ou d'autres mammifères sont encore discutés, mais les nitrates font partie des perturbateurs endocriniens en tant

que molécules goitrigènes. Les nitrates interagissent en effet avec la thyroïde en freinant la capacité de cette glande à capter l'iode qui lui est nécessaire, comme le font les thiocyanates et plus encore les perchlorates, molécules avec lesquelles les nitrates peuvent développer des effets cumulatifs ou synergiques[36].

## CHAPITRE III : QUELQUES METHODES DE DOSAGES ELCTROCHIMIQUES

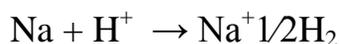
### III.1- GENERALITES

#### III.1.1 –L’oxydoréduction

##### **Définition :**

L’oxydoréduction peut se définir comme étant un échange d’électrons entre deux composés. L’oxydation correspond à la perte totale ou partielle des électrons par l’un des composés, tandis que la réduction correspond au gain de ces électrons par l’autre composé. Dans ce phénomène, la forme à degré d’oxydation supérieure ou forme oxydée se transforme en la forme à degré d’oxydation inférieur ou forme réduite en fixant des électrons [37].

Exemple : action de H<sub>2</sub>O sur Na :

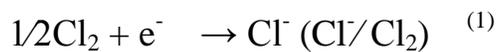


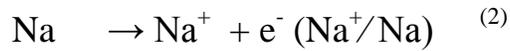
Dans cet exemple, le métal sodium (Na) est oxydé en Na<sup>+</sup> par l’eau qui, à son tour, subit une réduction.

#### III.1.2 –Couple redox

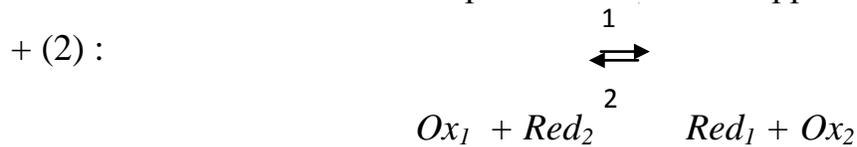
La définition précédente nous montre qu’on ne peut pas avoir une oxydation sans réduction. L’ensemble de la forme oxydée d’un élément et de sa forme réduite constitue le couple redox représenté par les écritures suivantes [37]:

Exemple :  $\text{Ox}_1 + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}_1$





L'addition des deux réactions partielles que l'on appelle demi-réactions, donne (1)



Le sens de cette réaction dite réaction « redox » peut se prévoir aisément : si  $\text{Ox}_1$  est plus oxydant que  $\text{Ox}_2$  donc fixe plus facilement les électrons, l'évolution de la réaction se fera dans le sens (1) ; si  $\text{Red}_2$  est plus réducteur que  $\text{Red}_1$ , donc libère plus facilement les électrons, la réaction évoluera vers le sens (2).

C'est cette notion qui va permettre de classer les halogènes selon leur électronégativité croissante ou les halogénures par leur électronégativité décroissante.

Exemples :

Pouvoir oxydant de la famille  $\text{F}_2 \quad \text{Cl}_2 \quad \text{Br}_2 \quad \text{I}_2$  :

$\text{F}_2$  est plus oxydant que  $\text{Cl}_2$ , donc  $\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{F}_2$  se réduit en  $\text{Cl}^-$ ;

Pouvoir réducteur des ions  $\text{I}^- \quad \text{Br}^- \quad \text{Cl}^- \quad \text{F}^-$  :

En présence de  $\text{Br}^-$  en solution,  $\text{I}^-$  va s'oxyder en  $\text{I}_2$  car apte à libérer des électrons.

Le pouvoir oxydant ou réducteur joue un rôle important en électrochimie car permet d'expliquer les interférences ioniques au niveau des électrodes de mesure.

Réaction redox : Pour un couple redox donné, la concentration, le pH et le nombre d'oxydation sont les facteurs essentiels qui interviennent dans la réaction redox.

### III.1.3 – Réaction redox

Pour un couple redox donné, la concentration, le pH et le nombre d'oxydation sont les facteurs essentiels qui interviennent dans la réaction redox [37,38].

### a)- Concentration et pH

La concentration de l'espèce chimique est d'autant plus importante à connaître que toute solution renferme également divers agents chimiques minéraux ou organiques pouvant intervenir dans la réaction.

Le pH : Son rôle peut être illustré par la réduction de  $\text{MnO}_4^-$  qui sera différente selon qu'il se trouve en milieu acide, neutre ou basique :

En milieu acide, la forme réduite de  $\text{MnO}_4^-$  sera  $\text{Mn}^{2+}$  (ion manganoux) et le couple redox sera  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ;

En milieu neutre, la forme réduite sera  $\text{MnO}_2$  (dioxyde de manganèse) et le couple redox sera  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$  ;

En milieu basique, la forme réduite de  $\text{MnO}_4^-$  sera  $\text{MnO}_4^{2-}$  (ion manganate), et le couple redox sera  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ .

### b)- Influence du couple antagoniste

La réaction redox peut se prévoir en fonction des formes chimiques présentes et de leur pouvoir oxydant par exemple la réduction de  $\text{SO}_4^{2-}$  peut se faire de deux manières :

En présence d'un réducteur faible, la forme réduite  $\text{SO}_4^{2-}$  sera  $\text{SO}_2$ , ou anhydride sulfureux et le couple sera  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$  ;

En présence d'un réducteur de plus en plus fort, on a les formes réduites successives S et  $\text{S}^{2-}$ , et les couples redox seront  $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$ , et  $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$  [37].

### c)- Nombre d'oxydation

L'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction met en jeu des électrons produits par une demi réaction qui seront consommés par l'autre demi réaction de façon à ce que dans l'équation globale, le bilan ne fasse pas apparaître d'électrons.

Pour équilibrer le nombre d'électrons d'une demi réaction, il faut que la forme oxydée se réduise (ou que la forme réduite s'oxyde) ; on équilibre alors en respectant dans les deux membres de la réaction la neutralité des charges électriques.

Par exemple la réduction de  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide en présence de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  s'écrira :

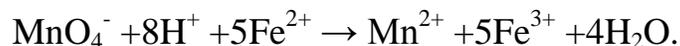
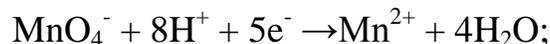
$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + ne^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1);$$


Pour équilibrer le nombre d'électrons de (1) il faut :

$$(1). (-1) + 8. (+1) + ne^- = 1. (+2).$$

Il faut donc 5 électrons dans (1) pour respecter l'égalité des charges électriques. Ces 5 électrons seront consommés par (2) où il faut également 5 électrons.

Globalement nous aurons :



La notion de nombre d'oxydation permet de définir le degré d'oxydation ou de réduction d'un élément chimique. Par convention, c'est un nombre algébrique qu'on attribue de telle sorte que la somme des nombres d'oxydation des éléments soit nulle pour une molécule neutre, et égale à sa charge électrique pour un ion. Ces nombres sont déterminés de proche en proche en attribuant dans la plupart des cas la valeur +1 à l'hydrogène[37,38].

Exemples :

$\text{H}_2\text{O}$  : 1. (2)  $+x=0$  ; d'où  $x=-2$ . Ce qui donne :  $\text{H} = 1$  et  $\text{O} = -2$  ;

$\text{MnO}_4^-$  :  $x + 4(-2) = -1$  ; d'où  $x=7$ . on aura  $\text{O} = -2$  et  $\text{Mn} = +7$ .

### d)- Notion de potentiométrie

C'est la thermodynamique qui va permettre de traiter les systèmes en équilibre, et d'établir une relation entre les potentiels et les qualités d'ions des formes oxydées et réduites des couples redox[39].

#### Force électromotrice

La mise en jeu de deux électrodes (pile) conduit à une force électromotrice E, égale à la somme algébrique des potentiels de deux électrodes ( $E_1$  et  $E_2$ ). Elle résulte de la transformation de l'énergie chimique du couple redox en énergie électrique sous l'effet des réactions thermodynamiques.

Ces réactions de transformation étant spontanées, la variation d'enthalpie libre doit être numériquement négative pour correspondre à une diminution. Si  $\Delta G$  représente l'augmentation d'enthalpie libre de la réaction correspondant à la mise en jeu de n faradays, on a, à température et pression constantes :

$$\Delta G = -n.N.e.E \quad \text{avec :}$$

$\Delta G$  : variation d'enthalpie libre au cours de la réaction ;

n : nombre d'électrons mis en jeu ;

N : nombre d'AVOGADRO ( $6,022.10^{23}$ ) ;

e : charge de l'électron ;

E : force électromotrice de la pile.

Puisque  $N.e = 1 \text{ faradays } (1F) \text{ ou charge de } N \text{ électrons, c'est-à-dire :}$

$1F = 1,6022.10^{-19}.6,022.10^{23} = 96485 \text{ Coulomb}$ , on obtient alors :

$$\Delta G = -n.E.F \quad \text{d'où : } E = -\Delta G/nF.$$

La force électromotrice  $E$  de la pile traduit alors la tendance de l'électricité négative qui doit passer spontanément de la droite vers la gauche à travers la pile. La force électromotrice ( $E$ ) sera positive du fait de cette spontanéité.

Si on combine deux couples redox en proportion non stoechiométrique, nous obtenons :  $\alpha .Red_1 + \beta .Ox_2 \rightarrow \gamma .Ox_1 + \delta .Red_2$ .

A température constante, la variation d'enthalpie libre est exprimée en fonction des concentrations selon la relation suivante:

$$\Delta G_T = \Delta G_{T_0} + RT . \text{Log} \frac{[Ox_1]^\gamma . [Red_2]^\delta}{[Red_1]^\alpha . [Ox_2]^\beta} .$$

Si on pose  $E = -\Delta G_T/nF$  et  $E_o = -\Delta G_{T_0}/nF$ , on aura :

$$E = -\Delta G_T / nF = -\Delta G_{T_0} / nF - \text{Log} \frac{[Ox_1]^\gamma . [Red_2]^\delta}{[Red_1]^\alpha . [Ox_2]^\beta}$$

$E_o$  est le potentiel standard de la réaction, c'est la force électromotrice de la pile pour laquelle l'équilibre est atteint, c'est à dire lorsque le terme logarithmique est nul.

La relation appelée équation générale de NERNST, nous montre que plus la concentration en oxydant est importante, plus élevé sera le potentiel de l'électrode. Elle exprime les potentiels des systèmes redox en fonction des concentrations.

Exemple de la pile DANIELL :

$$E = E_o - RT/nF . \text{Log} ([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]) \quad [37,39].$$

## Mesure du potentiel d'électrode

L'expérience montre que la mesure absolue des potentiels d'électrode n'est pas possible. On prend une demi-pile dont on choisira arbitrairement la valeur du potentiel normal, le plus souvent zéro, quelque soit la température. Le plus simple serait de prendre l'électrode normale à hydrogène :



$$E = E_o + (RT/nF). \text{Log} ([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2})$$

$P_{\text{H}_2}$  est la pression partielle de l'hydrogène.

Lorsque  $P_{\text{H}_2}$  est égale à 1 atmosphère et que  $[\text{H}^+]$  est égale 1 mol/l, on aura alors :  $E = E_o$  (en volts).

Par convention, on prendra  $E_o = 0$  pour la pile à  $\text{H}_2$  quelque soit la température. Il en découle que le potentiel normal d'un couple redox quelconque est celui de la pile constituée par l'électrode à  $\text{H}_2$  et l'électrode du couple étudié dans les conditions normales ( $P_{\text{H}_2} = 1$  atmosphère et  $[\text{H}^+]^2 = 1$  mol/l). Dans la pratique, l'électrode à l'hydrogène est difficile d'emploi. Elle demeure la référence de définition des potentiels, même si elle n'est plus réellement utilisée [39].

Le signe du potentiel d'une électrode est celui du pôle pris par cette électrode, l'autre électrode étant celle à hydrogène. En conséquence, les potentiels normaux d'électrode des systèmes plus oxydants que  $\text{H}^+/\text{H}_2$  seront négatifs.

Exemple de la pile DANIELL[39]:

$$E_o^- = \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ volts ;}$$

$$E_o^+ = \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ volts.}$$

$$E = 0,34 - (-0,76) - RT/2F. \text{Log} [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}].$$

Lorsque  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$ , on a  $E = +1,10 \text{ volts}$ .

## III.2- NOTION D'ACTIVITES

### III.2.1 –Activités et concentration

D'après la relation originale de NERNST, le potentiel d'une pile est exprimé en fonction de la concentration des espèces redox, considérées comme des solutions idéales. Or toutes les particules n'ont pas un comportement thermodynamique idéal. Si la concentration de la solution est élevée, les interfaces entre les particules gênent leur mouvement. Une solution serait alors de n'utiliser que des solutions très diluées ce qui limiterait considérablement les applications de l'électrochimie [40].

J.Ratelade explique bien le problème, en disant que les lois de la thermodynamique, appliquées aux solutions aqueuses établissent des relations entre la propriété mesurée et la concentration en soluté, pour les solutions d'électrolyte fort de concentration inférieure à  $10^{-4}$  mol/l. Mais quand les concentrations augmentent, les mesures conduisent à des déterminations de concentrations inférieures à ce qu'elles sont réellement.

L'exemple de la mesure cryométrique dans les solutions de KCl qui est un électrolyte fort illustre bien ces phénomènes. En effet, les expériences ont montré que, pour des solutions à faible concentration, les lois de la cryométrie (abaissement expérimental du point de congélation) ont prouvé que KCl était entièrement dissocié en  $K^+$  et  $Cl^-$ . Mais pour des concentrations plus fortes, cet abaissement diffère de l'abaissement théorique : Ceci est la preuve que KCl n'est plus entièrement dissocié, et même que le coefficient de dissociation devient de plus en plus petit.

De la même façon, on a établi que les électrolytes n'étaient entièrement dissociés que pour les concentrations faibles. Ceci a conduit au concept d'activité développé par LEWIS à partir de l'idée suivante : quand la concentration des

solutés augmente, leur capacité d'action est inférieure à ce qu'on pourrait attendre. Cette capacité d'action réelle, ou activité, est inférieure à la concentration, et ce d'autant plus que cette dernière augmente.

LEWIS et RANDALL ont relié l'activité  $A_i$  d'un ion à la concentration  $C_i$  de cet ion par la relation qui suit:

$$A_i = a_i \text{ (ou } \gamma_i) \cdot C_i \text{ , avec:}$$

$A_i$  = activité ;

$a_i$  = facteur ou coefficient d'activité de l'ion  $i$  en milieu liquide ;

$C_i$  = concentration molaire ;

$\gamma_i$  = coefficient de fugacité (en phase gazeuse).

Ce coefficient d'activité  $a_i$  englobe en fait toutes les imperfections des milieux fluides. Pour une solution,  $a_i$  varie avec la charge, la nature et la concentration totale en ions de la solution. Une des meilleures prévisions de  $a_i$  est obtenue à partir de la théorie de DEBYE et HUCKEL, qui stipule que, dans une solution diluée d'un électrolyte fort, la dissociation est complète, mais que les écarts observés par rapport à une solution idéale de même concentration, sont dus uniquement aux attractions et aux répulsions électrostatiques entre ions.

Dans le cas des solutions diluées, on admet que  $a_i$  est très proche de 1, d'où, on peut conserver la relation générale de NERNST, en assimilant activité et concentration[40].

### **III.2.2 – Concentration et facteur d'activité**

Pour des concentrations plus élevées, activité et concentration ne sont plus interchangeables. On remplace alors, la concentration par l'activité, au sens de LEWIS. Les concentrations réelles sont alors à multiplier par le coefficient  $a_i$  dans

toutes les relations thermodynamiques, en se rappelant que  $a_i$  tend vers 1 lorsque  $C_i$  tend vers 0.

La relation de NERNST ainsi transformée traduira alors la force électromotrice d'une demi-pile par l'équation :

$$E = E_o + RT/nF. \text{Log} (a_x.C_x) ; a_x \text{ étant le coefficient d'activité de l'ion } x.$$

Dans le cas des solutions assez concentrées utilisées en analyse, les lois de la thermodynamique ne sont bien vérifiées qu'à condition d'y remplacer les concentrations par les activités.

RANDALL a établi que l'activité  $a_i$  d'un ion dépendait principalement de son environnement ionique, c'est à dire de la composition ionique de toute la solution. Cette dernière idée est matérialisée par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot z_i^2, \text{ avec}$$

$I$  est la force ionique de la solution ;

$C_i$  est la concentration d'un ion ;

$z_i$  est la valence d'un ion.

L'expression de  $a_i$  est alors donnée par DEBYE et HÜCKEL, qui ont établi plusieurs relations donnant le facteur d'activité  $a_i$  d'un ion dans une solution de force ionique  $I$ .

$$\text{Pour } 0 < I < 10^{-4} : \quad a_i = 1$$

$$\text{Pour } I = 10^{-2} : \quad \text{Ln } a_i = -A \cdot \sqrt{I}$$

La constante  $A$  dépend de la température et de la constante électrique de la solution. Elle vaut 0,509 à 25°C dans l'eau ;  $z_i$  étant la valence de l'ion  $i$ .

$$\text{Pour } I \approx 0,1 : \quad \text{Ln } a_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + r_i \cdot a_i \cdot \sqrt{I})$$

$r_i$  est le rayon de l'ion solvaté et  $a_i$  dépend de la température et de la constante diélectrique de la solution.  $A_i = 0,33 \cdot 10^8$  à  $25^\circ\text{C}$  dans l'eau.

Pour  $I \approx 1$  : 
$$\ln a_i = (-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}/I + r_i \cdot a_i \cdot \sqrt{I}) + B \cdot I$$

B est un coefficient empirique.

Ces relations permettent de déduire la concentration  $C_i$  d'un ion de la mesure d'une grandeur fonction d'une activité  $a_i$ , si on dispose de son facteur d'activité  $a_i$ . Ceci nécessite donc de connaître la force ionique I de la solution c'est-à-dire la composition exacte de la solution, avec tous les ions effectivement présents.

### **III.2.3 – Electrodes spécifiques**

#### ***III.2.3.1-Principe***

La combinaison de deux systèmes redox permet de mettre en œuvre un potentiel mesurable, fonction de la concentration d'espèces ioniques.

Une espèce ionique sera caractérisée par un potentiel d'équilibre  $E_0$  qui lui est propre, et par une variation dépendant du nombre d'électrons mis en jeu et des concentrations. Sauf interférences, un système redox donnera une réponse électrique spécifique d'un ion et de sa concentration.

Il est donc apparu le terme d'électrode sélective ionique tendant à désigner une électrode capable de mesurer sans ambiguïté l'activité ionique d'un élément chimique en solution.

Pour conduire à des mesures satisfaisantes, une électrode spécifique doit présenter quelque soit son type, les qualités suivantes :

- Son comportement doit être sensiblement conforme à la loi de NERNST dans un domaine d'activité assez large (de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}\text{M}$  habituellement ou même  $10^{-8}\text{M}$  dans certains cas) ;

- La réponse électrochimique doit être stable dans le temps ;
- La mesure doit être reproductible ;
- Sa réponse vis-à-vis d'espèces autres que celles à mesurer, mais présentes simultanément dans la solution, devra être nulle ou connue ;
- Sa durée de vie doit être suffisante ;

La plus ou moins grande facilité d'utilisation, les précautions à prendre lors de l'emploi et le nombre et la difficulté des opérations à effectuer pour sa première mise en service seront des facteurs déterminants pour le confort d'une mesure[40].

### **III.2.3.2-Electrode de mesure**

Une électrode implique la réalisation d'une demi-pile renfermant dans une structure facilement utilisable, une électrode interne de référence plongeant dans une solution interne à activité constante.

Elle devra être couplée à une autre électrode (dite de référence externe), car une mesure électrochimique ne peut se faire que sur une pile complète comportant deux pôles : un pôle sera constitué par l'électrode de mesure proprement dite, l'autre par l'électrode de référence[41].

### **III.2.3.3-Membrane sensible**

Une électrode sélective ionique se conçoit comme un dispositif qui donne accès à l'activité ionique. La partie essentielle de ce dispositif est la zone en contact avec la solution, siège de la réaction redox vers l'intérieur et du transfert ionique vers l'extérieur. Cette partie présente une résistance électrique non négligeable.

Cette partie essentielle ou membrane sensible est spécifiquement ou sélectivement perméable à l'ion recherché (déterminant), il s'établit une différence

de potentiel de part et d'autre de la membrane qui est proportionnelle à la différence des activités de l'ion sur les deux côtés.

Toute la technologie des électrodes vise à prédéterminer cette différence de potentiel (ddp), dont dépend la qualité de l'électrode[40,41].

### **III.2.4 –Caractéristiques des électrodes spécifiques**

#### **III.2.4.1-Spécificité**

C'est une propriété intéressante, puisque l'idéal serait que l'électrode soit sensible seulement à un seul ion. Toutefois, cette propriété n'est pas absolue, car limitée par la plus ou moins grande sensibilité d'une électrode donnée à certains ions étrangers[40].

#### **III.2.4.2-Sensibilité**

La mesure des traces est rendue possible grâce à ces électrodes spécifiques, car, elles sont sensibles à de faibles activités allant de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$ M voire  $10^{-8}$ M pour certaines d'entre elles, telles que  $S^{2-}$  et  $Ag^+$ . Mais elles ont alors un temps de réponse long (plusieurs minutes) qui accentue les interférences[40].

#### **III.2.4.3-Grande dynamique de concentration**

C'est une caractéristique intéressante car elle permet d'éviter les dilutions excessives[41].

### **III.2.5 –Facteurs influençant une mesure par électrode spécifique**

Ces facteurs sont à l'origine des difficultés que pose l'utilisation des électrodes spécifiques [41].

#### **III.2.5.1-Force ionique**

C'est un paramètre décisif des résultats quantitatifs, puisqu'elle conditionne la valeur du coefficient d'activité. Pour parer à des dérives éventuelles, on procèdera

soit à l'étalonnage et à la mesure à force ionique égale, soit à une correction qui tient compte d'une éventuelle variation de la force ionique lors de l'utilisation de la solution d'ISA (**I**onic **S**trength **A**justement) qui est une solution d'amplification de la force ionique [41].

### **III.2.5.2-Nature des autres ions**

La connaissance parfaite de la nature et de l'importance des réponses des ions perturbateurs de l'électrode spécifique en fonction de leur concentration relative par rapport à l'ion dosé revêt une grande importance ; elle permet d'éviter les interférences avec l'ion à doser ou du moins de contrôler ces interférences, puisque la spécificité des électrodes n'est que relative.

Parmi les ions « secondaires », on classera à part d'autres ions appelés les poisons ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) très nuisibles, car ils attaquent l'électrode de manière irréversible. L'inconvénient majeur de la présence des autres ions dans la solution est de faire régresser le taux de dissociation d'une substance peu ionisable par un effet d'ion commun[42,43].

### **III.2.5.3-pH de la solution**

Il joue un certain rôle, notamment, dans la détermination de certains équilibres de dissociation, en milieu naturel ou complexant ; ou influe sur le seuil de détection de l'électrode. Ceci impose donc d'ajuster le pH entre certaines limites par addition d'un tampon[42,43].

### **III.2.5.4-Température du milieu**

L'augmentation de la température favorise soit une hydrolyse de l'électrode, soit le bris de l'électrode en cours d'usage. Le coefficient de température est donné par la pente de la loi de NERNST; elle varie de 0,34% environ par °C au voisinage de 25°C[43].

### **III.2.5.5-La présence d'agent complexant**

Elle est à éviter dans la mesure du possible. Ces agents ont pour inconvénient de former avec l'ion à doser des complexes stables, masquant en totalité ou en partie sa concentration[43].

## **DEUXIEME PARTIE : TRAVAIL EXPERIMENTAL**

### **I.1- CADRE D'ETUDE**

Notre étude a été réalisée au laboratoire de physique pharmaceutique de la faculté de Médecine de Pharmacie et d'Odontologie de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

### **I.2MATERIEL**

#### **I.2.1 Echantillons**

Notre étude a porté sur 14 échantillons d'eau. Les prélèvements ont été effectués sur 14puits en trois périodes(période 1 - 27.07.12, période 2 – 30.08.12, période 3 – 22.11.12) au niveau de différents sites. Les prélèvements sont mis dans des flacons stériles et conservés à + 4°C avant dosage.

#### **I.2.2 –Appareillage et verrerie**

Ils sont composés de :

- Balance de Mettler
- Spatule
- Papier glacé
- Plaque en verre
- Dessiccateur
- Fioles jaugées (50ml 500ml 1000ml)
- Pipette (5ml 10 ml 20 ml 25ml et 50 ml)
- Pissette
- Agitateur magnétique

- Becher (50 ml 100 ml 500ml)

### **I.2.3 –Réactifs**

- $\text{KNO}_3$
- TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
- KCl (chlorure de potassium)
- Eau distillée

## **I.3- METHODE DE DOSAGE**

Il s'agit d'effectuer un dosage par méthode électrochimique de 14 échantillons d'eau de puits provenant de sept (07) localités de la banlieue Dakaroise.

### **I.3.1 –Préparation des solutions étalons**

#### **I.3.1.1-Préparation des solutions mères A et B**

##### **a)- La solution mère A (Solution standard de nitrate)**

Il s'agit d'une solution de nitrate obtenue par dissolution de 7,218 g de  $\text{KNO}_3$  dans une fiole de 1000ml contenant 300 ml d'eau distillée.

Au préalable, le  $\text{KNO}_3$  est séché à 110 °C pendant 2heures sur une plaque en verre dans le dessiccateur. Ensuite refroidir la poudre à l'air libre.

La fiole est complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

##### **b)- La solution mère B**

Elle est obtenue par dilution de 113ml de la solution mère A dans une fiole de 500ml puis rempli avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

### **I.3.2 –Préparation des solutions filles ( $f_1$ à $f_6$ )**

Ces solutions vont permettre l'étalonnage de l'électrode spécifique aux nitrates. La courbe d'étalonnage obtenue servira à déterminer les différentes concentrations contenues dans les différents échantillons.

Nous avons préparé des solutions étalons dans des fioles jaugées de 100ml. Pour obtenir ces solutions nous avons procédé comme suit :

- Pour  $f_1$  : Prélever 50 ml de la solution B que nous mettons dans une fiole de 250ml puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée
- Pour  $f_2$  : 50ml de la solution  $f_1$  dilué avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge dans une fiole de 100ml
- Pour  $f_3$  : Prélever 25ml de la solution  $f_1$  puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge dans une fiole de 100ml
- Pour  $f_4$  : 10ml de la solution  $f_1$  que nous mettons dans une fiole de 100ml puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge
- Pour  $f_5$  : Prélever 5ml de la solution  $f_1$  puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge dans une fiole de 100ml
- Pour  $f_6$  : 2,5ml de la solution  $f_1$  que nous mettons dans une fiole de 100ml puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Pour  $f_7$  constitué de 100ml d'eau distillée.

L'électrode spécifique au nitrate, l'électrode de référence et l'agitateur magnétique sont soigneusement rincées séchées à l'aide d'un papier-filtre puis plongées dans la solution étalon à doser. Après agitation, le potentiel est lu au bout de trois minutes ensuite noté. Cette opération est répétée avec toutes les solutions étalon dans l'ordre décroissant des concentrations en prenant le soin de bien rincer

après chaque mesure. Toutes les manipulations ont été réalisées à la température ambiante.

La courbe d'étalonnage sera tracée à l'aide du logiciel ORIGIN 7.0

### **I.3.3 –Préparation des réactifs**

#### **I.3.3.1-Préparation de la solution de TISAB**

TISAB : Total Ionic Strength Adjustment Buffer

Pour préparer le TISAB on pèse 26,42g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  qu'on dissout dans 100ml d'eau distillée.

#### **I.3.3.2-Préparation du pont électrolytique**

Nous avons pris une solution saturée de KCl pour éviter les interférences. De ce fait, nous avons pesé 11,182g de KCl que nous avons dissout dans 50ml d'eau distillée.

### **I.3.4 –Echantillonnage et dosage**

Nous avons prélevé 14 échantillons d'eau de puits provenant de 7 localités :

- Keur massar (échantillon 1 :KM1 ; échantillon 2 :KM2)
- Malika (échantillon 1 :M1 ; échantillon 2 :M2)
- Ben Barack (échantillon 1 :BB1 ; échantillon 2 :BB2)
- Boune (échantillon 1 :B1 ; échantillon 2 :B2)
- Fass Mbao (échantillon 1 :FM1 ; échantillon 2 :FM2)
- Diamaguène (échantillon 1 :D1 ; échantillon 2 :D2)
- Tivaoune-Peulh (échantillon 1 :TP1 ; échantillon 2 :TP2)

L'objectif est de déterminer trois fois de suite la teneur en nitrate de chaque échantillon d'eau de puits durant trois périodes bien définies (avant l'hivernage, pendant l'hivernage et après l'hivernage).

Nous avons prélevé 25ml de chaque solution que nous avons mélangé avec 0,5ml de Réactif TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Nous obtenons une solution de 25,5ml dont le potentiel est lu à l'aide de l'ionomètre sous agitation (durant 3 minutes) et noté au bout de 5 minutes.

Nous avons effectué la lecture du potentiel E(en mV). La quantité de nitrate contenue dans chaque solution sera calculée à partir du potentiel obtenu.

## CHAPITRE II : RESULTATS

Les tableaux III et IV montrent les réponses potentiométriques des solutions étalons aux différentes périodes.

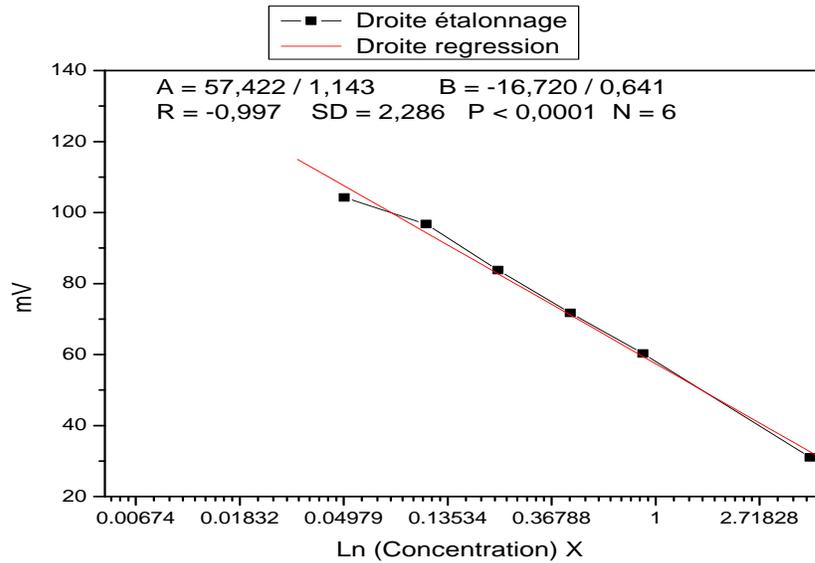
**Tableau III:** Réponses potentiométriques des solutions étalons (périodes 1 et 2).

	Concentration (mg/l)	Réponse potentiométriques : (mV ou mV <sup>-1</sup> )	
F6	0,00	123	0,00813
F5	0,05	104,25	0,00959
F4	0,11	96,75	0,0103
F3	0,22	83,75	0,0119
F2	0,44	71,75	0,0139
F1	0,88	60,25	0,0165
S	4,42	31,00	0,0322

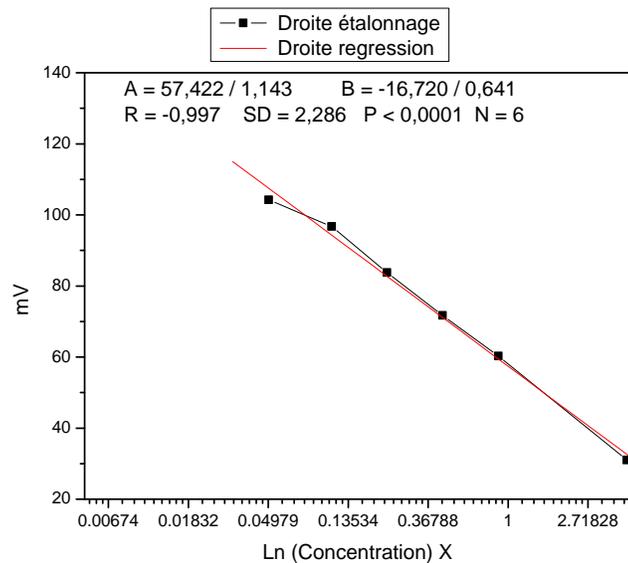
**Tableau IV:** Réponses potentiométriques des solutions étalons (période 3).

	Concentration (mg/l)	Réponse potentiométriques : (mV ou mV <sup>-1</sup> )	
F6	0,00	182,33	0,0054
F5	0,05	119,33	0,0083
F4	0,11	104,33	0,095
F3	0,22	88,33	0,011
F2	0,44	75,67	0,013
F1	0,88	60,00	0,016
S	4,42	33,33	0,030

A partir de ces résultats (tableau III,IV), nous avons tracé les droites d'étalonnage (figure 1) périodes 1 et 2 et (figure 2) période 3. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel ORIGIN 7.0.



**Figure 1** : Courbe étalon période 1 et 2.



**Figure 2** : Courbe étalon période 3

Les potentiels E (en mV) relatifs aux échantillons des eaux de puits mesurés aux différentes périodes sont représentés dans les tableaux V, VI et VII comme suit :

**Tableau V** : Les potentiels E (en mV) relatifs des eaux de puits de la période 1 27/07/2012.

		<b>1<sup>er</sup></b> <b>essai</b>	<b>2<sup>ème</sup></b> <b>essai</b>	<b>3<sup>ème</sup></b> <b>essai</b>	<b>Moyennes</b> <i>Ecart type</i>
<b>PUITS</b>	<b>Numéro</b> <b>d'échantillon</b>	<b>E</b> <b>(mV)</b>	<b>E (mV)</b>	<b>E (mV)</b>	<b>E (mV)</b>
<b>KeurMassar</b>	<b>KM1</b>	<b>61</b>	<b>60</b>	<b>63</b>	<b>61,33 ± 1,53</b>
	<b>KM2</b>	<b>75</b>	<b>67</b>	<b>66</b>	<b>69,33 ± 4,93</b>
<b>Malika</b>	<b>M1</b>	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>52</b>	<b>52,33 ± 0,58</b>
	<b>M2</b>	<b>55</b>	<b>57</b>	<b>55</b>	<b>55,67 ± 1,15</b>
<b>BENBARACK</b>	<b>BB1</b>	<b>93</b>	<b>92</b>	<b>90</b>	<b>91,67 ± 1,53</b>
	<b>BB2</b>	<b>73</b>	<b>76</b>	<b>74</b>	<b>74,33 ± 1,53</b>
<b>BOUNE</b>	<b>B1</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>59</b>	<b>59,67 ± 0,58</b>
	<b>B2</b>	<b>57</b>	<b>59</b>	<b>61</b>	<b>59 ± 2</b>
<b>FASS MBAO</b>	<b>FM1</b>	<b>59</b>	<b>58</b>	<b>57</b>	<b>58 ± 1</b>
	<b>FM2</b>	<b>57</b>	<b>59</b>	<b>59</b>	<b>58,33 ± 1,15</b>
<b>DIAMAGUENE</b>	<b>D1</b>	<b>39</b>	<b>42</b>	<b>42</b>	<b>41 ± 1,73</b>
	<b>D2</b>	<b>56</b>	<b>56</b>	<b>56</b>	<b>56 ± 0</b>
<b>TIVAOUNE</b> <b>PEULH</b>	<b>TP1</b>	<b>59</b>	<b>57</b>	<b>56</b>	<b>57,33 ± 1,53</b>
	<b>TP2</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>69</b>	<b>69,33 ± 0,58</b>

**Tableau VI** : Les potentiels E (en mV) relatifs des eaux de puits de la période 2  
30/08/2012.

		1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	3 <sup>ème</sup> essai	Moyennes <i>Ecart type</i>
PUITS	Numéro d'échanti llon	E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)
Keur Massar	KM1	61	57	57	58,3 ± 2,31
	KM2	73	76	76	75 ± 1,73
Malika	M1	85	84	86	85 ± 1,00
	M2	67	64	59	63,3 ± 4,04
BENBARACK	BB1	90	90	90	90 ± 0
	BB2	63	62	61	62 ± 1
BOUNE	B1	66	69	67	67,3 ± 1,53
	B2	79	80	79	79,3 ± 0,58
FASS MBAO	FM1	61	63	64	62,7 ± 1,53
	FM2	63	61	62	62 ± 1
DIAMAGUENE	D1	53	51	44	49,3 ± 4,73
	D2	57	57	56	56,7 ± 0,58
TIVAOUNE PEULH	TP1	59	67	62	62,7 ± 4,04
	TP2	77	79	78	78 ± 1

**Tableau VII** : Les potentiels E (mV) relatifs des eaux de puits de la période 3  
22/11/2012.

		1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	3 <sup>ème</sup> essai	Moyennes <i>Ecart type</i>
PUITS	Numéro d'échantillon	E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)
Keur Massar	KM1	124	123	127	124,67 ± 2,08
	KM2	107	104	118	109,67 ± 7,37
Malika	M1	142	124	129	131,67 ± 9,29
	M2	119	118	127	121,33 ± 4,93
BENBARACK	BB1	124	122	124	123,33 ± 1,15
	BB2	128	126	125	126,33 ± 1,53
BOUNE	B1	122	123	126	123,67 ± 2,08
	B2	132	127	130	129,67 ± 2,52
FASS MBAO	FM1	127	125	123	125 ± 2
	FM2	134	129	129	130,67 ± 2,89
DIAMAGUENE	D1	125	124	127	125,33 ± 1,53
	D2	132	126	128	128,67 ± 3,06
TIVAOUNE PEULH	TP1	133	128	124	128,33 ± 4,51
	TP2	138	129	125	130,67 ± 6,66

Après avoir présenté les potentiels (en mV) des différents échantillons d'eaux de puits sous forme de tableaux, nous avons procédé au calcul de la concentration en nitrate de chaque eau.

Dans le tableau VIII, nous présentons les concentrations de nitrates contenues dans les différentes eaux de puits en g/l.

Pour cela nous avons utilisé la relation  $Y = A + BX$ , où:

- Y correspond au potentiel E en mV;
- B correspond à la pente ;
- A correspond à l'ordonnée à l'origine ;
- $X = \text{Ln NO}_3^-$
- $\text{NO}_3^-$  correspond à la concentration en nitrates

On a:

**Tableau VIII:** Moyenne des concentrations en nitrate ( $[\text{NO}_3^-]$  en g/l) des différentes eaux de puits aux différentes périodes.

Localités	Numéro d'échantillon	Première période $\text{NO}_3^-$ (g/l)	Deuxième période $\text{NO}_3^-$ (g/l)	Troisième période $\text{NO}_3^-$ (g/l)
Keur Massar	KM 1	0,79	0,95	0,04
	KM 2	0,49	0,35	0,08
Malika	M 1	1,36	0,19	0,03
	M 2	1,11	0,70	0,04
Ben Barack	BB 1	0,13	0,14	0,04
	BB 2	0,36	0,76	0,03
Boune	B 1	0,87	0,55	0,04
	B 2	0,91	0,27	0,03
FassMbao	F M 1	0,97	0,73	0,04
	FM 2	0,95	0,76	0,03
Diamaguene	D 1	2,67	1,62	0,03
	D 2	1,09	1,05	0,03
Tivaoune Peulh	TP 1	1,01	0,73	0,03
	TP 2	0,49	0,29	0,03

### CHAPITRE III : DISCUSSION

La méthode de dosage est une méthode électrochimique utilisant une électrode spécifique au nitrate. C'est une méthode simple, rapide et peu onéreuse. Cependant, elle nécessite beaucoup de concentration et de précautions de la part du manipulateur, du fait de la fragilité de l'appareillage et de la très grande sensibilité de l'électrode. Le rinçage de l'électrode et de la verrerie doit être parfait (avec de l'eau déminéralisée en grande quantité) après chaque mesure.

Ainsi pour plus de fiabilité, nous avons effectué pour chaque échantillon d'eau de puits trois mesures successives afin de détecter la survenue d'erreurs éventuelles et minimiser certaines interférences.

Les résultats consignés dans les tableaux donnent les quantités de nitrate contenues dans les différents types d'eau de puits.

Les résultats présentés dans les tableaux VIII représentant respectivement les périodes 1, 2, 3 nous permettent de classer les différents échantillons d'eau de puits par ordre décroissant de leurs teneurs en nitrates.

➤ **Pour la période 1 :**

- Eau de Diamaguene1(D1) avec 2,67g/l de nitrate
- Eau de Malika 1 (M1) avec 1,36g/l de nitrate
- Eau de Malika2 (M2) avec 1,11g/L de nitrate ;
- Eau de Diamaguene2(D2) avec 1,09g/l de nitrate ;
- Eau de Tivaoune Peulh1 (TP1) avec 1,01g/l de nitrate
- Eau de FassMbao1 (FM1) avec 0,97g/l de nitrate ;

- Eau de FassMbao2(FM2) avec 0,95g/l de nitrate ;
- Eau de Boune2(B2) avec 0,91g/l de nitrate ;
- Eau de Boune1(B1) avec 0,87g/l de nitrate ;
- Eau de KeurMassar1 (KM1) avec 0,79g /l de nitrate ;
- Eau de KeurMassar2 (KM2) avec 0,49g /l de nitrate ;
- Eau de Tivaoune Peulh 2(TP2) avec 0,49g/l de nitrate
- Eau de Ben Barack 2 (BB2) avec 0,36g/l de nitrate
- Eau de Ben Barack 1(BB1) avec 0,13g/l de nitrate

L'analyse globale de nos résultats montre que l'ensemble des échantillons analysés présentent des teneurs en nitrates supérieures à la norme établie par l'OMS (50mg /l) avec des teneurs pouvant atteindre 2,67g/l pour l'échantillon D1 de Diamaguene.

Les échantillons D1, M1, M2, D2, TP1 ont des teneurs très élevées par rapport aux autres échantillons.

Cette différence de teneur en nitrate des eaux peut s'expliquer par le fait que ces puits se trouvent dans des endroits pouvant être source de production de nitrate dans l'environnement à savoir: dépôts d'ordures clandestins, eaux stagnantes, dépôts de métaux, proximité des toilettes, absence de margelle, les déjections animales.

Pour l'échantillon Diamaguene1 sa teneur en nitrates dépasse de loin la norme admissible. Par ailleurs, cette teneur élevée en nitrate de ce puits peut s'expliquer par le fait qu'il est situé près de la route goudronnée, près des eaux stagnantes, près des déjections animales et dépôts d'ordures clandestins.

Bien que la pollution soit en grande partie d'origine agricole, elle peut provenir aussi des industries. En effet, les nappes phréatiques doivent en effet parfois supporter les fuites d'ordures industrielles, la contamination des sols, les retombées atmosphériques des fumées. D'ailleurs, plusieurs contaminations d'eaux souterraines de secteurs urbains et industriels par des nitrates résulte des sources linéaires (autoroutes, systèmes disjoints de système d'égouts) [44].

Nous pouvons retenir que les puits se trouvant dans la zone de Diamaguene sont gravement menacés par une augmentation continue de la teneur en nitrates du fait de sa position géographique par rapport aux installations industrielles qui émettent des fumées polluantes.....

Pour l'échantillon Malika 1(M1) sa teneur en nitrate élevée pourrait être due à la proximité du puits par rapport aux latrines.

En effet, les teneurs en  $\text{NO}_3$  sont plus élevées dans les puits les plus proches des latrines liées à un phénomène de concentration. La faiblesse des  $\text{NO}_3$  dans les puits éloignés indique la prédominance de la dilution lorsqu'on s'éloigne des latrines[45].

Pour l'échantillon Tivaoune Peulh 1, sa teneur élevée en nitrates peut s'expliquer par le fait que le puits se situe au niveau du jardin. En effet, les nitrates proviennent essentiellement des engrais et des déchets organiques. Ils sont absorbés par les plantes lors de leur croissance et servent à la synthèse de composés azotés. Les pratiques agricoles intensives, avec l'usage d'engrais azotés et l'élevage intensif restent les grands pourvoyeurs de nitrates[7].

Vue la teneur élevée de nos échantillons en nitrate dépassant largement les normes admissibles pour **D1 et M1** ; cela pourrait entraîner à la longue une toxicité chronique qui va aboutir à une toxicité aigüe (méthémoglobinémie chez les enfants de 0 à 2 ans, cancer gastrique, cancer de la vessie et autres...).

Une grande partie des nitrates absorbés s'éliminent par voie urinaire. Mais, dans le sang, une certaine quantité de nitrates peut se fixer à l'hémoglobine, rendue ainsi indisponible pour la fixation et le transport d'oxygène vers les tissus. C'est la cyanose (coloration bleuâtre de la peau, provoquée par une oxygénation insuffisante du sang) [33].

Dans le tube digestif, sous l'influence de diverses substances naturellement produites par l'organisme, les nitrates peuvent être transformés en éléments toxiques, identifiés comme cancérigènes.

De plus, les nitrates ont une action sur la biosynthèse des hormones stéroïdiennes et entraînent une inhibition totale des androgènes pour des concentrations importantes en nitrates ou en nitrites, supérieures à 40mmol/l, soit de l'ordre de 2,5 g/l[2].

➤ **Pour la période 2**

- Eau De Diamaguene 1 (D1)avec 1,62g/l de nitrate
- Eau De Diamaguene2 (D2) avec 1,05g/l de nitrate
- Eau De KeurMassar1 (KM1) avec 0,95g/l de nitrate
- Eau De Ben Barack 2(BB2) avec 0,76g/l de nitrate
- Eau De FassMbao2(FM2)avec 0,76g /l de nitrate
- Eau De FassMbao1(FM1)avec 0,73g /l de nitrate
- Eau De Tivaoune Peulh 1 (TP1)avec 0, 73g/l de nitrate
- Eau De Malika 2 (M2) avec 0,70g/l de nitrate
- Eau De Boune1(B1) avec 0,55g/l de nitrate
- Eau De KeurMassar2(KM2)avec 0,35g/l de nitrate

- Eau De Tivaoune Peulh 2 (TP2) avec 0,29g/l de nitrate
- Eau De Boune2 (B2) avec 0,27g/l de nitrate
- Eau De Malika 1(M1) avec 0,19g/l de nitrate
- Eau De Ben Barack1 (BB1)avec 0,14g/ l de nitrate

➤ **Pour la période 3**

- Eau de Keur Massar 2 (KM2) avec 0,08g/l de nitrate
- Eau de KeurMassar1 (KM1) avec 0,04g/l de nitrate
- Eau de Malika 2 (M2) avec 0,04g/l de nitrate
- Eau de Ben Barack 1 (BB1)avec 0,04g/l de nitrate
- Eau de FassMbao1 (FM1) avec 0,04g/l de nitrate
- Eau de Boune1(B1) avec 0,04g/l de nitrate
- Eau de Malika 1(M1) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Ben Barack 2 (BB2) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Boune2 (B2) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de FassMbao2(FM2) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Diamaguene 1 (D1) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Diamaguene2(D2) avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Tivaoune Peulh 1 (TP1)avec 0,03g/l de nitrate
- Eau de Tivaoune Peulh2(TP2)avec 0,03g/l de nitrate

Pour les échantillons prélevés aux périodes 2 et 3, nous observons de façon générale une diminution progressive des teneurs en nitrates en fonction de la période.

En comparant les résultats de la période 2 et 3 nous constatons que les résultats des échantillons prélevés à la période 3 présentent des teneurs en nitrates plus faibles que ceux de la période 2.

Cette diminution progressive des teneurs en nitrates des eaux de puits de nos échantillons en fonction des périodes pourrait être due à une dilution de la nappe phréatique par les eaux de pluies.

En effet selon la texture du sol il y a des nappes qui se rechargent régulièrement en eau avec la pluie. La dilution est plus marquée pendant la période 3 qui correspondait à la fin de la saison des pluies dans la région de Dakar.

# **CONCLUSION**

Les nitrates sont, depuis longtemps, utilisés à faibles doses dans le domaine alimentaire comme adjuvants dans la préparation des salaisons. Cependant, la croissance de leur taux dans les sols, les rivières et même les nappes phréatiques, a conduit les législateurs à en limiter la teneur dans les eaux.

Evoquer aussi objectivement que possible les dangers potentiels dus aux nitrates est un exercice délicat.

Si, en technologie alimentaire, la formation de méthémoglobine par action de faibles quantités de nitrites ne présente pas de danger, il n'en est pas de même lorsque, dans des conditions d'hygiène défectueuses, une prolifération bactérienne conduit à la réduction de quantités plus importantes de nitrates en nitrites. En effet, ceux-ci peuvent provoquer, notamment chez l'enfant, la méthémoglobinisation, c'est-à-dire la transformation du pigment respiratoire en un dérivé incapable d'assurer le transport de l'oxygène vers les cellules.

Des études récentes font état d'effets nuisibles à plus ou moins long terme, tant des nitrites et des nitrates minéraux que d'esters nitriques.

Dans la zone avoisinante de Thiaroye, et à l'Ouest de Yeumbeul, Tandia en 1993 a déterminé sur les forages d'exploitation des teneurs en  $\text{NO}_3$  allant jusqu'à  $400 \text{ mg l}^{-1}$  qui augmenterait chaque année d'environ de  $30 \text{ mg l}^{-1}$ .

Compte tenu de la teneur en nitrates des eaux de puits dans certaines zones de la banlieue dakaraise et des risques encourus. Il nous est donc paru nécessaire de déterminer les teneurs en nitrates dans différents sites de la banlieue dakaraise (DIAMAGUENE, MALIKA, BENBARACK, BOUNE.....

Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode électrochimique, par le biais d'une électrode spécifique au nitrate, ce qui nous a permis de connaître la quantité

de nitrate contenu dans quatorze échantillons d'eau de puits provenant des sept localités.

Cette méthode de dosage du nitrate est la méthode la plus adaptée et la plus fiable. Cependant, en plus de la fragilité de son appareillage, elle peut subir des interférences et exige une propreté absolue de la part du manipulateur.

Pour minimiser les erreurs qui peuvent survenir, nous avons effectué trois mesures pour chaque échantillon. Les résultats obtenus après calcul des moyennes des concentrations en gramme par litre d'eau de puits par échantillon ont montré que :

#### **Avant l'hivernage (période 1) :**

Nous avons obtenu des teneurs élevés en nitrates des échantillons prélevés plus précisément pour **D1 et M3**. Cette teneur élevée serait due: aux dépôts d'ordures clandestins, aux eaux stagnantes, aux dépôts de métaux, à la proximité des toilettes, à l'absence de margelle et aux déjections animales.

Vu la teneur élevée de nos échantillons en nitrate pendant cette période, dépassant largement les normes admissibles **50 mg / l selon OMS**; cela pourrait entraîner à la longue une toxicité chronique pouvant aboutir à une toxicité aigue (méthémoglobinémie chez les enfants de 0 à 2 ans, cancer gastrique, cancer de la vessie et autres...).

#### **Pendant l'hivernage (période 2) :**

Nous avons constaté une diminution progressive des teneurs en nitrates ceci pourrait être due à une dilution de la nappe phréatique par les eaux de puits.

#### **Après l'hivernage (période 3) :**

Nous avons observé une diminution plus marquée des teneurs en nitrates due à une dilution accentuée de la nappe phréatique.

Cependant l'eau de puits n'étant pas la seule source de nitrate, il faudra tenir compte des autres sources dans la surveillance de la survenue des toxicités.

Les résultats de notre étude pourraient contribuer à conscientiser d'avantage les populations, sur les risques de survenue de méthémoglobinémie ou cyanose, de cancers suite à une consommation non contrôlée de ces eaux à teneur élevées en nitrates.

En pratique, l'élaboration et l'exécution d'une législation adaptée aux normes alimentaires, permettront de mieux contrôler la qualité de ces dernières.

Par ailleurs, notre étude pourrait permettre la mise sur pied de stratégies sanitaires adaptées, pour une meilleure prévention de l'apparition des toxicités dues aux nitrates, qui constituent de véritables problèmes de santé publique.

# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**1-OGURA R, COSKUNC O, KORKMAZD A.**

High nitrate intake impairs liver functions and morphology in rats; protective effects of tocopherol *Environmental*

*Toxicology and Pharmacology*, 2005, 20, p 161–166.

**2- HAMON M.**

Les nitrates peuvent-ils induire une toxicité indirecte ?

*Ann Pharm. Fr* 2007, 65,p 347-355.

**3 -HARTEMANN P.**

Contamination des eaux en milieu professionnel

*EMC-Toxicologie Pathologie*, 2004, 1,p 63–78.

**4-GUILLOU E. M.**

La construction sociale de la ressource en eau.

*Pratiques psychologiques*, 2011; 17,p219–236.

**5- PERRIER A ,TUZET A.**

Le cycle de l'eau et les activités au sein de l'espace rural : Enjeux globaux, solutions locales et régionales.

*C. R. Geoscience*; 2005, 337,p 39–56.

**6 -LEBEL T, VISCHEL T.**

Climat et cycle de l'eau en zone tropicale : un problème d'échelle.

*C. R. Geoscience* ; 2005, 337 ,p29–38.

**7-BEAULIEU P, FISSET B.**

Eau du robinet : une exigence de qualité.

*Cahiers de nutrition et de diététique*, 2009,4,p 294—301.

**8-CONSTANT F, HAWILI N.**

Les eaux embouteillées.

*Cahiers de nutrition et de diététique, 2011,46 ,p 40—50.*

**9- HAZZAB A.**

Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie.

*C. R. Geoscience, 2011, 243 ,p 20–31.*

**10- QUENEAU P, HUBERT J et LE GROUPE DE TRAVAIL.**

Place des eaux minérales dans l'alimentation.

*Bull AcadNatl Med, 2006; 190 ,p2013—2021.*

**11-AFSSA.**

Rapport eaux minérales naturelles 2007.

**12 -FOMON S J.**

Infant nutrition.

*Philadelphia WB Saunders; 1974.*

**13-SENTERRE J , RELIER J P, LAUGIER J, SALLE B L.**

Besoins nutritionnels et alimentaires du prématuré.

*Paris: FlammarionMédecien sciences; 1989,p 525-35.*

**14-BRANS Y W.**

Apports hydriques du nouveau-né et du prématuré.

*In: Salle B, Putet G, editors. L'alimentation du nouveau-né et du prématuré Paris: Doin, 1986 ,p 147-166.*

**15-DUHAMEL J F, BROUARD J.**

L'eau et l'hydratation : une nécessité pour la vie.

*Journal de pédiatrie et de puériculture, 2010, 23,p9—12.*

**16- GUIGNARD J P.**

Bases de la régulation hydrique.

*ArchPediatr, 2001, 8,p1 -3.*

**17- BEAUFRERE B, BRIEND A, GHISOLFI J, GOULET O, andal.**

Nourrissons, enfants et adolescents. In: Afssa.

*CNERNA, CNRS, editors. Apports nutritionnels conseillés pour la population française Paris: 2001, 255-91.2001;8,p1—3.*

**18-POPKIN B M, ARMSTRONG L, BRAY G M and al.**

A new proposed guidance system for beverage consumption in the United States.

*Am J ClinNutr 2006; 83,p 529—542.*

**19-LACOUR B, DRÜEKE T B.**

Eau et boissons: Afssa, apports nutritionnels conseillés pour la population

Française.

*Paris: Tec et Doc; 2001, p109-117.*

**20- Agence Française de sécurité sanitaire des aliments.**

Avis relatif à la fixation des valeurs limites sur les cyanures, les nitrates, les nitrites et les bromates dans les eaux minérales naturelles embouteillées, 2002.

**21- FESTY B, HARTEMANN P, LEDRANS M, and al.**

Qualité de l'eau.

*Environnement et Santé Publique. Fondements et pratiques ; Paris 2003.*

**22- Organisation mondiale de la Santé,**

Directives de qualité pour l'eau de boisson : composants minéraux intéressants la santé. *Genève 1986.*

**23- Organisation mondiale de la Santé,**

Directives de qualité pour l'eau de boisson, deuxième édition.

*Genève 1994.*

**24-BEATSON C G.**

Methaemoglobinaemia-Nitrates in drinking water.

*Environ-Health, 1978 ,86,p31.*

**25-ADAM J.W.H.**

Health aspects of nitrate in drinking- water and possible means of denitrification *Water SA, 1980, 6,p 79.*

**26- <http://fr.wikipedia> consulté le 1 février 2013 12h:21.**

**27- AGRICULTURE CANADA.**

Canadian fertilizer consumption, shipments and *Trade,1990-1991.*

*Direction generale des politiques, Ottawa(1991).*

**28- MAKI INOUE-CHOI<sup>1</sup>, MARY H. WARD<sup>2</sup>, JAMES R.and al.**

Interaction of nitrate and folate on the risk of breast cancer among postmenopausal women

*Nutr Cancer. 2012 ; 64,5,p 685–694.*

**29- PANESAR NS, CHAN KW.**

Decreased steroid hormone synthesis from inorganic nitrite and nitrate: studies *in vitro* and *in vivo*.

*Toxicology and Applied Pharmacology*2000; 169, p22-230.

**30- TUREK B, HIAVSOVA D ,TUCEK J,WALDMAN J et CERNA J.**

The fate of nitratesand nitrites in the organism.

*IARC. Sci.Publ, 1980 ,31,p 625 ..*

**31 -HARTMAN P.**

E.Review:putative mutagens and carcinogens in foods.1 Nitrate/Nitrite ingestion and gastric cancer mortality.

*Environ .Mutagen 1983, 5,p 111.*

**32- BROITMAN S.A. , VELEZ H . and al.**

Possible role of iron deficiency in gastric cancer in Colombia.

*Adv. Exp .Med.Biol1981,. 135,p 155.*

**33- SADEQA M, CHRISTINE L . MOEB, and al.**

Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1–7 years in Moroccan areas.

*Int. J. Hyg. Environ. Health*2008, 211,p 546–554.

**34- ANDREASSI M G, PICANO E, DEL RY S.and al.**

A Chronic. long-term nitrate therapy: possible cytogenetic effect in human?

*Mutagenesis, 2001;16 ,p 517-21.*

### **35- PIGNATELLI B.**

Risque de cancérogénicité des nitrates à long terme ? Éléments d'évaluation dans la gestion des risques santé et environnement : le cas des nitrates.

*Ed. Institut Scientifique et Technique de l'Environnement, 2003, p43-51.*

### **36- PINCHERA A, DIMIDA A, FERRARINI E and al.**

Relative Potencies and Additivity of Perchlorate, Thiocyanate, Nitrate, and Iodide on the Inhibition of Radioactive Iodide Uptake by the Human Sodium Iodide Symporter.

*Thyroid 2004, 14;12,p 1012-1019.*

### **37- QUINTIN M.**

Electrochimie.

*Presses Universitaires de France, Paris France, 1970, Euclide.*

### **38- NDIAYE A.T.**

Application d'une électrode spécifique au dosage du fluor dans quelques variétés de thé consommées au Sénégal.

*Thèse pharm, Dakar, 2007, № 85.*

### **39- RATELADE J.**

Notion de potentiométrie sur les électrodes spécifiques dans l'industrie et en laboratoire de contrôle.

*Documentation, formation permanente, Inst. de chim. et phys. indust. Lyon France, juin 1976.*

#### **40- MASNA R.**

Application des électrodes spécifiques au dosage du fluor, du chlore, et du sodium dans quelques eaux minérales.

*Thèse pharm, Dakar, 1993, n° 01.*

#### **41- ROCHEFORT O.**

Electrodes spécifiques, aspects pratiques dans l'industrie en laboratoire de contrôle.

*Inst. de chim. et phys. Indust. Lyon France, juin 1976.*

#### **42- N'GUEALBAYE M.**

Electrodes spécifiques: possibilité d'utilisation dans les secteurs touchant la santé à Dakar.

*Thèse Pharm, Dakar, 1991, n°53.*

#### **43- TACUSSEL J, PITHON F, FOMBAN J.J.**

Techniques d'utilisation des électrodes spécifiques pour applications de laboratoires

*Inst. de chim. et phys. Indust. Lyon France, juin 1976.*

#### **44- LAFTOUHI N, VANCLOOSTER M and al.**

Pollution par les nitrates des eaux souterraines du bassin d'Essaouira (Maroc).

*C. R. Geoscience, 2003, 335,p 307–317*

#### **45-TANDIA A A; DIOP E S; GAYE C B.**

Pollution par les nitrates des nappes phréatiques sous environnement semi-urbain non assaini: exemple de la nappe de Yeumbeul, Sénégal.

*Journal of African Earth Sciences, 1999, 29 ;4,p 809-822.*

# Serment de Galien

Je jure en présence des maîtres de la faculté, des conseillers de l'ordre des pharmaciens et de mes condisciples :

D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement ;

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine.

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

## PERMIS D'IMPRIMER

Vu :

Le président du jury

Vu :

Le Doyen.....

Vu et Permis d'imprimer

Pour le recteur, le Président de l'assemblée d'Université Cheikh Anta Diop de Dakar et par  
délégation

Le Doyen