

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| <u>Tableau I</u> : Apports quotidiens conseillés en eau du nouveau-né, du nourrisson de l'enfant et d'adulte..... | 10 |
| <u>Tableau II</u> : Principales utilisations industrielles de l'eau et sources d'eau Possibles | 11 |
| <u>Tableau III</u> : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^- dans l'environnement | 17 |
| <u>Tableau IV</u> : Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol | 18 |
| <u>Tableau V</u> : Normes relatives aux composés azotés..... | 23 |
| <u>Tableau VI</u> : Influence des activités humaines et impact sur la santé de différents niveaux de nitrates dans l'eau | 24 |
| <u>Tableau VII</u> : Liste des différents échantillons d'eaux de puits collectés..... | 44 |
| <u>Tableau VIII</u> : Réponses potentiométriques des solutions étalon | 49 |
| <u>Tableau IX</u> : Potentiels E (en mV) relatifs aux échantillons des eaux de puits | 50 |
| <u>Tableau X</u> : Concentrations en nitrate (g/l) des solutions étalon..... | 51 |
| <u>Tableau XI</u> : Moyenne des concentrations en nitrate ($[\text{NO}_3^-]$ en mg/l) des différentes eaux de puits | 52 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| <u>Figure 1</u> : Droite d'étalonnage | 49 |
|--|----|

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 1 |
| PREMIERE PARTIE : Généralités..... | 4 |
| CHAPITRE I : Généralités sur l'eau..... | 5 |
| I.1- Cycle de l'eau | 5 |
| I.2. Les eaux naturelles | 5 |
| I.2.1. Eaux souterraines..... | 5 |
| I.2.2. Eaux de surface..... | 6 |
| I.2.3. Eaux des mers et océans | 6 |
| I.3. Paramètres physico-chimiques des eaux | 7 |
| I.3.1. Température..... | 7 |
| I.3.2- pH..... | 7 |
| I.3.3. Les matières décantables | 7 |
| I.3.4- Conductivité | 7 |
| I.3.5. Composition chimique de l'eau | 8 |
| I.4. Utilisation des eaux | 9 |
| I.4.1. L'eau et l'hydratation | 9 |
| I.4.1.1. Aspects métaboliques et répartition de l'eau dans l'organisme..... | 9 |
| I.4.1.2- Régulation du statut de l'eau dans l'organisme..... | 9 |
| I.4.1.3. Apports conseillés en eau..... | 10 |
| I.4.2. Eaux à usage industrielle | 11 |
| I.5. Pollution des eaux | 12 |
| I.5.1. Aspects microbiologiques..... | 12 |
| I.5.2- Aspects chimiques..... | 12 |
| I.5.3. Aspects radiologiques..... | 13 |
| CHAPITRE II : Généralités sur les nitrates | 15 |
| II.1. Cycle de l'azote..... | 15 |
| II.2. Origine de nitrates dans les eaux | 16 |
| II.2.1. Structure, composition chimique et propriétés..... | 18 |
| II.2.1.1- Structure, composition chimique..... | 18 |
| II.2.1.2. Propriétés des nitrates | 19 |
| II.2.2- Sources et niveaux environnementaux..... | 19 |
| II.2.2.1. Les eaux et les sols | 20 |
| II.2.2.2. L'atmosphère | 21 |

| | |
|--|----|
| II.2.2.3- Biosynthèse endogène des nitrates | 22 |
| II.2.3. Mécanisme de pollution de l'eau | 22 |
| II.3. Règlementation | 23 |
| II.3.1. Teneur limite | 23 |
| II.3.2. Teneur en nitrates dans les eaux destinées à la consommation humaine | 24 |
| II.4. Nitrates et risques sanitaires..... | 25 |
| II.4.1. Exposition de la population..... | 25 |
| II.4.2. Métabolites de nitrates chez l'homme..... | 26 |
| II.4.2.1. Voies d'absorption..... | 26 |
| II.4.2.2. Pharmacocinétique et métabolisme..... | 26 |
| II.4.2.3. Méthémoglobinémie | 27 |
| II.4.3- Effets cancérigènes | 28 |
| CHAPITRE III: Méthodes de dosage électrochimiques..... | 29 |
| III.1. Notions d'électrochimie. | 29 |
| III.1.1. Généralités sur l'oxydoréduction | 29 |
| III.1.1.1. Définition | 29 |
| III.1.1.2- Couple redox | 29 |
| III.1.1.3- Réaction redox | 30 |
| III.1.1.4- Concentration | 30 |
| III.1.1.5. pH..... | 30 |
| III.1.1.6. Influence du couple antagoniste | 31 |
| III.1.1.7. Nombre d'oxydation | 31 |
| III.1.1.8. Nombre de potentiométrie..... | 32 |
| III.1.2- Notions d'activités | 35 |
| III.1.2.1- Activité et concentration | 35 |
| III.1.2.2. Concentration et facteur d'activité | 36 |
| III.2. Electrodes spécifiques | 38 |
| III.2.1. Principe | 38 |
| III.2.1.1. Electrode de mesure | 39 |
| III.2.1.2. Membrane sensible..... | 39 |
| III.2.2. Caractéristiques des électrodes spécifiques | 39 |
| III.2.2.1. Spécificité..... | 39 |
| III.2.2.2. Sensibilité | 40 |
| III.2.2.3. Grande dynamique de concentration | 40 |

| | |
|--|----|
| III.2.3. Facteurs influençant une mesure par une électrode spécifique..... | 40 |
| III.2.3.1. Force ionique..... | 40 |
| III.2.3.2. Nature des autres ions | 40 |
| III.2.3.3. pH de la solution | 41 |
| III.2.3.4. Température du milieu | 41 |
| III.2.3.5. La présence d'agent complexant | 41 |
| DEUXIEME PARTIE: Travail expérimental..... | 42 |
| CHAPITRE I: Matériel et méthodes..... | 43 |
| I.1. Cadre d'étude | 43 |
| I.2. Matériel | 43 |
| I.2.1- Echantillons | 43 |
| I.2.2. Appareillage et verrerie | 45 |
| I.2.3. Réactifs | 45 |
| I.3. Méthode de dosage..... | 45 |
| I.3.1. Préparation des étalons | 46 |
| I.3.1.1. Préparation des solutions mères..... | 46 |
| I.3.1.1.1. La solution standard de nitrate (S1) | 46 |
| I.3.1.1.2. La solution S2..... | 46 |
| I.3.1.2. Préparation des solutions filles ou solutions étalons F1-F6..... | 46 |
| I.3.2. Préparation des réactifs..... | 47 |
| I.3.2.1. Préparation de la solution stabilisante (ISA) | 47 |
| I.3.2.2. Préparation du pont électrolytique | 48 |
| I.3.3. Echantillonnage-dosage | 48 |
| CHAPITRE II: Resultats | 49 |
| CHAPITRE III : Commentaires | 53 |
| CONCLUSION..... | 56 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 59 |

INTRODUCTION

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

L'expansion du nombre de nappes souterraines, rivières et lacs pollués par les nitrates est devenue problématique. Ces derniers, provenant principalement des activités agricoles (utilisation d'engrais et élevages porcins), mettent en péril certains écosystèmes aquatiques (eutrophisation) et l'approvisionnement en eau potable [2].

Ils sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité de nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau, source exogène des nitrates, mettant ainsi en évidence la synthèse endogène des ions nitrates. Ces derniers ne sont donc pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, mais des bactéries présentes dans les milieux naturels, et dans la cavité buccale réduisent les nitrates en nitrites qui nuisent au système digestif humain et sont parfois la cause de cancer de l'estomac. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de «syndrome du bébé bleu» (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe (III)) [3].

Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal de nitrates présents dans l'eau potable a été fixé à 50 mg/l (soit $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) par l'Organisation Mondiale de la Santé.

Notre étude s'intéresse à la quantité de nitrates dans des eaux de puits de la commune de Kolda, afin de prévenir les maladies liées à la présence des nitrates dans l'eau de boisson.

Pour la réalisation de cette étude, nous allons procéder comme suit:

Première partie: il s'agit d'études générales. Cette partie est constituée de trois chapitres répartis comme suit:

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

Deuxième partie: qui porte sur le dosage électrochimique des nitrates dans les eaux de puits de la commune de Kolda et comprend trois chapitres

- Chapitre I: Matériel et méthode
- Chapitre II: Résultats
- Chapitre III: Commentaires.

PREMIERE PARTIE:

Généralités

CHAPITRE I: GENERALITES SUR L'EAU

I.1- Cycle de l'eau

L'eau, élément sous trois formes (liquide, l'état gazeux et solide), parcourt un cycle éternel. L'évaporation lente et incessante des fleuves, des lacs et des mers provoque la formation dans la haute atmosphère, de nuages qui par condensation se transforment en pluie. Une fraction des eaux de pluie ruisselle à la surface du sol et va grossir les cours d'eau et les lacs, d'où elle est sujette d'une part à l'évaporation d'autre part à l'infiltration à travers le sol. Une partie des eaux d'infiltration est reprise par la végétation qu'elle alimente avant d'être rejetée dans l'atmosphère c'est l'évapotranspiration. L'autre partie s'accumule dans le sous-sol pour former des nappes souterraines qui, à leur tour peuvent former des sources émergentes à la surface du sol [4].

Ce cycle global fait apparaître des différences entre partie océanique (71% des surfaces du globe) et partie continentale, domaine de l'anthroposphère. De plus, il confirme l'importance considérable des flux d'eau de pluie ou d'évaporation ($423.10^{12} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$) face aux stocks, en particulier celui de l'atmosphère (13.10^{12} m^3). Il en résulte un fort renouvellement de l'eau atmosphérique et une durée de vie moyenne d'une molécule d'eau dans l'atmosphère d'environ 12 j. Le mélange est donc loin d'être parfait à travers l'atmosphère, et la pluie a tendance à retomber là où l'eau s'évapore, au moins au niveau de grandes régions [5].

I.2. Les eaux naturelles [6]

I.2.1. Eaux souterraines

Du point de vue hydrogéologique les couches aquifères se divisent en :

- Nappes phréatiques ou alluviales : peu profondes et alimentées directement par les précipitations pluvieuses ou les écoulements d'eau au dessus,

- Nappes captives : plus profondes que les premières et séparées de la surface par une couche imperméable, l'alimentation de ces nappes est assurée par l'infiltration sur leurs bordures.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leur composition chimique, cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car ils répondent en général aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants.

Quand une eau souterraine contient une concentration en certains minéraux dépassant les normes de potabilité et qu'elle présente des propriétés thérapeutiques on la distribue en bouteilles avec parfois un traitement bien défini, ces eaux sont dites eaux minérales.

I.2.2. Eaux de surface

Ce type d'eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,...). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leur 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.

I.2.3. Eaux des mers et océans

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau, elles représentent près de 97,4% du volume d'eau existant actuellement sur notre planète, le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et superficielles). Les eaux de mer sont caractérisées par une grande salinité, elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres », ce qui rend leur utilisation difficile, notamment le coût très élevé pour leur traitement.

I.3. Paramètres physico-chimiques des eaux [6, 7]

I.3.1. Température

Il est primordial de connaître la température d'une eau. En effet, elle joue un rôle très important dans la solubilité des sels et surtout des gaz, et la détermination du pH.

La mesure de la température est très utile pour les études limnologiques et le calcul des échanges. Elle agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau.

I.3.2- pH

Le pH mesure la concentration des ions H^+ dans l'eau. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique. La valeur du pH peut altérer la croissance et la reproduction des micro-organismes existants dans une eau, la plupart des bactéries peuvent croître dans une gamme de pH comprise entre 5 et 9, l'optimum est situé entre 6,5 et 8,5, des valeurs de pH inférieures à 5 ou supérieures à 8,5 affectent la croissance et la survie des micro-organismes aquatiques selon l'organisation Mondiale de la Santé (OMS).

I.3.3. Les matières décantables

De nombreuses particules peuvent constituer des impuretés d'une eau. Les techniques analytiques nécessaires à leurs déterminations dépendent des dimensions de ces particules. Les impuretés présentes dans l'eau ont pour origine soit des substances minérales, végétales ou animales.

Les matières décantables sont les matières de grandes tailles, entre 40 micromètres et 5 millimètres et qui se déposent sans traitement physique et chimique.

I.3.4- Conductivité

La mesure de la conductivité de l'eau nous permet d'apprécier la quantité des sels dissous dans l'eau (chlorures, sulfates, calcium, sodium, magnésium...).

Elle est plus importante lorsque la température de l'eau augmente. La conductivité électrique d'une eau usée dépend essentiellement de la qualité de l'eau potable utilisée et du régime alimentaire de la population et des activités industrielles.

- I.3.5. Composition chimique de l'eau [8]

- 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 froide, 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, pour une norme chez le nourrisson de 10 mg/l, amenant de ce fait à des dérogations : trop de fluor (> 0,5 mg/l), des quantités excessives de plomb (plus de 10 g/l d'utilisation), des pesticides (limite à 0,5 g/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. Leurs prix sont certes modérés, mais la variabilité de leur 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.

I.4. Utilisation des eaux

I.4.1. L'eau et l'hydratation

I.4.1.1. 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 [9]. Dans l'organisme, l'eau est présente dans le compartiment intracellulaire et dans le compartiment extracellulaire, c'est-à-dire, deux tiers en intracellulaire (soit 40 % du poids corporel) et un tiers dans le compartiment extracellulaire, secteur sanguin et interstitiel (soit 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 [10, 11].

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

I.4.1.2- 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.

L'équilibre hydrique est maintenu grâce au rein (filtration et réabsorption) et par une régulation hormonale assurée par la vasopressine ou hormone antidiurétique (ADH) [12].

En outre, Brans [11] 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 60ml 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.4.1.3. Apports conseillés en eau

Compte tenu des particularités en termes de biologie du développement du nouveau-né, en comparaison de 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 I**) [13, 14].

Tableau I: Apports quotidiens conseillés en eau du nouveau-né, du nourrisson, de l'enfant et d'adulte.

| Âges | Besoin en eau |
|-------------------------|----------------------------|
| Prématurés | 150 à 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 à 8 ans | 1 à 2 litres/24 heures |
| Enfant 9 à 13 ans | 1,6 à 1,8 litres/24 heures |
| Adolescent 14 à 18 ans | 1,8 à 2,6 litres/24 heures |
| adulte | 1,5 litres/24 heures |

I.4.2. Eaux à usage industriel

La qualité et la quantité des eaux utilisées dans l'industrie sont très variables, elles dépendent du type de l'entreprise productrice et de sa taille (voir tableau II). Une eau qui va entrer dans un cycle de refroidissement d'une chaudière est moins exigeante que l'eau utilisée dans l'industrie électronique [5].

Tableau II : Principales utilisations industrielles de l'eau et sources d'eau possibles

| | Utilisations | Sources d'eau acceptables (souvent après un traitement adéquat) |
|---|---|---|
| Eau de fabrications nobles | <ul style="list-style-type: none"> - Agroalimentaire - Pharmacie - Papiers blancs - Textiles - Teintureries - Chimie | Eau moyennement minéralisée <ul style="list-style-type: none"> - Eau potable - Eaux de forage - Eaux de surface peu polluées |
| Eau déminéralisée | <ul style="list-style-type: none"> - Pharmacie - Chaudières - Préparation des bains divers - Rinçages en galvanoplastie - Eau ultra pure - Dessalement par osmose inverse | <ul style="list-style-type: none"> - Eaux de forage - Eaux de surface peu polluées |
| Eau de refroidissement en circuit semi-ouvert | <ul style="list-style-type: none"> - Réfrigération atmosphérique | <ul style="list-style-type: none"> - Eaux de surface pauvres en Cl⁻ - Effluents après traitement |
| Eau de refroidissement en circuit ouvert | <ul style="list-style-type: none"> - Condenseurs et échangeurs | <ul style="list-style-type: none"> - Eaux de surface - Eaux de mer - Effluents après traitement |
| Eau de lavage de gaz ou produit de transport | <ul style="list-style-type: none"> - Lavage gaz métallurgique et incinération - Lavage charbon | <ul style="list-style-type: none"> - Eaux de surface tamisées et pré décontaminées - Effluents secondaires |

I.5. Pollution des eaux

I.5.1. Aspects microbiologiques

D'une manière générale, c'est l'ingestion d'eau contaminée par des fèces humaines ou animales (notamment d'oiseaux) qui représente le plus grand risque sur le plan microbien. Les fèces peuvent être une source de bactéries, de virus, de protozoaires et d'helminthes pathogènes.

Les agents pathogènes d'origine fécale sont les principaux aspects pris en compte dans la fixation d'objectifs sanitaires destinés à garantir la salubrité microbienne. La qualité microbienne de l'eau varie souvent rapidement et dans de très larges proportions. Les pics de courte durée de la concentration d'agents pathogènes peuvent accroître considérablement le risque de maladie et déclencher des poussées de maladies véhiculées par l'eau. En outre, de nombreuses personnes peuvent avoir été exposées à ces agents avant que la contamination microbienne n'ait été détectée. C'est pourquoi il est impossible de se fier uniquement à l'analyse du produit final, même si elle est réalisée fréquemment pour garantir la salubrité microbienne de l'eau de boisson.

Outre les agents pathogènes d'origine fécale, d'autres dangers microbiens et parasitaires (le ver de Guinée [*Dracunculus medinensis*], des cyanobactéries toxiques et *Legionella*) peuvent, dans certaines circonstances, devenir menaçants pour la santé publique [15].

I.5.2- Aspects chimiques

Les préoccupations sanitaires associées aux constituants chimiques de l'eau de boisson sont de nature différente de celles suscitées par la contamination microbienne et résultent principalement de la capacité de ces constituants chimiques à provoquer des effets nocifs pour la santé à l'issue de durées d'exposition prolongées. Il existe peu de constituants chimiques de l'eau susceptibles d'entraîner des problèmes de santé après une exposition unique,

sauf en cas de contamination accidentelle massive d'un approvisionnement en eau de boisson. En outre, l'expérience montre que, dans une forte proportion des cas d'incidents de ce type, mais non tous, l'eau devient imbuvable en raison d'un goût, d'une odeur ou d'un aspect inacceptables.

L'exposition à de fortes concentrations d'ions fluorure, dont la présence dans l'eau peut être d'origine naturelle, conduit parfois à une coloration en brun des dents et, dans les cas graves, à une fluorose osseuse paralysante. De même, l'eau peut contenir naturellement de l'arsenic et une exposition excessive à l'arsenic présent dans l'eau de boisson conduit parfois à un risque notable de cancer et de lésions cutanées. D'autres substances chimiques d'origine naturelle, dont l'uranium et le sélénium, peuvent inspirer d'autres préoccupations pour la santé lorsqu'elles sont présentes en excès.

La présence de nitrates et de nitrites dans l'eau est associée à la méthémoglobinémie, notamment chez les enfants nourris au biberon. La présence de nitrates peut résulter de l'épandage excessif d'engrais ou de la lixiviation des eaux usées ou d'autres déchets organiques vers les eaux de surface et les eaux souterraines.

Dans les zones où l'on trouve des eaux agressives et acides, en particulier, l'utilisation de tuyauteries et d'accessoires de robinetterie en plomb ou de soudure peut se traduire par une augmentation des concentrations de plomb dans l'eau de boisson, d'où des effets neurologiques néfastes [15].

I.5.3. Aspects radiologiques

Il convient de toujours prendre en considération le risque sanitaire associé à la présence de radionucléides d'origine naturelle dans l'eau de boisson, bien que la contribution de cette eau à l'exposition totale aux radionucléides soit très faible en conditions normales.

Il n'a pas été défini de valeurs guides formelles pour les différents radionucléides présents dans l'eau de boisson. On applique plutôt une approche

reposant sur la détection dans cette eau des radioactivités alpha et bêta brutes. Bien que la détection de niveaux d'activité supérieurs aux limites de détection n'indique pas un risque immédiat pour la santé, un tel résultat doit déclencher des investigations plus poussées, visant à déterminer les radionucléides en cause et les risques potentiels, compte tenu des conditions locales.

Les valeurs guides recommandées ne s'appliquent pas aux approvisionnements en eaux de boisson contaminées pendant les situations de crise résultant de rejets accidentels de substances radioactives dans l'environnement [15].

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES NITRATES

La teneur en nitrates des eaux est en augmentation continue ces dernières années [16]. Quelques centaines de milliers de tonnes d'azote s'infiltrent dans les eaux sous forme de nitrate ou d'ammonium. Une grande part provenant des transports, des ménages, de l'industrie et de l'artisanat est lessivée dans les plans et cours d'eau. Les nitrates peuvent être lessivés vers les aquifères souterrains et contaminer les eaux de puits. Enfin, le reste provient des forêts, des jardins, des installations sportives etc. Aujourd'hui la qualité de l'eau dont on dispose se dégrade. Dans les régions agricoles, on peut trouver de fortes concentrations de nitrates dans l'eau, souvent dans des puits aménagés près d'installations de logement du bétail construites depuis longtemps. Dans certaines régions l'eau peut être injectée directement dans le réseau public d'alimentation en eau potable après une simple désinfection. Cependant ces régions se font de plus en plus rares avec notamment pour cause l'azote dans l'eau qui atteint parfois des seuils inquiétants. Dans ce cas les traitements de l'eau nécessitent des installations modernes et des capitaux importants [17].

II.1. Cycle de l'azote

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78% de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+) et azote organique.

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification et la dénitrification.

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années:

- les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau;
- la pénétration dans les sols est très lente. La vitesse de migration serait environ de 1m par an. La teneur en nitrate dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un taux correspondant au temps de transfert [18].

II.2. Origine de nitrates dans les eaux

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède en général pas 3 mg/l à 5 mg/l dans les eaux superficielles et quelques mg/l dans les eaux souterraines.

Les teneurs en nitrates sont en augmentation ces dernières années. La progression dans les eaux souterraines est couramment de 0,5 à 1 mg/l/an et peut atteindre 2 mg voire plus. Une situation voisine se rencontre dans les eaux superficielles.

L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines (**tableau III**) et en particulier aux activités de surface (**tableau IV**) [16].

Tableau III: Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^- dans l'environnement [16].

| Eaux | Composés azotés concernés | Type de pollution | Source de pollution |
|---|---|---------------------------------|---|
| Eaux superficielles des rivières, canaux, lac, étangs | <ul style="list-style-type: none"> - Ammonium - Ammoniaque - Azote organique | Ponctuelle | <ul style="list-style-type: none"> - Rejets industriels et domestiques - Rejets d'effluents d'élevage |
| | <ul style="list-style-type: none"> - Nitrates - Nitrites | Ponctuelle et diffuse | <ul style="list-style-type: none"> - Alimentation des eaux superficielles par des nappes polluées |
| Eaux souterraines | | Diffuse | <ul style="list-style-type: none"> - « fuites » des zones industrielles et habitées - Activités agricoles intensives |
| | <ul style="list-style-type: none"> - NO_3^- (nitrate) presque uniquement | Macroponctuelle ou macrodiffuse | <ul style="list-style-type: none"> - Même source que ci-dessus - Rejets industriels, domestiques de l'agriculture ou des élevages |

Tableau IV : Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol [16].

| Teneurs | Activités et occupation des sols |
|-----------------------------|--|
| Très élevées et croissantes | Occupation urbaine et industrielle dense et/ou agriculture intensive. |
| Moyennes | Agriculture traditionnelle moyennement intensive, habitat rural dispersé |
| faibles | Forêt et zone d'élevage intensif avec des prairies permanentes peu fertilisées |

Le CORPEN [16] précise que les estimations proposées sur les flux de pollution nitraté pourraient être les suivants (en milliers de tonnes de NO_3^-) :

- Transferts domestiques : 240 à 280,
- Sols cultivés : 1 300 à 1500,
- Industriels : 70 à 100.

Les concentrations en nitrates dans les nappes sont généralement d'autant plus élevées que celles-ci sont sensibles, peu protégées, influencées par l'urbanisation, les sites industriels et l'agriculture ou l'élevage intensif. Ces concentrations varient aussi avec la vitesse de circulation renouvellement des eaux dans les nappes [16].

II.2.1. Structure, composition chimique et propriétés

II.2.1.1- Structure, composition chimique

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g.mol^{-1} .

L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les

végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques [19].

II.2.1.2. Propriétés des nitrates

Substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Le nitrate est beaucoup utilisé dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels.

Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite (NO_2^-), qui est la forme la plus toxique. Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement. Il est le produit de l'oxydation de l'azote de l'atmosphère (représente 78%) par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre [20].

II.2.2- Sources et niveaux environnementaux

Toutes les sources d'azote sont des sources potentielles de nitrate. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles. Normalement, la concentration de nitrates dans les eaux souterraines et les eaux de surface est faible, mais elle peut atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale.

II.2.2.1. Les eaux et les sols

Naturellement, les eaux superficielles et les sols renferment de l'azote. Celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales (par exemple les légumineuses), par des cyanobactéries et des bactéries. Une fois incorporé par les organismes, l'azote devient matière organique. Lors de la décomposition de cette matière organique azotée, les bactéries présentes dans les eaux et les sols peuvent la transformer en nitrates. Ceci s'effectue dans un premier temps selon le processus d'ammonification qui conduit à la production d'ammonium (NH_4^+). L'ammonium peut ensuite être transformé en nitrate suivant le processus de nitrification qui comporte deux étapes : la nitrosation ou nitritation (qui conduit à la formation de nitrites NO_2^- sous l'action de bactéries telle *Nitrosomonas*) et la nitratisation (oxydation de NO_2^- en NO_3^- par des bactéries telle *Nitrobacter*). Alors, les nitrates peuvent suivre différentes voies. Ces nitrates peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements. Les nitrates étant très solubles dans l'eau, une fraction est systématiquement exportée vers les écosystèmes aquatiques localisés en aval et vers les nappes en profondeur. Les concentrations en nitrates des eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à 1 mg/l dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en N-NO_3^- des cours d'eau est inférieure à 0,2 mg/l [21].

Enfin, une large partie est perdue par les eaux et les sols et transformée par certaines bactéries en suivant le processus de dénitrification : l'azote retourne alors à l'atmosphère en empruntant différentes formes principalement gazeuses, dont le protoxyde d'azote N_2O , gaz à effet de serre. La principale source de contamination des sols et des eaux par les nitrates est l'apport d'engrais azotés sur les cultures. Ces apports peuvent être effectués en utilisant divers types d'engrais azotés qui peuvent fournir de l'azote soit sous forme de nitrates (assimilable par la plante mais également beaucoup plus lessivable), soit sous

formes d'urée, d'ammonium ou de lisier, qui seront progressivement transformées en nitrates. Les systèmes de traitements des eaux usées déficients, tout comme la décomposition de matières organiques animales ou végétales issues produites par l'activité humaine, peuvent être une source de contamination par les nitrates [22].

L'urine des animaux (et donc de l'homme) contient de l'ammoniac et de l'urée, qui peuvent rapidement être oxydés en nitrates. Ces rejets d'azote peuvent alors être assimilés à une pollution diffuse dans le cas d'élevages, ou à une pollution ponctuelle dans le cas d'élevages intensifs ou de rejets d'excréments humains provenant d'habitations.

II.2.2.2. L'atmosphère

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote (NO_x) réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Des nitrates sont formés à partir du N₂ atmosphérique lors d'orages. Les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement à l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges [23]. Les divers processus de combustion liés à l'activité anthropique (en particulier l'utilisation de véhicules à moteur), conduisent à enrichir l'atmosphère en oxydes d'azote. Comme c'est le cas pour les oxydes d'azotes issus de sources naturelles, ceux-ci sont transformés en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Cette concentration

atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des grandes agglomérations où la circulation routière est importante [24].

II.2.2.3- Biosynthèse endogène des nitrates

Dès le début du XX^{ème} siècle, Mitchell et al. [25] observaient que les quantités de nitrates rejetées dans l'urine des mammifères pouvaient être supérieures aux quantités ingérées, ce qui permettait de suspecter une synthèse endogène des nitrates. La biosynthèse endogène de nitrates à partir de la L-Arginine a été mise en évidence plus récemment [26, 27]. L'importance de cette source de nitrate est décrite par Hill [20] comme étant probablement pour l'individu, la principale source d'exposition aux nitrates lorsque le système immunitaire est stimulé de façon approprié. Un adulte sain excrète par les urines 62 mg de nitrate issu de sa production endogène chaque jour [28].

II.2.3. Mécanisme de pollution de l'eau

La présence de nitrates dans l'eau de consommation est principalement attribuable aux activités humaines [29]. L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs, favorise l'apparition de nitrates dans l'eau. Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition de la matière végétale et animale, peuvent aussi être une source de nitrates dans l'eau [22]. Le risque de contamination est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable (ex : sablonneux) et si la nappe est peu profonde (puits de surface).

Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité. Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et s'infiltrent dans la nappe phréatique. Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières [30].

II.3. Règlements

II.3.1. Teneur limite

Faisant suite aux directives européennes n° 75/440/CEE, 79/869/CEE et 80/778/CEE, le décret n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles, fixe les normes de qualité auxquelles doivent répondre ces eaux. Il est modifié par le décret n°90-330 du 10 avril 1990 et par le décret n°91-257 du 7 mars 1991. Les nitrates apparaissent dans la catégorie des « substances indésirables » avec un niveau guide de 25 mg/l et une concentration maximale admissible (CMA) de 50 mg/l. Le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 indique les nouvelles limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. (**Tableau V**).

Tableau V: Normes relatives aux composés azotés [16].

| | Niveau guide (mg/l) C.E.E | Concentration maximale (mg/l) France |
|--|------------------------------|--|
| Ammonium (NH ₄ ⁺) | 0,05 | 4 |
| Nitrites (NO ₂ ⁻) | - | 0,10 |
| Nitrates (NO ₃ ⁻) | 25 | 50 |
| Azote Kjeldahl (N) | - | 1 |

La recommandation OMS est de 50 mg/l. Dans une circulaire interministérielle, datée du 2 août 2002 (circulaire DGS/DE/DERF n°2002-438), non publiée au Journal Officiel, les ministres de la Santé, de l'Agriculture et de l'Ecologie et du Développement Durable précisent les modalités de mise en œuvre de plans de gestion en vue de la restauration de la qualité des eaux brutes superficielles destinées à la consommation humaine, lorsque la qualité des eaux brutes excède les limites de qualité, exprimées ci-dessus.

II.3.2. Teneur en nitrates dans les eaux destinées à la consommation humaine

La concentration de nitrates dans l'eau potable peut être classée selon quatre catégories : inférieure à 0,2 mg/l de nitrates (aucune influence humaine), entre 0,21 et 3,0 mg/l de nitrates, (influence possible des activités humaines), entre 3,1 et 10 mg/l de nitrates, (influence très nette des activités humaines mais sans impact apparent sur la santé), supérieure à 10 mg/l de nitrates (impact majeur des activités humaines et effets possibles sur la santé) (**tableau VI**) [31].

Tableau VI: Influence des activités humaines et impact sur la santé de différents niveaux de nitrates dans l'eau.

| Concentration de nitrates dans l'eau potable (mg-N/l) | <0,2 | 0,21 – 3,0 | 3,1 - 10 | >10 |
|--|----------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Influence des activités humaines | Non | Possible mais impact mineur | Certaine mais avec impact modéré | Certaine avec impact majeur |
| Impact sur la santé | Non | Non | Non démontré | possible |

En ce qui concerne la teneur en nitrates et nitrites des puits, il apparaît que les teneurs les plus élevées se retrouvent généralement dans les régions où les activités agricoles sont plus intenses. Ainsi, dans la région de Portneuf, l'échantillonnage de zones à haut risque de contamination a révélé la présence de nitrates à un niveau supérieur à 3mg/l de nitrates dans 54,7% des cas et un niveau supérieur à 10mg/l de nitrates dans 13,3% des puits [32]. Une contamination a aussi été observée à l'Île d'Orléans. La concentration en nitrates était supérieure à 3mg/l de nitrates dans 41% des puits échantillonnés et supérieure à 10 mg/l de nitrates dans près de 5% des cas [33]. D'autres études ont également mis en évidence une contamination de l'eau souterraine par les

nitrate dans plusieurs autres régions rurales du Québec, notamment celles du Bas-Saint-Laurent et de la Montérégie [34, 35].

II.4. Nitrates et risques sanitaires

II.4.1. Exposition de la population

L'exposition de la population aux nitrates et aux nitrites se fait principalement par les aliments et occasionnellement par l'eau de consommation. Chez l'adulte, la principale source de nitrates et de nitrites provient des légumes tels que la betterave, le céleri et l'épinard qui sont particulièrement riches en nitrates. La cuisson à l'eau a toutefois pour effet de réduire leur teneur en nitrates [36]. L'apport quotidien en nitrates provenant des aliments varie selon le régime alimentaire (standard ou végétarien). Il a été estimé pour le canadien moyen à 10 mg de nitrates (44 mg de NO_3^-) [30] et plus récemment à 33 mg de nitrates pour les populations rurales québécoises [37]. L'apport en nitrates attribuable à l'eau potable devient important lorsque les concentrations de nitrates sont anormalement élevées. Ainsi, dans une étude récente réalisée auprès de la population de l'île d'Orléans, il a été estimé à 0,5mg de nitrates (soit 2 % de l'apport total en nitrates) lorsque la concentration en nitrates de l'eau consommée se situait entre 0 et 3mg/l de nitrates. Lorsque la teneur en nitrates était supérieure à 10 mg/l de nitrates, l'apport était estimé à 18,6 mg de nitrates, soit près de 50% de l'apport total [38]. Par ailleurs, l'apport de nitrates provenant de l'air est très faible et est généralement considéré négligeable par rapport aux apports alimentaires et hydriques [29].

Dans le cas des enfants nourris avec du lait maternisé, l'eau utilisée pour la préparation du lait est la seule source de nitrates. Elle peut ainsi devenir une source importante d'exposition lorsque l'eau est contaminée par les nitrates. Pour une consommation d'eau quotidienne fixée à 0,6 litre, dont la teneur en nitrates est de 1,02 mg/l (4,5 mg/l de NO_3^-), l'apport quotidien de nitrates sera d'environ 0,6 mg (2,7 mg de NO_3^-). Cet apport peut toutefois passer à 6,1 mg

(27 mg de NO_3^-) si la concentration de nitrates dans l'eau est de 10,2 mg/l (45 mg/l de NO_3^-) [18]. Pour ce qui est des enfants nourris au sein, l'apport de nitrates est considéré comme négligeable [39]. Ainsi la quantité de nitrates mesurée dans le lait humain a été estimée à 0,32 mg/l (0,023 mM) [40]. Outre ces diverses sources externes, il ne faut pas oublier la synthèse endogène de nitrates toujours présente à raison d'environ 1 mg/kg/j. Cette synthèse est fortement augmentée par les maladies infectieuses, inflammatoires et particulièrement la diarrhée [37]. Ainsi, une étude réalisée avec des enfants hospitalisés souffrant de diarrhée sévère et à qui on a servi une diète faible en nitrates (0,5-1,6 mg de nitrates par jour) (2-7 mg de NO_3^-) a permis d'observer une teneur urinaire en nitrates anormalement élevée [41].

II.4.2. Métabolites de nitrates chez l'homme

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études relatant un effet toxique chronique des nitrates qui ne soient pas lié aux effets des nitrites.

II.4.2.1. Voies d'absorption

Les nitrates et les nitrites sont présents dans l'environnement sous forme ionique, non volatils; il est donc très peu probable qu'ils soient absorbés par inhalation. Concernant l'absorption par voie cutanée, aucune information à ce sujet n'a été trouvée dans la littérature [42]. Par conséquent, la principale voie d'absorption de ces substances, lorsqu'elles sont présentes dans l'eau de consommation, est l'ingestion.

II.4.2.2- Pharmacocinétique et métabolisme

Une fois ingérés, les nitrates sont rapidement absorbés au niveau de l'intestin grêle proximal puis distribués dans tout l'organisme [43]. Une partie des nitrates absorbés, soit environ 25%, est sécrétée dans la salive [44]. La microflore buccale contribue à transformer environ 20% des nitrates sécrétés dans la salive

en nitrites. On estime donc qu'environ 5% des nitrates ingérés sont réduits en nitrites par l'activité microbienne de la salive [44, 45]. La réduction bactérienne des nitrates en nitrites peut également survenir au niveau des voies urinaires et du vagin à la suite d'une infection bactérienne [46] et, plus rarement, dans l'estomac lorsque le pH y est élevé (> 5).

L'accumulation de nitrates dans les glandes mammaires ou le lait n'a pas été observée tant chez l'animal que chez l'humain [40]. Chez les nourrissons, 80 à 100% des nitrates ingérés sont excrétés dans l'urine [47]. Chez l'adulte, un peu plus de la moitié (65 à 70%) des nitrates ingérés est éliminée par l'urine dans les 24 heures suivant leur ingestion [43]. La demi-vie d'élimination des nitrates est d'environ cinq heures [48].

Des études réalisées chez les rongeurs (rat et souris) suggèrent une absorption des nitrites au niveau gastrique et intestinal [49] mais il n'y a pas d'information disponible concernant l'absorption des nitrites chez l'humain. Par ailleurs, il est bien prouvé que les nitrites, formés par la réduction des nitrates, une fois absorbés, sont responsables de la formation de la méthémoglobine [50]. Les nitrites sont également reconnus pour réagir, au niveau gastrique, avec des composés nitrosables tels que les amines et les amides pour former des composés N-nitrosés [51]. Tout comme les nitrates, les nitrites ne s'accumulent pas dans les glandes mammaires ou le lait. Ils traversent toutefois la barrière placentaire chez le rat [50].

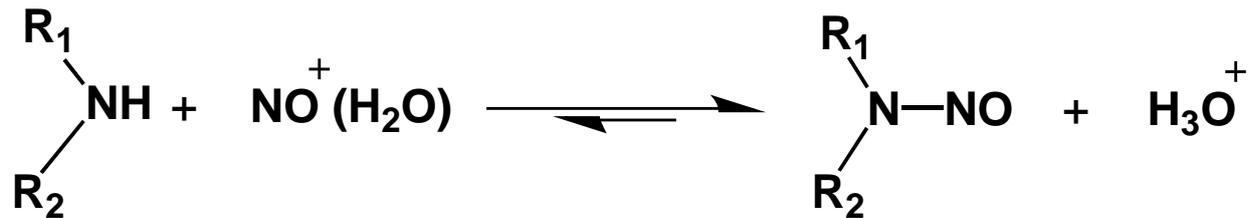
II.4.2.3. Méthémoglobinémie

La méthémoglobinémie est causée par la capacité réduite du sang à transporter l'oxygène vital dans l'ensemble de l'organisme. Une des causes les plus courantes est la présence de nitrates dans l'eau de boisson. Elle est très importante chez les nouveau-nés nourris au biberon et l'eau des puits dans les zones rurales est un sujet de préoccupation particulière. La surveillance de

concentrations de nitrates dans les sources d'eau de boisson inférieures à 50 mg/litre est une mesure préventive efficace.

II.4.3- Effets cancérigènes

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif. On a donc :



Les propriétés carcinogènes de ces substances ont été découvertes il y a un demi-siècle [52, 53]. Il n'existe pas de données qui démontrent avec certitude les effets carcinogènes des nitrates via la formation de nitrosamines chez l'animal [54]. Les études épidémiologiques et toxicologiques n'ont pas mis en évidence de relations certaines entre ingestion de nitrates et risque de cancers [55]. Démontrer avec certitude une telle relation est particulièrement difficile étant donné le temps de latence entre la cause et le dépistage de la pathologie qui peut dépasser 20 ans. Cette démonstration est rendue encore plus ardue par la grande variabilité dans la durée et l'espace des teneurs en NO_3^- dans l'eau et les aliments. Cependant, les tests chez de nombreuses espèces animales ont montré l'effet carcinogène d'un grand nombre de nitrosamines [54]. Diverses études permettent de suspecter fortement la responsabilité de teneurs élevées en nitrates dans l'eau et les aliments, et le développement de cancers de la prostate, du pharynx, de l'œsophage ou du colon [56]. En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine.

CHAPITRE III: METHODES DE DOSAGE ELECTROCHIMIQUES

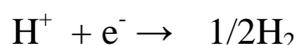
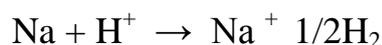
III.1. Notions d'électrochimies

III.1.1. Généralités sur l'oxydoréduction

III.1.1.1. 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 forme à degré d'oxydation inférieur ou forme réduite en fixant des électrons [57].

Exemple : action de H₂O sur Na :

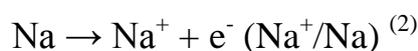
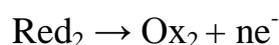
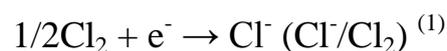


Dans cet exemple, le métal sodium (Na) est oxydé en Na⁺ par l'eau qui, à son tour, subit une réduction.

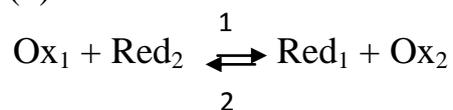
III.1.1.2- Couple redox

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 :

Exemple : Ox₁ + ne⁻ → Red₁



L'addition des deux réactions partielles, que l'on appelle demi – réactions, donne (1) + (2) :



Le sens de cette réaction dite réaction « redox » peut se prévoir aisément : si Ox_1 est plus oxydant que Ox_2 donc fixe plus facilement les électrons, l'évolution de la réaction se fera dans le sens (1) ; si Red_2 est plus réducteur que 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.

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

III.1.1.3- 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.

III.1.1.4- Concentration

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.

III.1.1.5. pH

Son rôle peut être illustré par la réduction de MnO_4^- qui sera différente selon qu'il se trouve en milieu acide, neutre ou basique:

– en milieu acide, la forme réduite de MnO_4^- sera Mn^{2+} (ion manganoux) et le couple redox sera $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$;

– en milieu neutre, la forme réduite MnO_2 (dioxyde de manganèse) et le couple redox sera $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$;

– en milieu basique, la forme réduite de MnO_4^- sera MnO_4^{2-} (ion manganate), et le couple redox sera $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$.

III.1.1.6. 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 SO_4^{2-} peut se faire de deux manières :

– En présence d'un réducteur faible, la forme réduite SO_4^{2-} sera SO_2 ou anhydride sulfureux et le couple sera $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$;

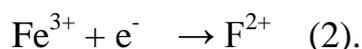
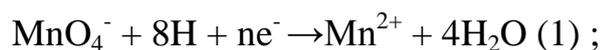
– En présence d'un réducteur de plus en plus fort, on a les formes réduites successives S et S^{2-} , et les couples redox seront $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$.

III.1.1.7. 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 soit réduite (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 MnO_4^- en milieu acide en présence de $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ s'écrira :

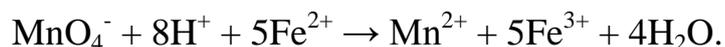
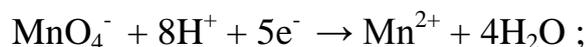


Pour équilibrer le nombre d'électrons de (1) il faut :

$$(1) \cdot (-1) + 8 \cdot (+1) + \text{ne}^- = 1 \cdot (+2).$$

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.

Exemple :

- H_2O : $1 \cdot (2) + x = 0$; d'où $x = -2$. Ce qui donne : $\text{H} = 1$ et $\text{O} = -2$;
- MnO_4^- : $x + 4(-2) = -1$; d'où $x = 7$. On aura $\text{O} = -2$ et $\text{Mn} = +7$.

III.1.1.8. Nombre 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 [58].

- Force électromotrice

La mise en jeu de deux électrodes (pile) conduit 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 ΔG 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:

$\Delta G = -n.N.e.E$ avec

- ΔG : 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 $N.e = 1$ faradays (1F) ou charge de N électrons, c'est-à-dire :

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

$\Delta G = -n.E.F$ 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 cathode vers l'anode à travers la pile. La force électromotrice (E) sera positive du fait de cette spontanéité.

Si on combine deux couples redox en proportion non stœchiométrique, 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 :

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

Si on pose $E = -\Delta G_T/nF$ et $E_0 = -\Delta G_{T_0}/nF$, on aura:

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

E_0 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 DIANIPELL

$$E = E_o - RT/nF \cdot \text{Log}([Zn^{2+}] / [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])[59];$$

– 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 :



$$E = E_o + (TR/nF) \cdot \text{Log}([H^+]^2/P_{H_2})$$

P_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène.

Lorsque P_{H_2} est égale à 1 atmosphère et que $[H^+]$ est égale à 1mol/1, on aura alors : $E = E_o$ (volts).

Par convention on prendra E_o pour la pile à 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 H_2 et l'électrode du couple étudié dans les condition normales ($P_{H_2} = 1$ atmosphère et $[H^+]^2 = 1$ mol/1). 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.

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'électrodes des systèmes plus oxydants que H^+/H_2 seront négatifs [59].

Exemple de la pile DANIELL [57] :

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

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

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

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

III.1.2- Notions d'activités

III.1.2.1- Activité 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 solution 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.

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 concentration inférieures à ce qu'elles sont réellement [58].

L'exemple de la mesure cryométrique dans les solutions 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 n'est plus entièrement dissocié, et même que le coefficient de dissociation devient de plus en plus petit [60].

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 [57].

LEWIS et RNDALL 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 coefficients d'activité de l'ion i en milieu liquide ;
- C_i = concentration molaire,
- γ_i = coefficient de fugacité (en phase gazeuse) [57];

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 HUKEL, 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 [59].

III.1.2.2. 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 toute les relations thermodynamiques, en se rappelant que a_i tend vers 1 lorsque C_i tend vers 0.

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

$$E = E_0 + RT/nF \cdot \text{Log} (a_x \cdot C_x) ; a_x \text{ étant le coefficient d'activité de l'ion } x.$$

Dans le cas des solutions assez concentrées utilisées en analyses, 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'expérience 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 ionique I.

- Pour $0 < I < 10^{-4}$: $a_i = 1$
- Pour $I = 10^{-2}$: $\text{Ln } a_i = -A \cdot \sqrt{I}$

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.

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

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°C dans l'eau.

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

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 [57, 60].

III.2. Electrodes spécifiques

III.2.1. 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} M habituellement ou même 10^{-8} M dans certains cas),
- La réponse électrochimique 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 [61].

III.2.1.1. 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.

III.2.1.2. 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 proportionnellement à la différence des activités de l'ion des deux côtés.

Toute la technologie des électrodes vise à prédéterminer cette différence de potentiel (ddp), dont dépend la qualité de l'électrode [62].

III.2.2. Caractéristiques des électrodes spécifiques

III.2.2.1. 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 [62].

III.2.2.2. 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 voir 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 [63];

III.2.2.3. Grande dynamique de concentration

C'est une caractéristique intéressante car elle permet d'éviter les dilutions excessives [64].

III.2.3. Facteurs influençant une mesure par une électrode spécifique

Ces facteurs sont à l'origine des difficultés que pose l'utilisation des électrodes spécifiques [65].

III.2.3.1. 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 procédera 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 ISA (Ionic Strength Adjustment) qui est une solution d'amplification de la force ionique.

III.2.3.2. 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 (Hg^{2+} , S^{2-} , 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 [65].

III.2.3.3. 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 [65].

III.2.3.4. 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 [65] ;

III.2.3.5. 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 [61].

DEUXIEME PARTIE :

Travail expérimental

CHAPITRE I: MATERIEL ET METHODES

I.1. Cadre d'étude

Cette étude a été réalisée au laboratoire de physique pharmaceutique de la faculté de médecine, de pharmacie et d'odontologie de l'université Cheick Anta Diop de Dakar Sénégal.

I.2. Matériel

I.2.1- Echantillons

Notre étude porte sur 35 échantillons d'eau prélevés dans les puits de la commune de Kolda au mois de mars 2012. Dans le **tableau VII** nous présentons la liste des différents échantillons d'eaux de puits collectées.

Tableau VII : Liste des différents échantillons d’eaux de puits collectés.

| <i>Numéro de puits</i> | <i>Quartier</i> | <i>Repère du puits +socle</i> | <i>Ouvert ou fermé</i> | <i>Système poulie</i> | <i>Autres</i> |
|------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | Usine coton | oui | Ouvert | Oui | Activités domestiques |
| 2 | - | oui | Ouvert | Non | - |
| 3 | - | oui | Fermé | Non | - |
| 4 | Fass diay | non | Ouvert | Non | - |
| 5 | - | Oui | Ouvert | - | Proximité latrine |
| 6 | - | Oui | Ouvert | - | Activités domest. |
| 7 | Centre polyvalent | Non | Ouvert | - | - |
| 8 | - | Oui | Fermé | - | - |
| 9 | - | Oui | Ouvert | - | - |
| 10 | Cté régionale | Oui | Ouvert | Oui | - |
| 11 | - | Non | Ouvert | Non | Rizière |
| 12 | - | Oui | Ouvert | Non | Activités domest. |
| 13 | Bouna | Oui | Ouvert | - | - |
| 14 | Bouna | Oui | Ouvert | - | - |
| 15 | Bouna | Oui | Ouvert | - | - |
| 16 | Faraba | Oui | Fermé | - | Elevage, latrine |
| 17 | Faraba | Oui | Fermé | - | Activités domest. |
| 18 | Faraba | Oui | Fermé | - | - |
| 19 | Faraba | Oui | Ouvert | - | - |
| 20 | Faraba | Oui | Ouvert | - | Rizière, eau usée |
| 21 | Sare moussa | Oui | Fermé | - | Activités domest. |
| 22 | - | Oui | Fermé | - | - |
| 23 | - | Oui | Fermé | - | - |
| 24 | Sare kemo | Oui | Ouvert | Oui | - |
| 25 | Sare kemo | Oui | Ouvert | Non | Culture : riz, maïs |
| 26 | Sikilo | Oui | Fermé | Non | Activités domest. |
| 27 | Sikilo | Oui | Ouvert | - | - |
| 28 | Sikilo | Oui | Ouvert | - | - |
| 29 | Bantaguel | Oui | Ouvert | - | - |
| 30 | Bantaguel | Oui | Ouvert | - | - |
| 31 | Doumassou | Oui | Fermé | - | - |
| 32 | Doumassou | Oui | Ouvert | - | - |
| 33 | Gadapara | Oui | Ouvert | - | - |
| 34 | Gadapara | Oui | Ouvert | - | - |
| 35 | Gadapara | Oui | Ouvert | - | - |

I.2.2. Appareillage et verrerie

- Balance METTLER
- Spatule
- Papier tar
- Papier buvard
- Plaque en verre
- Dessiccateur
- Fioles jaugées de 500, 250 et 100mL
- Pipettes : 1, 2, 5, 10, 20, 25 et 50mL
- Béchers : 250 et 100mL
- Pissette
- Agitateur magnétique
- Electrode spécifique aux ions nitrate
- Electrode de référence

I.2.3. Réactifs

- Nitrate de potassium (KNO_3)
- Chlorure de potassium (KCl)
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)
- ISA (Ionic Strength Adjustment)
- Eau distillée

I.3. Méthode de dosage

Il s'agit d'effectuer un dosage par une méthode électrochimique des 35 échantillons d'eau de puits. Pour cela nous procéderons de la manière suivante.

I.3.1. Préparation des étalons

I.3.1.1. Préparation des solutions mères

I.3.1.1.1. La solution standard de nitrate (S1)

A l'aide d'une balance de METTLER, on pèse 0,7218 g de Nitrate de potassium(KNO_3) après avoir taré l'appareil.

Sécher à 110°C pendant 2 heures sur la plaque en verre dans le dessiccateur, en suite refroidir la poudre à l'air libre.

Introduire la poudre de KNO_3 dans une fiole jaugée de 100ml contenant 50ml d'eau distillée, bien agiter pour obtenir une dissolution totale ; ensuite compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On obtient ainsi une solution de Nitrate de potassium de concentration 7,218g/l. La concentration massique des nitrates à partir de ce mélange est égale à 4,425g/l.

I.3.1.1.2. La solution S2

Dans une fiole jaugée de 250mL, on introduit 50ml de la solution standard S_1 , puis compléter à 250ml par de l'eau distillée.

Ainsi on a une solution S2 de Nitrate de concentration 0,885g/l.

I.3.1.2. Préparation des solutions filles ou solutions étalons F1-F6

Ces solutions permettront l'étalonnage de l'électrode spécifique aux nitrates. La courbe d'étalonnage obtenue servira à la détermination des différentes concentrations de nitrate contenue dans chaque échantillon.

Nous avons préparé les solutions étalons de 0,00 g/l (F6), 0,03 g/l (F5); 0,06 g/l (F4); 0,11 g/l (F3); 0,22 g/l (F2); 0,44 g/l (F1) dans des fioles jaugées de 100 ml. Pour obtenir ces solutions étalons nous avons procédé comme suit:

– Pour le F1 de concentration 444,50 mg/l : 50 ml de F1 compléter a 100 ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml;

- Pour le F2 de concentration 221,25 mg/l: 25 ml de F1 compléter a 100 ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml ;
- Pour le F3 de concentration 110,62 mg/l: 12,5ml de F1 compléter a 100 ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml;
- Pour le F4 de concentration 55,31 mg/l: 6,25 ml de F1 compléter a 100 ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml ;
- Pour le F5 de concentration 27,65 mg/l: 3,125 ml de F1 compléter a 100ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml;
- Pour le F6 de concentration 0 mg/l: 100 ml de l'eau distillée qu'on a eu à mettre dans une fiole jaugée de 100 ml.

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.3.2. Préparation des réactifs

I.3.2.1. Préparation de la solution stabilisante (ISA)

C'est une solution qui permet la stabilité de la réaction électrochimique durant le dosage. La solution ISA est une solution concentrée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que nous avons préparé en pesant 13,215 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que nous avons dissout dans 50ml d'eau distillée.

I.3.2.2. Préparation du pont électrolytique

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

I.3.3. Echantillonnage-dosage

Les 35 échantillons ont été prélevés dans la commune de Kolda et acheminés au laboratoire dans le respect de norme ISO5667-3: 2012 (Novembre 2012 - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : conservation et manipulation des échantillons d'eau).

Les échantillons d'eau de puits sont prélevés dans les récipients (flacon en plastique) propres, stériles et fermés hermétiquement sans laisser les bulles d'air dans le flacon. Ils sont conservés au frais dans une glacière entre 2 et 4°C jusqu'au moment de l'analyse. Les échantillons ont été ramenés à la température ambiante avant le dosage.

L'objectif est d'effectuer un dosage des nitrates dans les échantillons d'eau de puits.

Nous avons prélevé 25 ml de l'échantillon après une homogénéisation correcte de l'échantillon et nous avons ajouté 0,2 ml de la solution ISA. On obtient ainsi une solution dont le potentiel est lu à l'aide d'un ampèremètre. La lecture du potentiel est en millivolt. Trois (3) séries de lectures ont été effectuées pour l'ensemble des échantillons.

La concentration en nitrate est obtenue grâce à la courbe d'étalonnage.

CHAPITRE II: RESULTATS

Le Tableau VIII montre les réponses potentiométriques des solutions étalon.

Tableau VIII: Réponses potentiométriques des solutions étalon.

| | Concentration (mg/l) | Réponse potentiométrique : (mV ou mV ⁻¹) | |
|----|----------------------|--|---------|
| F6 | 0.00 | 200.0 | 0,00500 |
| F5 | 0.03 | 157.3 | 0,00636 |
| F4 | 0.06 | 147.0 | 0,00680 |
| F3 | 0.11 | 138.7 | 0,00721 |
| F2 | 0,22 | 128.0 | 0,00781 |
| F1 | 0.44 | 117.3 | 0,00853 |
| S2 | 0.88 | 106.7 | 0,00937 |
| S1 | 4,42 | 81.3 | 0,01230 |

A partir de ces résultats (**tableau VIII**), nous avons tracé la droite d'étalonnage (**figure 1**).

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel ORIGIN 7.0.

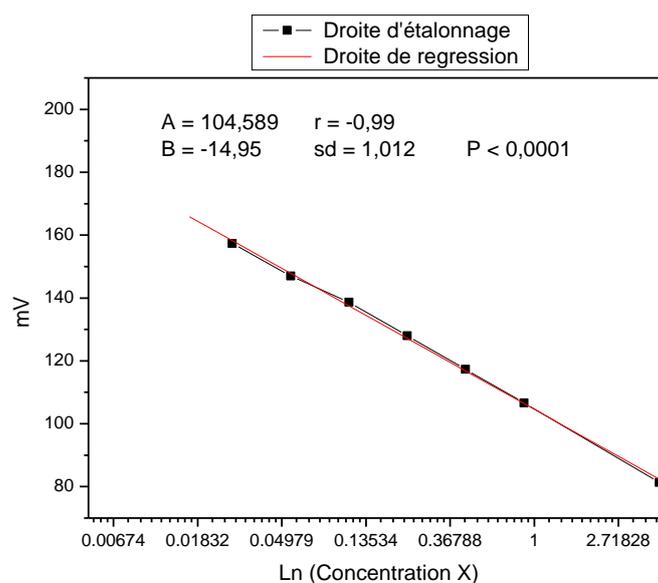


Figure 1: Droite d'étalonnage

Les potentiels E (en mV) relatifs aux échantillons des eaux de puits dosées sont représentés dans le tableau IX comme suit :

Tableau IX : Potentiels E (en mV) relatifs aux échantillons des eaux de puits

| Quartier de la ville de kolda | Numéro d'échantillon | 1 ^{er} essai | 2 ^{ème} essai | 3 ^{ème} essai | Moyennes |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------|
| | | E (mV) | E (mV) | E (mV) | E (mV) |
| Usine coton | P01 | 179,0 | 177 | 178 | 178,00 |
| | P02 | 145,0 | 144 | 143 | 144,00 |
| | P03 | 164,0 | 164 | 163 | 163,67 |
| Fass diaye | P04 | 112,0 | 111 | 110 | 111,00 |
| | P05 | 105,0 | 106 | 105 | 105,33 |
| | P06 | 123,0 | 123 | 123 | 123,00 |
| Centre polyvalent | P07 | 122,0 | 122 | 122 | 122,00 |
| | P08 | 155,0 | 157 | 156 | 156,00 |
| | P09 | 131,0 | 131 | 130 | 130,67 |
| Cité régionale | P10 | 153,0 | 152 | 152 | 152,33 |
| | P11 | 102,0 | 101 | 101 | 101,33 |
| | P12 | 151,0 | 148 | 150 | 149,67 |
| Bouna Kane | P13 | 120,0 | 119 | 119 | 119,33 |
| | P14 | 111,0 | 111 | 111 | 111,00 |
| | P15 | 155,0 | 155 | 154 | 154,67 |
| Faraba | P16 | 103,0 | 105 | 104 | 104,67 |
| | P17 | 132,0 | 130 | 131 | 131,00 |
| | P18 | 133,0 | 133,0 | 132 | 132,7 |
| | P19 | 167,0 | 168,0 | 167 | 167,3 |
| | P20 | 96,0 | 99,0 | 98 | 97,7 |
| Sare moussa | P21 | 130,0 | 132,0 | 131 | 131,0 |
| | P22 | 111,0 | 114,0 | 113 | 112,7 |
| | P23 | 154,0 | 155,0 | 154 | 154,3 |
| Sare kemo | P24 | 105,0 | 107,0 | 106 | 106,0 |
| | P25 | 105,0 | 104,0 | 104 | 104,3 |
| Sikilo | P26 | 115,0 | 116,0 | 115 | 115,3 |
| | P27 | 140,0 | 143,0 | 142 | 141,7 |
| | P28 | 127,0 | 127,0 | 126 | 126,7 |
| Bantaguel | P29 | 111,0 | 111,0 | 111 | 111,0 |
| | P30 | 112,0 | 113,0 | 112 | 112,3 |
| Domassou | P31 | 155,0 | 155,0 | 155 | 155,0 |
| | P32 | 108,0 | 109,0 | 108 | 108,3 |
| Gadapara | P33 | 156,0 | 157,0 | 156 | 156,3 |
| | P34 | 120,0 | 120,0 | 119 | 119,7 |
| | P35 | 120,0 | 120,0 | 119 | 119,7 |

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

Dans les tableaux X et XI qui suivent, nous avons présenté les concentrations de nitrates contenues dans les solutions étalon (filles) et dans les différentes eaux de puits prélevées en g/l.

Selon 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 ;
- $X = \text{Ln NO}_3^-$
- NO_3^- correspond à la concentration en nitrates

On a :

Tableau X: Concentrations en nitrate (g/l) des solutions étalon

| Etalons | E (mV) | [NO₃⁻] (g/l) |
|----------------|---------------|---|
| F6 | 200,0 | 0,00 |
| F5 | 157,3 | 0,03 |
| F4 | 147,0 | 0,06 |
| F3 | 138,7 | 0,10 |
| F2 | 128,0 | 0,21 |
| F1 | 117,3 | 0,43 |
| S2 | 106,7 | 0,87 |

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

| | Numéro d'échantillon | E (mV) | NO_3^- (g/l) | NO_3^- (mg/l) |
|-------------------|----------------------|--------|-----------------------|------------------------|
| Usine coton | P1 | 178,0 | 0,01 | 10 |
| | P2 | 144,0 | 0,07 | 70 |
| | P3 | 163,7 | 0,02 | 20 |
| Fass diaye | P4 | 111,0 | 0,65 | 650 |
| | P5 | 105,3 | 0,95 | 950 |
| | P6 | 123,0 | 0,29 | 290 |
| Centre polyvalent | P7 | 122,0 | 0,31 | 310 |
| | P8 | 156,0 | 0,03 | 30 |
| | P9 | 130,7 | 0,17 | 170 |
| Cité régionale | P10 | 152,3 | 0,04 | 40 |
| | P11 | 101,3 | 1,24 | 1240 |
| | P12 | 149,7 | 0,05 | 50 |
| Bouna kane | P13 | 119,3 | 0,37 | 370 |
| | P14 | 111,0 | 0,65 | 650 |
| | P15 | 154,7 | 0,04 | 40 |
| Faraba | P16 | 104,0 | 1,04 | 1040 |
| | P17 | 131,0 | 0,17 | 170 |
| | P18 | 132,7 | 0,15 | 150 |
| | P19 | 167,3 | 0,02 | 20 |
| | P20 | 97,7 | 1,59 | 1590 |
| Saree moussa | P21 | 131,0 | 0,17 | 170 |
| | P22 | 112,7 | 0,58 | 580 |
| | P23 | 154,3 | 0,04 | 40 |
| Saree kemo | P24 | 106,0 | 0,91 | 910 |
| | P25 | 104,3 | 1,02 | 1020 |
| Sikilo | P26 | 115,3 | 0,49 | 490 |
| | P27 | 141,7 | 0,08 | 80 |
| | P28 | 126,7 | 0,23 | 230 |
| Bantaguel | P29 | 111,0 | 0,65 | 650 |
| | P30 | 112,3 | 0,60 | 60 |
| Doumassou | P31 | 155,0 | 0,03 | 30 |
| | P32 | 108,3 | 0,78 | 780 |
| Gadapara | P33 | 156,3 | 0,03 | 30 |
| | P34 | 119,7 | 0,36 | 360 |
| | P35 | 119,7 | 0,36 | 360 |

CHAPITRE III : DISCUSSION

La méthode de dosage utilisée 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 forte 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.

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

Les résultats consignés dans les tableaux donnent les concentrations en nitrate contenues dans chaque échantillon d'eau de puits analysé.

L'analyse globale de nos résultats obtenus montre qu'il n'y a que 29% de nos échantillons qui ont une teneur en nitrates répondant à la norme établie par l'OMS (50 mg /l). Cependant, plus de la moitié (soit 71%) des échantillons dosés présentent des teneurs en nitrates supérieures à la norme établie par l'OMS avec des teneurs pouvant atteindre 1,59 g/l, c'est le cas de l'échantillon P20 de Faraba. Des résultats similaires ont été aussi observés avec SADEQ et al., qui ont montré pour 78 puits mesurés les niveaux des nitrates étaient supérieures à 50 mg/l dans 69,2% [66].

Les échantillons présentant des teneurs relativement élevées en nitrates tels que les puits P7, P13, P14, P22, P26, P29, P30, P32, P34 et P35 avec respectivement en gramme par litre: 0,31 ; 0,37 ; 0,65 ; 0,58 ; 0,49 ; 0,65 ; 0,60 ; 0,78 ; 0,36 ; 0,36 sont prélevés dans les zones urbaines où les activités domestiques sont très diverses. En effet, ces zones souffrent de problème d'assainissement (dépôts d'ordures clandestins, eaux stagnantes, dépôts de métaux, proximité des toilettes, déjections animales) expliquant en partie ces valeurs observées.

Les puits P11, P16, P20 et P25 ont des teneurs très élevées par rapport aux autres échantillons.

Ces teneurs en nitrates élevées de ces eaux peuvent s'expliquer par le fait que les puits se trouvent dans des endroits pouvant être sources de pollution de l'environnement par les nitrates à savoir: anciennes zones de culture (coton, riz, autres...); zones de pâturage du bétail.

Pour l'échantillon P11, sa teneur en nitrates est égale à 1240 mg/l soit 25 fois la norme admissible par l'OMS. En effet, cette teneur élevée en nitrate de ce puits peut s'expliquer par sa situation géographique et des facteurs cités précédemment.

Ce puits est localisé dans une ancienne rizière, longtemps exploitée jusqu'à présent, malgré que la zone soit proche des habitations. En plus, c'est un puits qui ne dispose pas de margelle et le rebord est moins surélevé. Tous ces facteurs peuvent contribuer à la pollution soit de façon ponctuelle ou soit diffuse (par infiltration).

L'échantillon P16 a une teneur en nitrate qui est de 1040 mg/l. Ce puits se trouve à proximité d'une bergerie et à moins de dix (10) mètres d'une latrine. Ce qui peut expliquer cette valeur élevée en nitrate de ce puits. En effet, des études ont montré que les déjections animales ainsi que les déchets organiques, constituent une véritable source de pollution des eaux en nitrate car elles sont très riches en matière azotées (nitrate et ammonium). Ces nitrates peuvent être lessivés vers les aquifères souterrains et contaminer les eaux de puits. Cette teneur élevée en nitrate peut également s'expliquer par le phénomène de concentration, due à la présence de la latrine [67].

L'échantillon P20, a une teneur en nitrate égale à 1590 mg/l, soit 32 fois la valeur admissible par l'OMS. Cette teneur élevée en nitrate peut s'expliquer par le fait que le puits se trouve dans une ancienne rizière (utilisation des engrais) et se situe à proximité d'une flaque d'eau permanente provenant des déjections des eaux usées de l'Hôpital. En effet, les eaux stagnantes constituent un réceptacle

de rejets d'eau, très riche en matière azotés dont le nitrate, ce qui constitue en grande partie les sources de pollutions des eaux souterraines par mécanisme d'infiltration des sols [67].

Enfin, l'échantillon P25, contient une teneur en nitrate de 1020 mg/l, soit 20 fois la valeur acceptable par l'OMS. Cette concentration élevée en nitrate, peut s'expliquer par le fait que le puits se situe près d'une zone agricole (maïs, manioc) où l'on utilise de l'engrais chimique (urée), l'épandage (déchets organiques riches en nitrate) pour l'enrichissement des sols.

Pour l'ensemble de nos résultats, nous constatons que les puits se trouvant à proximité des anciennes exploitations (champs, fermes) et latrines présentent des teneurs plus élevées en nitrate comparés aux autres puits. En effet, les émissions de nitrates des exploitations agricoles et non agricoles continuent à polluer l'eau souterraine dans le monde entier [68], en particulier dans la commune de Kolda.

CONCLUSION

Les nitrates ont été pendant longtemps, utilisés à faibles doses dans le domaine alimentaire comme adjuvants dans la préparation des salaisons.

L'expansion du nombre de nappes souterraines, rivières et lacs pollués par les nitrates est devenue problématique. Ces derniers, provenant principalement des activités agricoles (utilisation d'engrais et élevages porcins), mettent en péril certains écosystèmes aquatiques (eutrophisation) et l'approvisionnement en eau potable.

Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal de nitrates présents dans l'eau potable a été fixé à 50 mg/l (soit 8.10^{-4} mol l⁻¹) par l'Organisation Mondiale de la Santé.

Le choix des nitrates dans cette étude a été dicté par l'importance de ce paramètre en terme de santé publique bien que l'ion nitrate ne soit pas lui-même toxique. En effet, les nitrates, réduits en nitrites dans l'organisme, peuvent présenter un risque pour la santé à travers les deux modes d'action suivants :

➤ Transformation de l'hémoglobine du sang en méthémoglobine incapable d'assurer le transport de l'oxygène vers les tissus. Chez les nourrissons et les jeunes enfants, ce processus peut se traduire par des troubles graves pouvant conduire à la mort;

➤ Les nitrites en combinaison avec des amines ou amides peuvent produire des nitrosamines ou nitrosamides cancérigènes pouvant être à l'origine de certains cancers tels que : le cancer gastrique, le cancer de la vessie etc.

Vu les risques encourus, il nous a donc paru nécessaire de déterminer les teneurs en nitrates des eaux de puits dans la commune de Kolda où celles-ci constitue en grande partie l'eau de consommation de la population.

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 35 échantillons d'eau de puits provenant de la commune de Kolda.

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 essais pour chaque échantillon. Les résultats obtenus après calcul des moyennes des concentrations en gramme par litre d'eau de puits par échantillon montre que 29% seulement des échantillons d'eau de puits présentent une teneur en nitrates répondant à la norme établie par l'OMS (50 mg /l). Plus de la moitié des échantillons dosés présentent des teneurs en nitrates supérieures à la norme établie avec 54% présentant des teneurs inférieures à 900 mg/l et 17% dépassant les 900 milligrammes de Nitrates par litre.

Pour l'ensemble de nos résultats nous avons observé que les puits se trouvant à proximité des anciennes exploitations (champs, fermes) et latrines présentent des teneurs plus élevées en nitrate comparés aux autres puits. Des teneurs pouvant même atteindre 1590 mg/l dans certaines zones. En effet, les émissions de nitrates des exploitations agricoles et non agricoles continuent à polluer l'eau souterraine dans le monde entier.

Vu ces teneurs élevées en nitrates des eaux de puits de la commune de Kolda, un certains nombres de stratégies doivent être entreprises.

L'implantation, la construction et la surveillance d'un système d'alimentation en eau doivent être de rigueur afin de minimiser tout risque de pollution.

Des actions devraient être menées afin de limiter cette augmentation continue des nitrates dans les eaux. Elles devraient porter sur la gestion des déchets, sur la mise en place des ouvrages d'assainissement adaptés au contexte socio-économique et géographique d'une part et d'autre part des études complémentaires devront être menées afin d'avoir des résultats concluants à savoir le dosage de la méthémoglobinémie chez les enfants de 0-2 ans et le dosage annuel des nitrates au niveau de ces différents puits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1- HOMON N.

Les nitrates peuvent-ils induire une toxicité indirecte? *Ann Pharm Fr*, 2007, **65**, p 347-355.

2- BOGARDI I, KUZELKA R.D.

Nitrate contamination: Exploration, conséquence. *Springer-Verlag Berlin*, 1991, 520 p, 978-3642760426.

3- AOUINA N.

Réduction électro-chimique des ions nitrates et nitrites sur électrode de cuivre, en milieu neutre : apport à la compréhension du mécanisme réactionnel. Thèse Chimie Physique et Chimie Analytique. Paris: université Pierre et Marie CURIE, 2009, 124 p.

4- COULIBALY K

Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau des puits de certains quartiers du district de BAMAKO. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie. *BAMAKO: Université de BAMAKO, Faculté de Médecine Pharmacie Odontologie*, 2002, 69 p.

5- A. PERRIER, A. TUZET

Généralités : l'eau dans la biosphère dans traité d'irrigation. *Lavoisier, Paris*, 1998, *chapitre 1*, p 7-43.

6- SALGHI R.

Cours sur: les différents filières de traitement des eaux. *Université IBN ZOHR, Ecole Nationale Sciences Appliquées d'Agadir*.

7.http://www.ibgebim.be/uploadedFiles/Contenu_du_site/Centre_de_documentation/Fiche_Eau_02_FR.pdf.

8- QUENEAU P, HUBERT J. ET AL.

Place des eaux minérales dans l'alimentation. *Bull Acad Natl Med.*, 2006, **190**, p 2013-21.

9- FOMON S. J.et al.

Infant nutrition. *American Academy of Pediatrics*, 1976, **57**, p 583-584.

10- DUHAMEL J F, BROUARD J.

Water and hydration: Essential for life. *Journal de pédiatrie et de puériculture*, 2010, 23, p 9-12.

11- 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 147-66.*

12- GUIGNARD J. P

Bases de la régulation hydrique. *Arch Pediatr*, 2001, 8, p 1-3.

13- BEAUFRERE B., BRIEND A., GHISOLFI J., GOULET O et al.

Nourrissons, enfants et adolescents. In: Afssa, CNERNA, CNRS, editors. *Apports nutritionnels conseillés pour la population française Paris: Tec et Doc; 2001, p 255-91.*

14- POPKIN B. M., ARMSTRONG L. E., BRAY G. M. et al.

A new proposed guidance system for beverage consumption in the United States. *Am J Clin Nutr*, 2006, 83, p 529-42.

15- OMS (Organisation mondiale de la Santé)

Directives de qualité pour l'eau de boisson. Genève, 3^e éd, 2004, 1, 110 p, 92-4-154638-7.

16- RATEL M.O.

Elimination des nitrates de l'eau potable. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation de la pêche et des affaires rurales. Document technique FNDAE, hors série N°4, 1992, 71 p.

17- BEAULIEU P, FISSET B.

Tap water: A requirement of quality. *Cahiers de nutrition et de diététique*, 2009, 44, p 294-301.

18- MORIOTTI A.

Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse, Paris, Université Pierre et Marie. CURIE, (G8938), 1982, 51 p.

19- BANAS D. et LATA J. C.

Les nitrates. Paris. Université Paris-Sud ; Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution ; UMR 8079 -CNRS/ENGREF/Université Paris-Sud, F-91405, 10 p.

20- Hill M. J.

Nitrates and nitrites in food and water. *Woodhead publishing*, 1996, 196 p, 1-85573- 282- 3.

21- MEYBECK M.

The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr. Palaeocl.*, 1989, 75, p 283-309.

22- LEVALLOIS P., PHANEUF D.

La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé. *Rev. Can. Santé publique* 1994, 85, p 192-196.

23. RAMADE F.

Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. *Ediscience International, Paris*, 1998, 786 p.

24. RAMADE F.

Eléments d'écologie : Ecologie appliquée. 6ème édition, *Dunod, Paris* 2005, 864 p.

25-MITCHELL H., SCHONLE H. et al.

The origins of nitrate in urine. *Journal Biol. Chem.*, 1916, 24, p 461-490.

26- MARLETTA M. A.

Mammalian synthesis of nitrite, nitrate, nitric oxide, and N-nitrosating agents. *Chem. Res. Toxicol*, 1988, 1, p 250-257.

27- LEAF C. D., WISHNOK J. S., TANNENBAUM S. R.

L-Arginine is a precursor to nitrate biosynthesis in humans. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 1989, 163, p 1032-1037.

28- MESSINGA T. T., SPEIJERS G. J. A., MEULENBELT J.

Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds. *Toxicol. Rev.*, 2003, 22, p 41-51.

29- LEVALLOIS P., PHANEUF D.

La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé. *Rev. Can. santé publique*, 1994, 85, p 192-196.

30- CHANTAL GASCUEL.

Nitrate pollution of water: the response time of groundwater. *Presse info mars 2001*. Disponible sur: <http://www.inra.fr/press/mars01/gp/nb.htm>.

31- MADISON R. J, BRUNETT J. D.

Overview of the occurrences of nitrate in ground water of the United States, *Geological Survey, Water Supply Paper, 1985, 2275, p 93-105*.

32- LEVALLOIS P, THERIAULT M., ROUFFIGNAT J., TESSIER S et al.

Source of nitrate exposure in residents of rural areas in Quebec. *J Expo Anal Environ Epidemiol, 2000, 10, p 188-195*.

33- CHARTRAND J., LEVALLOIS P., GAUVIN D., GINGRAS S et al.

La contamination de l'eau souterraine par les nitrates à l'île d'Orléans. *Vecteur Environnement, 2000, 32, p 37-46*.

34- LAFERRIERE M.

Contamination des puits privés dans un secteur de culture intensive de pommes de terre (St-Arsène et les environs). *Sciences et Techniques de l'eau, 1988, 21, p 265-269*.

35- MERCIER M. et GAUDREAU D.

La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural. *Document complémentaire Direction de santé publique de la Montérégie, 2000, 25 p*.

36- FLETCHER J. R., LAW S. J. et WALTERS A. H.

Effect of cooking on the nitrate levels in vegetables. *Nutr Health, 1987, 5, p 61-63*.

37- LEVALLOIS P., AYOTTE P., LOUCHINI R., DESROSIERS T., BARIBEAU H., PHANEUF D., GINGRAS S., DUMAS P., ZEE J. et al.

Sources of nitrate exposure in residents of rural areas in Quebec. *J Expo Anal Environ Epidemiol, 2000, 10, p 188-195*.

38- CHARTRAND J., LEVALLOIS P., GAUVIN D., GINGRAS S et al.

La contamination de l'eau des puits privés de l'île d'Orléans (Québec) par les nitrates : analyse de risque à la santé, *CWWA, Ottawa, 2000, p 274-290*.

39- CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

Nitrate and nitrite in water. *Public Health Goal*, 1997, 9 p.

40- GREEN L. C., TANNENBAUM S. R. et FOX J. G.

Nitrate in human and canine milk. *N Engl J Med*, 1982, **306**, p 1367-1368.

41- GANGOLLI S. D., VAN DEN BRANDT P. A., FERON V. J. et al.

Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *Eur J Pharmacol*, 1994, **292**, p 1-38;

42- HEGESH E, SHILOAH J.

Blood nitrates and infantile methemoglobinemia. *Clin Chim Acta*, 1982, **125**, p 107-115.

43- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

Drinking water Criteria Document on Nitrate/Nitrite, 1990, 152 p.

44- BARTHOLOMEW B. et HILL M. J.

The pharmacology of dietary nitrate and the origin of urinary nitrate, *Food Chem Toxicol*, 1984, **22**, p 789-795.

45- SPIEGELHALDER B., EISENBRAND G. ET PREUSSMANN R.

Influence of dietary nitrate on nitrite content of human saliva: possible relevance to in vivo formation of N-nitroso compounds. *Food Cosmet Toxicol*, 1976, **14**, p 545-548.

46- EISENBRAND G., SPIEGELHALDER B., PREUSSMANN R.

Nitrate and nitrite in saliva. *Oncology*, 1980, **37**, p 227-231.

47- TUREK B., HLAVSOVA D., TUCEK J., WALDMAN J. et CERNA J.

The fate of nitrates and nitrites in the organism. *IARC Sci Publ*, 1980, **31**, p 625-632.

48- GREEN, L. C., RUIZ DE LUZURIAGA, K., WAGNER, D. A., RAND, W., ISTFAN, N., YOUNG, V. R. et TANNENBAUM, S. R.

Nitrate biosynthesis in man. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 1981, **78**, p 7764-7768.

49- WITTER J. P. et BALISH E.

Distribution and metabolism of ingested NO₃⁻ and NO₂⁻ in germfree and conventional flora rats. *Appl Environ Microbiol*, 1979, **38**, p 861-869.

50- SHUVAL H. I. et GRUENER N.

Epidemiological and toxicological aspects of nitrates and nitrites in the environment. *Am J Public Health*, 1972, **62**, p 1045-1052.

51- BROITMAN S. A., VELEZ H. et VITALE J. J.

A possible role of iron deficiency in gastric cancer in Colombia. *Adv Exp Med Biol*, 1981, **135**, p 155-181.

52- MAGEE P.N., BARNES J. M.

The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Brit. J. cancer*, 1956, **10**, p 114-120.

53- MAGEE P.N., BARNES J. M.

Carcinogenic nitroso compounds. *Adv. Cancer Res.*, 1967, **10**, p 163-169.

54- WHO

Concern for Europe's Tomorrow, Health and the environment in the WHO European region. *World Health Organization (WHO), Rapport WHO European Centre for Environment and Health, Stuttgart, 1995, 537 p.*

55- CANTOR K. P.

Drinking water and cancer. *Cancer Cause Control*, 1997, **8**, p 292-308.

56- GULIS G., CZOMPOLYOVA M., CERHANW J. R.

An Ecologic Study of Nitrate in Municipal Drinking Water and Cancer: Incidence in Trnava District, Slovakia. *Environ. Res. Section A*, 2001, **88**, p 182-187.

57- QUINTIN M

Electrochimie. *Presses Universitaires de France, Paris France, 1970, disponible sur www.sciencedirect.com (site consulté le 18/04/2009).*

58- RATELADE J

Notion de potentiométrie sur les électrodes spécifiques dans l'industrie et en laboratoire de contrôle. *Documentation, Formation permanente, Institut de Chimie et Physique Industrielles., Lyon France, juin 1976.*

59- NDIAYE Amad. T

Application d'une électrode spécifique au dosage du fluor dans quelques variétés de thé consommées au Sénégal. *Thèse pharmacie, Dakar, 2007, N° 85, p 54-56.*

60- CHARLOT G.

Cours de Chimie Analytique générale: Méthodes électrochimiques et absorptiométriques, chromatographie. *Tome II, Masson, Paris, 1971: 200. Documentation, Formation permanente, Institut de Chimie et Physique Industrielles, Lyon France, juin 1976.*

61- MASNA R.

Application des électrodes spécifiques au dosage du fluor, du chlore et du sodium dans quelques eaux minérales. *Thèse Pharmacie, Dakar, 1993; n°01.*

62- ROCHEFORT O.

Electrodes spécifiques, aspects pratiques dans l'industrie en laboratoire de contrôle. *Documentation, Formation permanente, Institut de Chimie et Physique Industrielles, Lyon France, juin 1976.*

63- N'GUEALBAYE M.

Electrodes spécifiques : possibilité d'utilisation dans les secteurs touchant la santé à Dakar. *Thèse Pharmacie, Dakar, 1991, n°53.*

64- MEIERS P., EWALD F.

Zur Toxizität von Fluorverbindungen, mit besonderer Berücksichtigung der Onkogenese, *Verlag für Medizin Heidelberg, 1984, 234 p.*

65- TACUSSEL J, PITHON F. et FOMBAN J.J.

Techniques d'utilisation des électrodes spécifiques pour applications de laboratoires. *Documentation, Séminaire, Formation permanente, Institut de Chimie et Physique Industrielles, Lyon France, juin 1976.*

66- SADEQ M, MOE C.L, ATTARASSI B. et 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.*

67- BEMMO N., NJINE T., NOLA M. et NGAMGA G.

Impact des différents dispositifs d'évacuation des eaux de vidange, des eaux usées, des excréta humains et des déchets solides sur les ressources en eau, la santé et l'environnement : cas des quartiers denses à habitats spontanés et des zones périurbaines de Yaoundé-Cameroun. Proposition de systèmes appropriés tenant compte des contraintes locales. *Rapport de recherche, 1998, 160 p.*

68- MATTERN S., FASBENDER D., VANCLOOSTER M.

Discriminating sources of nitrate pollution in an unconfined sandy aquifer. *Journal of hydrology, 2009, 376, p 275-284.*

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 de 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