

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Science de la Nature et de la Vie

Département de Chimie



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie

Option : Chimie-Physique

Intitulé : Méthodes physiques d'analyse

THEME

**ANALYSE DE MICROPOLLUANTS DISSOUS DANS L'EAU : CAS DES EAUX DE
L'OUED DJENDJEN ET DU PORT DE PECHE DE JIJEL**

Présenté par :

Meriem ACILA

Devant le Jury:

Dr. LEGHOUCHE E.	Pr.	UNIVERSITE DE JIJEL	PRESIDENT
Dr. BOUDAH S.	Pr.	UNIVERSITE DE L'USTHB	RAPPORTEUR
Dr. GUERMOUCHE M H.	Pr.	UNIVERSITE DE L'USTHB	EXAMINATEUR
Dr. BELGHOBSI M.	M.C.A	UNIVERSITE DE JIJEL	EXAMINATEUR

2011-2012

Remerciements

La réalisation de ce travail a été possible grâce au soutien de nombreuses personnes. Que chacune trouve dans les premières phrases de ce mémoire l'expression de ma profonde reconnaissance.

*Tout d'abord je tiens à remercier de tout cœur mon directeur de thèse **Soulimane BOUDAH**, professeur à l'université des sciences et de technologie Houari Boumediene (USTHB), à qui je dois ma profonde reconnaissance et un grand remerciement de m'avoir dirigée durant deux ans. Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur **S. SEBIH**, Professeur à l'Université de l'USTHB, pour son engagement de m'aider à achever mon travail. Je tiens à les remercier pour leur soutien, leur disponibilité et leurs qualités scientifiques dont j'ai pu profiter.*

*Je remercie également le professeur **E. LEGHOUCHI**, doyen de la faculté des sciences à l'université de Jijel d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je souhaiterai aussi exprimer mes profonds remerciements au professeur **M.H.GUERMOUCHE** de l'université des sciences et de technologie Houari Boumediene (USTHB) d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir accueillie dans son laboratoire de chromatographie de la faculté de chimie de l'USTHB.*

*Mes remerciements vont aussi au docteur **M. BELGHOSI** de l'université de Jijel d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes profonds respects et mes vifs remerciements vont à mes deux collègues **Abdelhamid** et **Ammar** pour leur aide à réaliser mes campagnes d'échantillonnage.*

*J'exprime aussi mes remerciements aux ingénieurs de laboratoire de phytochimie et de pharmacologie **Hadia** et **Riad** pour leur disponibilité et leur soutien sans oublier les ingénieurs de laboratoire de biologie **Ziad** pour les analyses de la SAA et **Rachid** pour les analyses de GC-MS.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Mme **Roula Massika**, **nassiha** et **Fouzia** pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apporté.*

*Mes remerciements vont à tous mes amies de la promotion de magister 2008/2009 de Chimie physique surtout **Meriem** et **Sihem** et de biologie surtout **Nada**.*

Dédicaces

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce travail à :

La mémoire de mon défunt père, qui aurait été certainement le plus heureux en ce moment exceptionnel de ma vie, que Dieu ait son âme et l'abrite dans son immense paradis.

Ma mère, pour son assistance, son encouragement durant toutes les étapes de mes études et pour ses précieux conseils. Que le bon dieu la protège.

À ma grand-mère.

À mes frères Bachir, Abderrezak, Hichem et Ahmed.

À mes deux sœurs Sonia et Rima.

À mes amis : Rima, Aicha, Sarah, Zineb et Soumia

À mes cousines : Imene, Amira, Hadjer, Amina, Wassila, Ratiba et à toute la famille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-Généralités sur l'eau.....	3
I-1- Définition.....	3
I-2- Physique de l'eau.....	3
a) L'état gazeux.....	3
b) L'état solide.....	3
c) L'état liquide.....	3
I-3- Types des eaux naturelles.....	4
I-3-1- Eaux souterraines.....	4
I-3-2- Eaux de surface.....	4
I-3-3- Eaux des mers et océans.....	4
I-3-3-1-Constituants majeurs de l'eau de mer.....	4
II-Pollution de l'eau	5
II-1) Définition.....	5
II-2) Origines de la pollution de l'eau.....	5
II-2-1) Les phénomènes naturels.....	5
II-2-2) Pollution d'origine domestique.....	5
II-2-3) Pollution d'origine agricole.....	6
II-2-4) Pollution d'origine urbaine.....	6
II-2-5) Pollution d'origine industrielle.....	6
II-3) Les micropolluants	7
II-3-1) Définition.....	7
II-3-2) Les micropolluants organiques	7
II-3-2-1) Les hydrocarbures	7
II-3-2-1-1) Généralités	7
a) Les hydrocarbures aliphatiques.....	7
b) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	8
II-3-2-1-2) Propriétés physico-chimiques.....	8
II-3-2-1-3) Toxicité des hydrocarbures	8
II-3-2-1-4) Principales sources émettrices des hydrocarbures.....	9
II-3-2-2) Les phénols	10
II-3-2-2-1) Généralité	10

II-2-2-2-2) Propriétés physico-chimiques	10
II-2-2-2-3) Toxicité des phénols	11
II-2-2-2-4) Principales sources émettrices des phénols	11
II-3-2-3) Les pesticides	11
II-3-2-3-1) Généralité et définition	11
II-3-2-3-2) Propriétés physico-chimique	12
II-3-2-3-3) Origine	12
II-3-2-3-4) Toxicité des pesticides	12
II-3-3) Les micropolluants minéraux.....	12
II-3-3-1) Généralités	12
II-3-3-2) Propriétés physicochimiques des métaux lourds.....	13
a) La solubilité	13
b) La persistance	13
c) La volatilité.....	13
II-3-3-3) Toxicité des éléments métalliques	13
II-3-3-4) Principales sources émettrices	14
III- Les principales méthodes d'extraction	15
III.1) Extraction liquide-liquide LLE.....	15
III.2) Extraction par une phase solide EPS	16
III.2.1) Principe et processus d'extraction.....	16
III.2.1.1) Principe.....	16
III.2.1.2) Processus d'extraction.....	16
III.2.2) Choix de l'adsorbant SPE :.....	17
III.2.2.1) Les polymères.....	18
III.2.2.2) Les silices.....	18
a) Silices pour mode « phase inverse »	18
IV- Les principales méthodes d'analyse	19
IV.1- Chromatographie en phase gazeuse.....	19
IV.1.1) Généralités et définition.....	19
IV.1.2) Fonctionnement et appareillage.....	19
IV.1.2.1) Four thermostaté.....	20
IV.1.2.2) Le système d'injection	20
IV.1.2.2.1) Injecteur à vaporisation directe	20

IV.1.2.2.2) Injecteur avec ou sans division.....	21
IV.1.2.2.3) Injecteur à température programmable	22
IV.1.2.2.4) Injection à froid dans la colonne	22
IV.1.2.3) Les colonnes	22
IV.1.2.3.1) Types de colonnes	22
a) Les colonnes à remplissage	22
b) Les colonnes capillaires.....	23
b.1) Types de colonnes capillaires	23
IV.1.2.4) Le détecteur	24
IV.1.2.4.1) Généralité.....	24
IV.1.2.4.2)-Détecteur à ionisation de flamme (FID)	24
IV.2) Spectroscopie de masse	24
IV.2.1) Principe	25
IV.2.2) Fonctionnement et appareillage	25
IV.2.2.1) La source d'ions	25
IV.2.2.2) l'analyseur	25
IV.2.2.3) le détecteur.....	26
IV.2.2.4) l'enregistreur	26
IV.3) Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	26
IV.4) Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	27
IV.4.1) Généralités	27
IV.4.2) Principe	27
IV.4.3) Matériel	29
IV.4.3.1) un générateur de photons	29
IV.4.3.2) un générateur d'atomes	30
IV.4.3.3) un monochromateur simple	30
IV.4.3.4) un récepteur	31
V) Mise au point bibliographiques sur la préparation de l'échantillon pour l'analyse des micropolluants organiques dissous dans l'eau	32

MATERIELS ET METHODES

I) Présentation de la zone d'étude.....	38
I-1) Situation géographique.....	38
I-2) Généralités sur l'oued Djendjen.....	38
II) Prélèvement de l'eau.....	39
II-1) Choix des sites de prélèvement.....	39
II-2) Compagnes de prélèvement	41
II-3) Méthodes de prélèvement.....	41
II-4) Flaconnage de prélèvement.....	41
II-5) Prélèvement manuel sur le terrain	42
II-6) Filtration et Conditionnement des échantillons.....	42
III) Caractérisation physico-chimique	42
III-1) Mesures <i>in situ</i>	42
III-1-1) La température de l'eau	42
III-1-2) Le pH	42
III-2) Analyse au laboratoire	43
III-2-1) Demande biochimique en oxygène (DBO).....	43
III-1-1-1) Technique respirométrique.....	43
III-2-2) Demande chimique en oxygène (DCO).....	43
III-2-2-1) Principe de dosage	43
III-2-2-2-) Réactifs utilisés.....	44
III-2-2-3) Détermination du titre exact du sel de Mohr.....	44
III-2-2-4) Mode opératoire	45
III-2-2-5) Dosage.....	45
III-2-2-6) Expression des résultats.....	45
III-2-3) Préparation de l'eau pour le dosage des métaux lourds.....	46
III-2-4) Analyse des micropolluants organiques	46
III-2-4-1) Extraction liquide-liquide LLE	46
III-2-4-2) Extraction en phase solide (SPE).....	47
III-2-4-2-1) Matériels utilisés pour la SPE.....	47
III-2-4-2-2) Procédure.....	48
III-2-4-3) Identification des micropolluants organiques.....	48
III-2-4-3-1) Identification par GC-MS	48

III-2-4-3-2) Identification par méthode de comparaison.....	49
III-2-4-4) Quantification des micropolluants organiques	49
III-2-4-4-1) Etalonnage interne.....	49
a)Principe	49
b)Choix des étalons internes.....	50

RESULTATS ET INTERRETATION

I) résultats d'analyse des eaux	51
I-1) La température.....	51
I-2) pH.....	53
I-3) Les métaux lourds	54
I-3-1) Cadmium.....	54
I-3-2) Le chrome.....	56
I-3-3) Le cuivre.....	58
I-3-4) Manganèse.....	59
I-3-5) Le plomb	61
I-3-6) Le zinc.....	62
I-4) Les micropolluants organiques	64
I-4-1) Evaluation de la pollution organique.....	64
I-4-1-1) Demande biologique en oxygène pendant 5 jours.....	65
I-4-1-2) Demande chimique en oxygène.....	66
I-4-2) Détermination des charges polluantes par CPG capillaire.....	68
I-4-3) Analyse des échantillons par CPG-FID.....	70
I-4-3-1) Echantillons extraits par LLE.....	70
I-6-2-1-1) 1 ^{ère} campagne	70
I-6-2-1-2) 2 ^{ème} campagne.....	71
I-6-2-1-3) 3 ^{ème} campagne.....	71
I-6-2-1-4) 4 ^{ème} campagne.....	75
I-6-2-1-5) 5 ^{ème} campagne.....	77
I-6-2-1-6) 6 ^{ème} campagne	78
I-4-3-2) Echantillons extraits par SPE.....	79
I-4-4) Identification des micropolluants organiques.....	80
I-4-4-1) par GC-MS	80
I-4-4-1-1) Extraction par LLE.....	80

I-4-4-1-1-1) 1 ^{ère} compagne.....	80
I-4-4-1-1-2) 2 ^{ème} compagne	82
I-4-4-1-1-3) 3 ^{ème} compagne	84
I-4-4-1-1-4) 4 ^{ème} compagne	86
I-4-4-1-1-5) 5 ^{ème} compagne.....	89
I-4-4-1-1-6) 6 ^{ème} compagne	93
I-4-4-1-2) Extraction SPE.....	96
I-4-4-2) par méthodes de comparaison	99
I-6-4) Quantification des micropolluants organiques.....	100
CONCLUSION.....	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107
ANNEXES.....	117

LISTE DES ABREVIATIONS

Camp : campagne.

Cd : Cadmium.

CG-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Chloro : chloroforme.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

Cr : chrome.

Cu : cuivre.

DBO : Demande Biochimique en Oxygène.

DCO : Demande chimiques en oxygène.

FID : Détecteur à ionisation de flamme.

Hex : hexane.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques polycycliques.

LLE : Extraction Liquide-Liquide.

Mn : manganèse.

µm : micromètre.

MO : la matière organique.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

pH : Potentiel d'hydrogène.

Pb : plomb.

SAA : Spectrophotométrie d'absorption atomique.

SPE : Extraction en phase solide.

STEP : Station d'épuration.

tr : Temps de rétention.

Zn : zinc.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA.....	9
Figure 2: Les quatre étapes constituant une extraction en phase solide.....	16
Figure 3: Schéma général du chromatographe en phase gazeuse.....	19
Figure 4: Injecteur à vaporisation directe utilisé pour colonnes remplies : schéma de base d'un modèle classique à septum.....	21
Figure 5: Système d'injection avec diviseur.....	21
Figure 6: Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....	29
Figure 7: Lampe à cathode creuse d'un modèle classique.....	29
Figure 8: Carte du bassin versant de l'oued Djendjen.....	39
Figure 9: Photo du site 1.....	40
Figure 10: Photo du site 2.....	40
Figure 11: Photo du site 3 (port de pêche Boudis).....	41
Figure 12: Chromatographe en phase gazeuse avec détecteur FID.....	47
Figure 13: Matériel utilisé pour SPE.....	47
Figure 14: Equations de calcul pour l'étalonnage interne.....	49
Figure 15: Variation de la température de l'eau des les 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril- décembre 2010).....	52
Figure 16: Variation du pH des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).....	54
Figure 17: Variation de la concentration du cadmium dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	55
Figure 18: Variation de la concentration du chrome dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	57
Figure 19: Variation de la concentration du cuivre dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	59
Figure 20: Variation de la concentration du manganèse dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	60
Figure 21: Variation de la concentration du plomb dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	62
Figure 22: Variation de la concentration du zinc dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).....	63
Figure 23: Variation de la DBO5 des eaux des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).....	66

Figure 24: Variation de la DCO des eaux des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).....	67
Figure 25: Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme lors de la 3 ^{ème} campagne.....	72
Figure 26: Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par chloroforme lors de la 3 ^{ème} campagne.....	72
Figure 27: Chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme lors de la 3 ^{ème} campagne.....	73
Figure 28: Chromatogramme de l'extrait du site 1obtenu par hexane lors de la 3 ^{ème} campagne.....	74
Figure 29: Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par hexane lors de la 3 ^{ème} campagne.....	74
Figure 30: Chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par hexane lors de la 3 ^{ème} campagne.....	74
Figure 31: Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme lors de la 4 ^{ème} campagne.....	75
Figure 32: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme lors de la 4 ^{ème} campagne.....	75
Figure 33: Chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme lors de la 4 ^{ème} campagne.....	76
Figure 34 : Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par hexane lors de la 4 ^{ème} campagne.....	76
Figure 35: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par hexane lors de la 4 ^{ème} campagne.....	77
Figure 36: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par hexane lors de la 4 ^{ème} campagne.....	77
Figure 37: Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par SPE lors de la 4 ^{ème} campagne.....	79
Figure 38: Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par SPE lord de la 4 ^{ème} campagne.....	80
Figure 39 : Spectre de masse du tricosane.....	85
Figure 40 : Spectre de masse du dibutylphtalate.....	88
Figure 41 : Spectre de masse du 1,4-dichlorobenzène.....	88
Figure 42 : Spectre de masse du décane.....	92

Figure 43 : Spectre de masse du dodécane.....	92
Figure 44 : Spectre de masse du tridécane.....	92
Figure 45 : Spectre de masse du tétradécane.....	92
Figure 46 : Spectre de masse du pentadécane.....	93
Figure 47: Chromatogramme du mélange étalon d'alcane.....	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Synthèse des effets majeurs de quelques métaux sur la santé.....	14
Tableau 2: Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement (Sparks, 1998).....	15
Tableau 3: Variabilité spatiotemporelle de la température (°C) des eaux de l'oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril- décembre 2010).....	52
Tableau 4: Variabilité spatiotemporelle de pH des eaux de l'oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril - décembre 2010).....	53
Tableau 5: Distribution spatiotemporelle de Cd dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche (avril –décembre 2007).....	55
Tableau 6: Evolution spatiotemporelle de chrome dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêché (Avril –décembre 2010).....	57
Tableau 7: Evolution spatiotemporelle cuivre dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).....	58
Tableau 8: Evolution spatiotemporelle de manganèse dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).....	60
Tableau 9: Evolution spatiotemporelle de plomb dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).....	61
Tableau 10: Evolution spatiotemporelle du zinc dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêché (Avril –décembre 2010).....	63
Tableau 11: Variabilité spatiotemporelle de la DBO5 des eaux de oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril - décembre 2010).....	65
Tableau 12: Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux de l'oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril– décembre 2010).....	67
Tableau 13: Taux des composés organiques extractibles au chloroforme pour chaque site de prélèvement durant les six campagnes d'échantillonnage déterminés par CPG.....	68
Tableau 14: Taux des composés organiques extractibles par hexane pour chaque site de prélèvement durant les six campagnes d'échantillonnage déterminés par CPG.....	69
Tableau 15: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 1ère campagne.....	80
Tableau 16: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 1ère campagne.....	81

Tableau 17: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par hexane durant la 1ère campagne.....	81
Tableau 18: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 1ère campagne.....	81
Tableau 19: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme durant la 2 ^{ème} campagne.....	82
Tableau 20: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 2 ^{ème} campagne.....	82
Tableau 21: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 2 ^{ème} campagne.....	83
Tableau 22: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par hexane durant la 2 ^{ème} campagne.....	83
Tableau 23: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par hexane durant la 2 ^{ème} campagne.....	83
Tableau 24: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 2 ^{ème} campagne.....	84
Tableau 25: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 3 ^{ème} campagne.....	84
Tableau 26: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 3 ^{ème} campagne.....	85
Tableau 27: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 3 ^{ème} campagne.....	85
Tableau 28: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par hexane durant la 3 ^{ème} campagne.....	85
Tableau 29: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 3 ^{ème} campagne.....	86
Tableau 30: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme durant la 4 ^{ème} campagne.....	86
Tableau 31: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 4 ^{ème} campagne.....	87
Tableau 32: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 4 ^{ème} campagne.....	87
Tableau 33 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par hexane durant la 4 ^{ème} campagne.....	88

Tableau 34: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par hexane durant la 4 ^{ème} campagne.....	89
Tableau 35 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 4 ^{ème} campagne.....	89
Tableau 36: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme durant la 5 ^{ème} campagne.....	89
Tableau 37: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 5 ^{ème} campagne.....	90
Tableau 38: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 5 ^{ème} campagne.....	90
Tableau 39: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par hexane durant la 5 ^{ème} campagne.....	91
Tableau 40: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par hexane durant la 5 ^{ème} campagne.....	91
Tableau 41: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 5 ^{ème} campagne.....	91
Tableau 42: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par chloroforme durant la 6 ^{ème} campagne.....	93
Tableau 43: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 6 ^{ème} campagne.....	93
Tableau 44: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par chloroforme durant la 6 ^{ème} campagne.....	94
Tableau 45: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par hexane durant la 6 ^{ème} campagne.....	94
Tableau 46: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par hexane durant la 6 ^{ème} campagne.....	94
Tableau 47: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par hexane durant la 6 ^{ème} campagne.....	95
Tableau 48: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site 2 obtenu par SPE lors de la 4 ^{ème} campagne.....	98
Tableau 49: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site 3 obtenu par SPE lors de la 4 ^{ème} campagne.....	99
Tableau 50: Temps de rétention du mélange étalon d'alcane.....	100
Tableau 51: Taux des micropolluants organiques détectés lors des différentes campagnes..	101

Introduction

INTRODUCTION :

Les multiples activités humaines occasionnent des rejets de substances chimiques vers le milieu aquatique terrestre ou marin. Ces rejets sont de nature et d'origine variées qu'ils soient diffus comme les eaux de ruissellement des zones urbanisées et des zones rurales, les retombées atmosphériques ou au contraire collectées comme les émissaires des eaux usées urbaines et des effluents industriels. L'ensemble de ces apports contaminants toxiques peut constituer une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé de l'homme si l'on tient compte des ressources en eau destinées à la consommation humaine et de la salubrité chimique des espèces consommables pêchées ou élevées en milieu aquatique [1].

Les micropolluants organiques sont des substances synthétiques qui se trouvent dans pratiquement tous les produits utilisés dans notre vie quotidienne. Ils sont susceptibles, parfois à des concentrations très faibles déjà, d'avoir des effets néfastes sur l'être humain et l'environnement. Leur présence dans les milieux naturels n'est pas nouvelle, mais a été mise en évidence par le développement récent de méthodes analytiques, qui en ont grandement facilité la détection ces dernières années. De nouvelles substances sont de ce fait régulièrement décelées dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les organismes vivants, où, pour certaines, elles se concentrent au long du processus de la chaîne alimentaire. Dans cet ordre d'idée, la petite nappe alluviale côtière de l'oued Djendjen (Jijel) est actuellement surexploitée et en même temps exposée à un sérieux problème de pollution induit par des rejets d'eaux usées et divers déchets industriels. Ces déversements ont un impact très négatif sur les milieux récepteurs : désoxygénation du milieu due aux apports de matière organique fortement biodégradable, pollution microbiologique liée à l'apport d'agents pathogènes et pollution chimique par les micropolluants organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, et les micropolluants minéraux tels que les métaux lourds.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui consiste à réaliser une étude spatiotemporelle sur les micropolluants organiques et minéraux dissous dans l'eau de oued Djendjen et les eaux du port de pêche de la ville de Jijel. Oued Djendjen qui se trouve enclavée dans une région caractérisée par des activités agricoles nécessitant une utilisation excessive de fertilisants et d'engrais chimiques et par une activité industrielle importante. Il reçoit aussi et quotidiennement les eaux d'égout, des rejets domestiques et des effluents d'élevage.

Ce mémoire s'articule en trois parties :

La première partie représente une synthèse bibliographique, dont le premier chapitre porte sur des généralités sur la pollution de l'eau, les micropolluants minéraux et organiques et leur méthodes d'extraction. Un deuxième volet, comporte des généralités sur les méthodes d'analyse de ces micropolluants. Le deuxième chapitre, consacré aux micropolluants organiques, résume les principaux travaux décrit dans la littérature sur leurs techniques d'extraction et d'analyse par les méthodes chromatographiques.

Dans la deuxième partie de notre manuscrit, la description de la zone d'étude, le matériel et les méthodes expérimentales, ainsi que les caractéristiques des appareillages et les produits utilisés sont présentées ; les protocoles expérimentaux sont également détaillés.

Enfin, les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans la troisième partie.

Une conclusion générale et perspectives clôt ce document.

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre intitulé généralités, nous présenterons :

- les différents types d'eau
- les composants majeurs de l'eau
- les différents polluants de l'eau et leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement
- les origines de la pollution de l'eau
- les sources émettrices de polluants dans l'eau
- les méthodes de préparation de l'échantillon
- et les techniques d'analyse de micropolluants dissous dans l'eau

I-Généralités sur l'eau :

I-1) Définition :

L'eau est une source vitale pour l'humanité [2]. Ce mot très court et porteur d'innombrables significations et sujets à une foule d'idées enracinées dans notre culture générale et notre vision du monde [3]. Elle est le substrat fondamental des activités biologiques et le constituant le plus important des êtres vivants (70 % de leurs poids en moyenne) [4]. De multiples usages font appel à ce milieu complexe et fragile : besoins alimentaires, utilisations domestiques, industrielles, agricoles et touristiques [2]. Sur la terre, l'eau existe dans les trois états : liquide, solide, gazeux, ce qui est du aux conditions particulières de température et de pression qui règnent à sa surface [5].

I-2) Physique de l'eau :

La structure de l'eau dépend de son état physique.

a- L'état gazeux (vapeur) : c'est un des constituants de l'atmosphère [4]. Correspond exactement à la formule H_2O et en particulier au modèle angulaire [6].

b- L'état solide : l'arrangement élémentaire consiste en une molécule d'eau centrale et quatre périphériques, l'ensemble affectant la forme d'un tétraèdre [6].

c- L'état liquide : il y a association de plusieurs molécules par des liaisons hydrogène, chaque atome d'hydrogène d'une molécule d'eau étant lié à l'atome d'oxygène de la molécule voisine. Dans l'espace, la structure est tétraédrique [6].

I-3) Types des eaux naturelles :

I-3-1- Eaux souterraines :

Communément appelée « nappe », l'eau souterraine est contenue dans les pores, parfois très fins, ou les fissures de roches qui forment les couches géologiques du sous-sol. Elles ne constituent que très rarement des rivières ou des lacs souterrains [7], ces eaux constituent le réservoir essentiel des eaux de boissons [8].

Les eaux souterraines constituent une réserve immense dont on ne pourra pas se passer. C'est de l'eau pure, normalement protégée par les terrains qui la recouvrent, et par filtration au sein de l'aquifère. Lorsque la pollution y pénètre, en particulier par infiltration massive en un lieu, elle est plus ou moins retardée, et non pas directe et rapide comme dans le cas des eaux superficielles. Par contre la contamination est beaucoup plus longue à disparaître en raison de la lenteur de la circulation de l'eau souterraine [9].

I-3-2- Eaux de surface

Ce type des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,...) [10]. La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants [11], donc elles sont généralement riches en gaz dissous, en matière en suspension et organique ainsi que le plancton. Elles sont très sensibles à la pollution minérale, et organique [12].

I-3-3- Eaux des mers et océans :

Elles constituent l'essentiel des réserves d'eau de la planète et se caractérisent par leur salinité élevée [13]. Une douzaine d'espèces ioniques majeures sont présentes dans l'eau de mer. Leur masse totale peut varier d'une eau de mer à l'autre mais leurs proportions relatives restent constantes. On peut ainsi caractériser sans ambiguïté les eaux de mer par leur salinité [14].

I-3-3-1-Constituants majeurs de l'eau de mer :

Une eau de mer est composée à plus de 99,9 % en masse d'éléments inorganiques, dont principalement le chlorure et le sodium. La matière organique représente moins de 0,1 % de la masse totale. La plupart des matières organiques marines (environ 75 %) sont sous forme de carbone organique dissous de faible poids moléculaire. L'origine des matières organiques dissoutes est principalement la production biologique par des planctons et des bactéries. De plus, la concentration de la matière organique dissoute dépend de la profondeur de l'eau. La

matière organique dissoute présente dans l'eau de mer est essentiellement composée d'hydrate de carbone sous forme de polysaccharide, biodégradable. L'eau de mer contient aussi des éléments nutritifs utilisables pour un développement de micro-organismes [15].

La masse totale des sels dissous dans 1 kg d'eau de mer peut varier d'une eau à une autre. Par contre, les proportions relatives des principaux sels restent constantes. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de loi de Dittmar [14].

II-Pollution de l'eau :

II-1) Définition :

Polluer l'eau d'une réserve superficielle ou profonde [16], c'est modifier ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissous, susceptibles :

- de perturber, à plus ou moins longue échéance, l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire ;
- de rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel...) [17].

II-2) Origines de la pollution de l'eau :

II-2-1) Les phénomènes naturels :

On entend par pollution d'origine naturelle toute pollution modifiant de manière indésirable les différentes propriétés de l'eau, ceci de façon naturelle et non pas humaine. Parmi les sources de pollution d'origine naturelle on trouve les éruptions volcaniques, les incendies, les marais, le contact avec les filons, ou gisements d'éléments toxiques (mercure, arsenic, éléments radioactifs) et la présence d'une source thermominérale [18,19,20].

II-2-2) Pollution d'origine domestique :

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par :

- Des germes fécaux.
- De fortes teneurs en matières organiques.
- Des sels minéraux (azote, phosphore).
- Des détergents [21].

II-2-3) Pollution d'origine agricole :

Les pollutions agricoles sont causées principalement par l'utilisation irrationnelle des engrais chimiques et des pesticides. La forme prépondérante de pollution en milieu agricole est diffuse. Ce type de pollution provient de l'ensemble du territoire et non d'un point unique identifiable. Les différents polluants d'origine agricole ne peuvent donc pas être recueillis et traités ultérieurement dans une station d'épuration. Ils atteignent les cours d'eau par le ruissellement de surface ou par l'écoulement souterrain. L'intensification des cultures et le recours à certaines pratiques culturales, combinés à une utilisation excessive d'engrais et de pesticides, ont engendré une dégradation des sols et augmenté les phénomènes d'érosion et de transport vers les cours d'eau de divers contaminants [22,23].

II-2-4) Pollution d'origine urbaine :

En milieu urbain, les sources de pollution sont facilement identifiables : ce sont essentiellement les effluents des usines d'épuration, les émissaires pluviaux ou encore les émissaires de débordement des réseaux d'égouts. La pollution diffuse urbaine, qui provient du ruissellement de surface, se trouve en très grande partie canalisée et rejetée au cours d'eau de façon ponctuelle [23].

II-2-5) Pollution d'origine industrielle :

Les déchets d'origine industrielle sont une importante source de pollution de l'eau, entraînant souvent une contamination par les métaux et les composés organiques persistants. Les établissements industriels ont des productions très diverses (aliments, vêtements, pâte à papier, produits chimiques, etc.) et rejettent plusieurs types d'eaux usées, dont le volume et le degré de contamination sont très variables. Règle générale, on distingue les eaux de procédé, qui sont le plus souvent contaminées puisqu'elles entrent dans le processus de fabrication même, les eaux de refroidissement, plus ou moins contaminées, les eaux sanitaires et, dans certains cas, les eaux pluviales [23,24].

II-3 Les micropolluants :

II-3-1) Définition :

Le terme de « micropolluant » désigne des substances inexistantes ou présentes en très faible quantité dans un milieu à l'état naturel, et susceptibles d'induire des effets négatifs dans ce milieu à faible ou très faible concentration [25]. Les micropolluants présents dans l'eau regroupent une très grande variété de substances dont les effets sur les organismes vivants sont multiples et souvent méconnus [26]. La découverte de la présence de composés organiques dans les eaux progresse toujours, notamment pour ceux d'origine anthropique (industrie, agriculture, eaux usées urbaines, transports, hôpitaux, etc.). Les micropolluants chimiques (« micro » car à l'état de traces dans les eaux) comprennent deux grands groupes, minéraux et organiques, auxquels il faut ajouter le groupe des organométalliques.

Pour les micropolluants organiques, plusieurs classements peuvent être envisagés :

- par les groupes chimiques liés à leur structure (phénols, phtalates, hydrocarbures polyaromatiques, etc.) ;
- par leur domaine d'application et, par suite, par l'origine de leur présence dans l'environnement (pesticides, détergents, résidus pharmaceutiques, etc.) ;
- par leur toxicité et/ou absence de biodégradabilité ;
- par leur classement en listes prioritaires, bien que ces listes évoluent significativement depuis quelques années [27].

II-3-2) Les micropolluants organiques :

II-3-2-1- Les hydrocarbures :

II-3-2-1-1) Généralités :

Les hydrocarbures sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Ils peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (isoparaffines), cycliques (naphtènes), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles) [28].

a) Les hydrocarbures aliphatiques :

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées ou posséder une ou plusieurs doubles ou triples liaisons (alcanes, alcènes et alcynes) [29].

b) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques dont les deux noyaux benzéniques adjacents se partagent au moins deux atomes de carbone. Des hétérocycles et des portions alicycliques peuvent également être présents dans la structure. En général, les HAP se divisent en deux groupes : ceux à faible poids moléculaire (2 à 3 noyaux benzéniques) et ceux à poids moléculaire élevé (plus de 3 noyaux benzéniques). Ils se présentent sous forme de cristaux colorés avec des points de fusion et d'ébullition élevés, une faible pression de vapeur et une faible solubilité dans l'eau [30].

II-3-2-1-2) Propriétés physico-chimiques :

Les HAP présentent les caractéristiques des POP : caractère hydrophobe, persistance dans l'environnement abiotique. Ils sont associés aux particules en suspension et peuvent être stockés dans le sédiment superficiel qui constitue une source de contamination pour les organismes benthiques [31]. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de deux ou plus noyaux aromatiques condensés. Les molécules sont planes, rigides, non polaires. Les noyaux aromatiques rendent les HAP très hydrophobes. Leur hydrophobie augmente avec le nombre de cycles aromatiques, alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent. Les HAP susceptibles d'être présents dans le milieu aquatique ont entre deux et dix noyaux aromatiques. Au delà, leur solubilité est trop faible pour qu'ils soient détectés dans des environnements aqueux [32].

II-3-2-1-3) Toxicité des hydrocarbures :

En raison du caractère cancérigène de certains HAP, ceux-ci ont fait l'objet de nombreuses études analytiques et ont suscité la rédaction d'ouvrages entièrement consacrés à leur étude [33,34]. Ils sont susceptibles d'être biotransformés par les organismes supérieurs en composés hydroxylés plus facilement excrétés. Ces réactions de biotransformation produisent des métabolites impliqués dans le mécanisme de cancérogénèse. C'est ce caractère cancérigène qui rend préoccupante la présence de HAP dans les produits alimentaires, et en particulier dans les bivalves pour ce qui concerne les produits de la mer. L'intérêt porté aux HAP est lié à la toxicité de certaines molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. Les HAP étant solubles dans les tissus gras, ils pourront être adsorbés par les tissus organiques tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau. La toxicité dépend très fortement de la molécule et de la dose considérée

[35]. Les HAP ne seraient pas tous toxiques, mais certains sont reconnus comme particulièrement cancérigènes : le benzo[a]pyrène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène et l'indénol[1,2,3-c,d]pyrène [36]. Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des HAP, l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (Environmental Protection Agency, US-EPA) a établi une liste de 16 HAPs regroupant les polluants prioritaires (Figure 1).

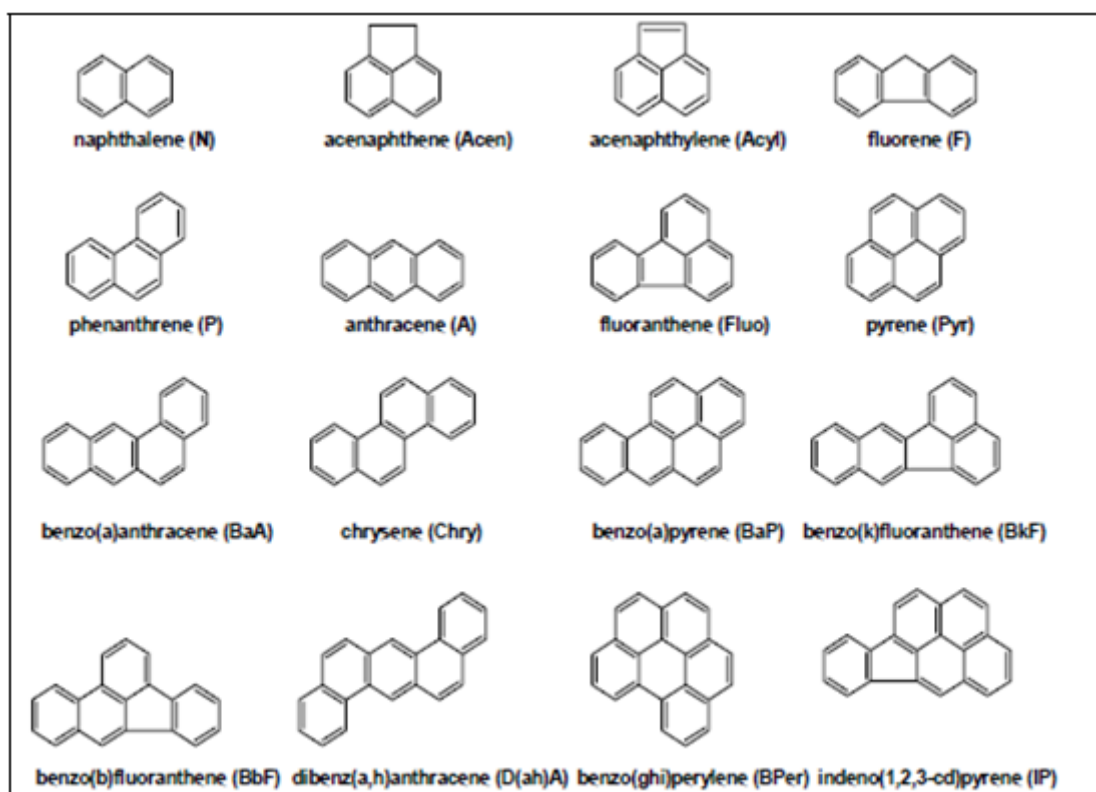


Figure 1: 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA

II-3-2-1-4) Principales sources émettrices des hydrocarbures :

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont rejetés dans l'environnement à la suite de processus naturels ou anthropiques. Au voisinage de zones fortement industrialisées et urbanisées, les hydrocarbures d'origine anthropique semblent prédominer sur ceux d'origine naturelle [37].

Les HAP sont principalement formés à la suite de la combustion incomplète de matière organique (origine pyrolytique) ou à la suite de la lente maturation de la matière organique lors de la formation du pétrole (origine pétrogénique) [38]. Les sources naturelles de HAP comprennent les feux de forêt et de prairies, l'activité volcanique ainsi que le suintement des gisements pétroliers. Les principales sources anthropiques de HAP sont le déversement de

produits pétroliers (carburants, huiles lubrifiantes ...) ainsi que la combustion de matière organique (biomasse ou combustibles fossiles) liée à la production d'énergie, à la circulation automobile et à certains processus industriels [39]. Les HAP sont également présents dans certains produits industriels tels que la créosote, qui est utilisée dans le traitement du bois ou dans les enduits d'étanchéité appliqués sur les toits ou sur les parcs de stationnement. Une origine naturelle est également évoquée pour certains HAP comme le pérylène, qui dériverait de la dégradation de précurseurs biologiques après leur dépôt (source diagénétique) [40]. Les *n*-alcanes peuvent être d'origine pétrogénique ou produit par une variété importante d'organismes terrestres, comme les végétaux supérieurs, et aquatiques tels que les bactéries et le phytoplancton [41,42].

II-3-2-2- Les phénols :

II-3-2-2-1) Généralités :

Les composés phénoliques regroupent un ensemble de molécules hydroxylées diversement substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (ex. : crésols, guaiacols, catéchols, nitrophénols, eugénols, syringoles, syringaldéhydes, vanillines et vératrols) [43].

Le phénol et ses dérivés substitués forment un groupe de produits chimiques qui sont largement utilisés dans les procédés industriels, tels que la production de pesticides, colorants, médicaments, matières plastiques et des antioxydants, traitement de la pâte, du bois, du textile et de la conservation du cuir, etc. [44].

II-2-2-2-2) Propriétés physico-chimiques :

Les phénols sont en général solides à température ambiante [45]. Certains composés phénoliques sont légèrement solubles dans l'eau [46]. La densité des phénols varie de 1,018 (paracrésol) à près de 2 (pentachlorophénol). Les plus légers peuvent se rencontrer en surnageant sur les eaux de surface ou les nappes en fonction de leur charge et des effets de tension superficielle. La stabilité des phénols est variable. Les phénols et chlorophénols sont des composés volatils : point d'ébullition de l'ordre de 180 à 220, sauf le pentachlorophénol PE=310°C [45].

II-2-2-2-3) Toxicité des phénols :

Les composés phénoliques, et plus particulièrement certains dérivés de phénols halogénés, sont reconnus toxiques pour l'homme et l'environnement; de plus, même à de très faibles concentrations, leur saveur et leur odeur posent d'importants problèmes. Les composés phénoliques ne sont généralement pas éliminés par les divers procédés de traitement des eaux et lorsque les eaux sont désinfectées par chloration, les composés phénoliques peuvent être transformés en chlorophénols [43].

II-2-2-2-4) Principales sources émettrices des phénols :

Les principales sources de rejet de phénols sont reliées à l'industrie pétrolière, aux industries chimiques et pharmaceutiques et aux fabriques de pâtes et papiers. L'utilisation de revêtement bitumineux dans des canalisations ou des réservoirs peut, à l'occasion de mises en service ou de réparations, être la cause de l'introduction de quantités limitées de phénols dans les réseaux. Les chlorophénols entrent dans la fabrication de plusieurs pesticides. Ils peuvent être aussi formés lors du procédé de blanchiment des usines de pâtes et papiers ou dans les usines de traitement d'eau utilisant le chlore dans leur procédé; ils sont par la suite, rejetés dans l'environnement.

Les phénols sont probablement les composés organiques le plus souvent associés à des problèmes de goût et d'odeur. On peut les détecter à des concentrations aussi faibles que 0,001 mg/l. A concentration plus élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires [47].

II-3-2-3- Les pesticides :

II-3-2-3-1) Généralités et définition :

Par définition, les pesticides ou produits phytosanitaires sont des substances destinées à éliminer les ennemis des cultures et des récoltes. Sous ce vocable, on trouve un grand nombre de produits tels les insecticides, les herbicides, les fongicides, les raticides pour ne citer que les principaux groupes. Leur utilisation commence réellement dans les années 50. Plus de mille ingrédients actifs ont été employés, formulés en plusieurs milliers de produits commerciaux différents et utilisés à travers le monde par des millions de travailleurs dans des domaines divers comme l'industrie, l'agriculture et même la santé publique [48]. S'ils ne sont pas biodégradables dans le sol, ces pesticides peuvent se déplacer dans le sol et causent une pollution des eaux souterraines [49]. Ces agents peuvent persister pendant des années, ce qui représente un risque possible lorsque l'eau souterraine est la source d'eau potable.

Par conséquent, l'Union européenne s'est fixé dans son règlement sur l'eau potable un niveau maximal admissible de 0,1 ~ g/L pour les pesticides [50].

II-3-2-3-2) Propriétés physico-chimiques :

La plupart des substances phytosanitaires sont solubles à très solubles dans l'eau. Leur stabilité est très variable, mais on note une forte tendance à la dégradation spontanée sous forme d'autres espèces organiques. Certaines de ces espèces gardent des propriétés voisines des substances du groupe, et on peut parler de dérivés secondaires (filiation) [45].

II-3-2-3-3) Origine :

L'origine des substances phytosanitaires se trouve bien sûr dans les activités agricoles, mais aussi non agricoles, comme le désherbage des réseaux routiers et ferrés, ou l'entretien des espaces verts et jardins. Il s'agit de pollutions diffuses, sauf dans le cas des industries chimiques produisant ces composés, ou des accidents liés à leur stockage ou à leur transport. [45].

II-3-2-3-4) Toxicité des pesticides :

Selon leurs concentrations dans l'eau, les pesticides peuvent affecter les différentes composantes de la chaîne trophique aquatique (végétaux, insectes, poissons, etc.). Plusieurs sont détectés dans les cours d'eau en concentrations qui dépassent les critères de qualité de l'eau établis pour la protection de la vie aquatique. Les pesticides peuvent également altérer la qualité de l'eau destinée à l'approvisionnement en eau potable et constituer un risque pour la santé humaine [23].

II-3-3 Les micropolluants minéraux :

II-3-3-1- Généralités :

Les micropolluants minéraux couramment désignés dans la littérature sous le vocable de « métaux lourds » concernent une grande variété d'éléments. On retrouve dans ce groupe : l'arsenic, le béryllium, le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le germanium, le manganèse, le molybdène, le nickel, plomb, le vanadium et le zinc [51].

De nombreux métaux lourds sont responsables de la pollution des eaux où leurs effets et leur disponibilité sont intimement liés à leurs formes chimiques.

La pollution par les éléments traces métalliques et généralement d'origine industrielle mais elle peut également provenir de la lixiviation des déchets solides ménagers. Certains métaux ne produisent que des inconvénients d'aspect ou de goût (fer Zinc, manganèse...), l'eau doit être traitée pour être potable, ou utilisée en état pour d'autres usages. D'autres métaux,

comme le mercure, le cadmium, le plomb et le chrome sont toxiques et rendent l'eau inutilisable pour l'usage domestique et agricole [52].

II-3-3-2- Propriétés physicochimiques des métaux lourds :

a) La solubilité :

Les métaux lourds qui sont souvent dangereux en raison des phénomènes de bioaccumulation dans les organismes, présentent généralement de faible solubilité dans l'eau. Le pH du milieu et le potentiel redox agissent beaucoup sur la mobilité de ces substances [53].

b) La persistance :

Les métaux lourds ne peuvent être ni dégradés ni détruits, ils sont persistants [54, 55]. Ils peuvent s'accumuler le long des chaînes alimentaires, au bout de ces chaînes, les métaux peuvent atteindre des concentrations qui sont supérieures de plusieurs fois à celles trouvées dans l'eau dans l'air et dans le sol [55, 56, 57].

c) La volatilité :

Les métaux lourds sont à considérer comme non volatils, sauf le mercure dont le point d'ébullition est de 370 °C à une pression de 101 kPa [55].

II-3-3-3- Toxicité des éléments métalliques :

À une concentration plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore [53].

La toxicité des métaux lourds provient des sels et du métal élémentaire [54]. Des effets toxiques des métaux pour les microorganismes sont également relevés tels que : la création de complexes spécifiques pouvant perturber les fonctions cellulaires, la compétition entre les cations métalliques et les nutriments essentiels sur les sites disponibles de la membrane cellulaire [58]. Les métaux sont connus pour leurs effets sur la santé humaine. Parmi les voies de pénétration dans l'organisme (inhalation de l'air, ingestion de nourriture ou d'eau, contact dermique), l'inhalation est le principal mode de contamination, les particules les plus fines chargées en métaux pouvant pénétrer plus profondément dans les voies respiratoires [59]. Les métaux ont des effets aigus sur la physiologie, ce qui entraîne notamment des perturbations des systèmes respiratoire, digestif et rénal, et provoque des troubles neurologiques graves ou des lésions de la peau [60,61,62].

Tous ces métaux ont des effets cumulatifs sur l'organisme humain qui seront d'une importance plus ou moins grande selon les différents critères tels que :

- La forme chimique d'un élément par exemple le (Cr III) est peu toxique pour l'homme tandis que le (Cr VI) l'est [63].
- le pouvoir oxydant d'un élément par rapport à l'autre [64]
- la nature organique ou inorganique ; l'arsenic inorganique plus toxique que l'arsenic organique
- la solubilité [65].

Le tableau suivant (Tableau 1) présente une synthèse des effets majeurs sur la santé mis en évidence pour les éléments considérés.

Elément	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs

II-3-3-4- Principales sources émettrices :

La présence de métaux à l'état soluble dans l'environnement est principalement liée à l'action des agents atmosphériques sur le sol. À cette source naturelle s'ajoutent les rejets liquides industriels, municipaux et agricoles de même que les émissions liées à la lixiviation de déchets. Enfin, les rejets atmosphériques des cheminées de certains procédés industriels contiennent diverses substances solides ou volatiles qui renferment des métaux et des métalloïdes [66].

Le tableau 2 regroupe la provenance de certains métaux et métalloïdes dans l'environnement.

Elément	Sources
As	Sous-produit minier, pesticides, déchets chimiques, préservateur de bois
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mine, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industrie, mine
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Se	Sources géologiques naturelles, charbon
Zn	Déchets industriels, plomberie

Tableau 2 : Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement (Sparks, 1998).

III- Les principales méthodes d'extraction :

III.1- Extraction liquide-liquide LLE :

C'est la plus ancienne et, probablement, la plus courante des techniques d'extraction [67]. Elle est basée sur la distribution des composés organiques entre l'échantillon aqueux et un solvant organique non miscible (les solvants apolaires et légèrement polaires sont généralement choisis). L'efficacité d'un solvant d'extraction dépend de l'affinité du composé pour le solvant, mesuré par le coefficient de partage, du rapport de volume de chaque phase, et du nombre d'étapes d'extraction [68]. En particulier, pour les composés organiques dissous dans les eaux naturelles, une large gamme de solvants de polarité et de densité variables est disponible dans le commerce : hexane, éther de pétrole, toluène, chloroforme, dichlorométhane, octanol [69].

La méthode consiste à ajouter une petite quantité d'un solvant organique non miscible à un large volume d'eau, que l'on secoue, puis qu'on laisse reposer. En principe, lorsque les deux phases se séparent, le solvant contenant alors de larges proportions des espèces organiques peut être prélevé et analysé. Toutefois, si l'on veut extraire une espèce présente à une teneur aussi faible que l'ordre de ppm ou même de ppb, il est nécessaire d'utiliser des solvants de très grande pureté afin d'éviter de contaminer l'échantillon [67]. L'extraction peut être réalisée

de façon discontinue, en ampoule à décanter jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre les deux phases non miscibles ou bien en continu sans nécessairement atteindre l'équilibre [69]. Les principaux avantages de LLE sont sa simplicité et son exigence d'un matériel simple et peu coûteux [70].

III.2- Extraction par une phase solide EPS :

L'extraction par une phase solide, EPS (SPE, pour *solid phase extraction*), a largement remplacé l'extraction par les solvants. C'est souvent la meilleure façon d'extraire et de préconcentrer des composés organiques à faible ou très faible concentration en milieu aqueux. Largement utilisée pour l'analyse de l'eau, l'EPS est également appliquée aux systèmes biologiques, par exemple pour détecter les psychotropes dans l'urine, ou pour des analyses du sang. Le système EPS le plus employé consiste à se servir d'une seringue hypodermique jetable dont le corps contient une petite quantité d'un adsorbant spécifique [67].

III.2.1- Principe et processus d'extraction :

III.2.1.1- Principe

L'extraction en phase solide est basée sur le partage des composés entre une phase liquide, l'échantillon, et une phase stationnaire, l'adsorbant.

III.2.1.2- Processus d'extraction

Il se compose généralement de quatre étapes (figure 2). La première étape est le **conditionnement** de la phase stationnaire.

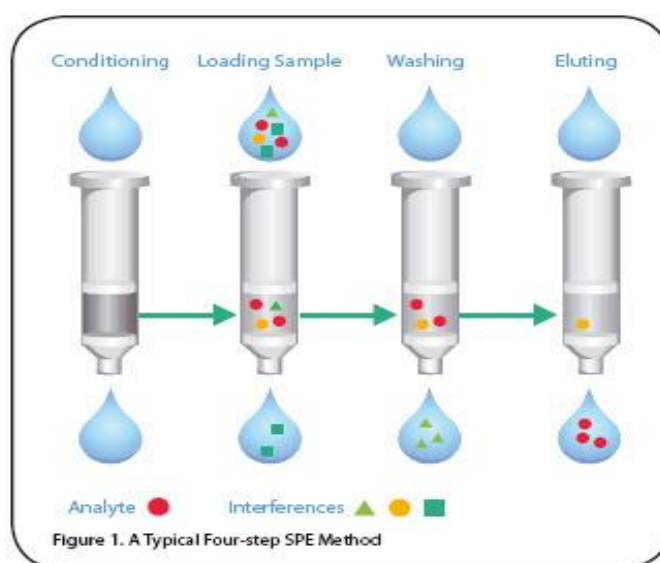


Figure 2 : Les quatre étapes constituant une extraction en phase solide.

Elle permet de la mouiller au moyen d'un solvant organique et d'activer les sites de rétention, siège des interactions moléculaires. Un support hydrophobe est conditionné par un solvant organique (le plus souvent le méthanol) puis par un solvant dont les caractéristiques ioniques et de pH sont les plus proches possibles du solvant de l'échantillon (généralement l'eau). La seconde étape est le **dépôt de l'échantillon** [71]. Elle consiste à faire passer un volume donné d'échantillon à travers la cartouche remplie par un adsorbant susceptible de fixer les composés présents. L'adsorbant est sélectionné selon la nature des solutés, de telle sorte que le coefficient de distribution entre la phase stationnaire et l'eau soit le plus grand possible [72].

L'étape suivante est le **lavage**. Elle n'est pas systématique ; elle a pour but d'éliminer des interférents faiblement retenus. Il faut choisir des solvants de faibles forces éluantes (exemple: solution méthanol/eau) pour n'éluer que les interférents. Cette étape pour les phases dites mixtes peut être multipliée en agissant alternativement sur un des mécanismes, par exemple premier lavage par une solution de force éluante faible pour nos analytes, puis un deuxième lavage en modifiant le pH de la phase mobile. Ces lavages multiples améliorent très nettement la propreté de l'extrait contribuant à la qualité de l'analyse. Il est recommandé à la fin de cette étape d'assécher le support pour évaporer les traces de solvant de lavage. Cette étape améliore le rendement d'extraction. La dernière étape est celle de **l'élution**. Il est préférable d'utiliser le solvant de la plus faible force éluante possible capable d'entraîner la totalité des molécules d'intérêts évitant ainsi d'éluer des interférents fortement retenus. Le choix du solvant est aussi guidé par sa facilité d'évaporation ou sa compatibilité avec la technique analytique suivante. Il doit néanmoins être le plus efficace possible ; son volume doit être faible de manière à obtenir un facteur de pré-concentration très important. La vitesse d'écoulement du solvant doit être lente pour favoriser l'élution [71].

En plus des avantages tels que la simplicité, la vitesse, la sécurité, et la possibilité de prédire les paramètres expérimentaux (volume de l'échantillon, adsorbants, etc.); la SPE permet également d'échantillonner sur le terrain, en évitant le transport des échantillons volumineux, et permettant un bon stockage [73].

III.2.2- Choix de l'adsorbant SPE :

L'évolution de la technique SPE a été rendue possible grâce au développement de supports qui permettent un gain en sélectivité par l'association de plusieurs mécanismes [74].

Le choix de l'adsorbant revêt une importance capitale, il faut trouver celui qui pourra extraire avec un excellent rendement le(s) composé(s) d'intérêt tout en maintenant un extrait propre

c'est-à-dire sans extraire une grande partie des substances endogènes de la matrice. Les facteurs tels que la polarité relative du composé d'intérêt dans la matrice échantillon, la présence de groupements fonctionnels chargés, la solubilité, le poids moléculaire, . . . sont des paramètres qui détermineront la force de rétention qu'aura celui-ci pour l'adsorbant choisi.

Le choix de cet adsorbant permet de définir une sélectivité spécifique aux composés d'intérêt ainsi qu'une capacité de charge suffisante à l'entière adsorption de ceux-ci. On rencontre en général deux grandes familles :

- les polymères ;
- les silices.

Ces deux familles possèdent des caractéristiques très différentes. Leurs applications, avantages et inconvénients sont divers et variés [71].

III.2.2.1- Les polymères

Les polymères de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), polystyrène divinyl pyrrolidone (PS-PVP) et diméthylacryloxyméthyl naphthalène divinylbenzène (DMN-DVB) sont très stables chimiquement. Ils résistent le plus souvent à un pH compris entre 1 et 14, ils sont faiblement sélectifs comparés aux silices greffées. Ils possèdent une capacité de charge bien supérieure aux silices traditionnelles et permettent la purification d'un très grand nombre de molécules ou de familles de molécules [71].

III.2.2.2- Les silices

Leurs stabilités chimiques sont moins importantes que les polymères, elles sont stables à un pH compris entre 2 et 7,5. Beaucoup plus sélectives que les polymères, avec une capacité de charge moins importante du fait de leur plus faible surface spécifique, les silices restent toujours des adsorbants de référence très utilisés. Elles représentent encore 90 % du marché de la colonne d'extraction [75]. On distingue 4 familles de silices identifiables par leur mode de fonctionnement ainsi que par leur sélectivité.

a) Silices pour mode « phase inverse » :

En mode phase inverse, les greffons hydrophobes fonctionnent selon les interactions de type Van der Waals. La purification permet un isolement de familles de composés apolaires ou faiblement polaires. L'ajout de tampon est préférable lorsque les composés sont ionisables (acides, bases) [71].

IV- Les principales méthodes d'analyse :

IV.1- Chromatographie en phase gazeuse :

IV.1.1- Généralités et définition :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, dont les premières applications sont maintenant vieilles de plus de 60 ans. Son développement qui n'a cessé depuis, est dû à son extrême sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point des analyses nouvelles et aux possibilités d'automatisation, qui augmentent encore plus son intérêt. La séparation sur la colonne se faisant sur des composés qui doivent être à l'état gazeux, l'analyse des liquides ou solides impose de pouvoir les transformer à l'état de vapeur par chauffage. C'est sans doute la principale contrainte à laquelle il faut penser avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et suffisamment volatils. La très grande sensibilité des détecteurs permet de déceler des quantités de l'ordre du picogramme pour certains composés [76].

IV.1.2- Fonctionnement et appareillage :

Un chromatographe en phase gazeuse est constitué d'un injecteur, d'un four (dont la température est programmable) contenant la colonne et d'un détecteur (figure 1) [77].

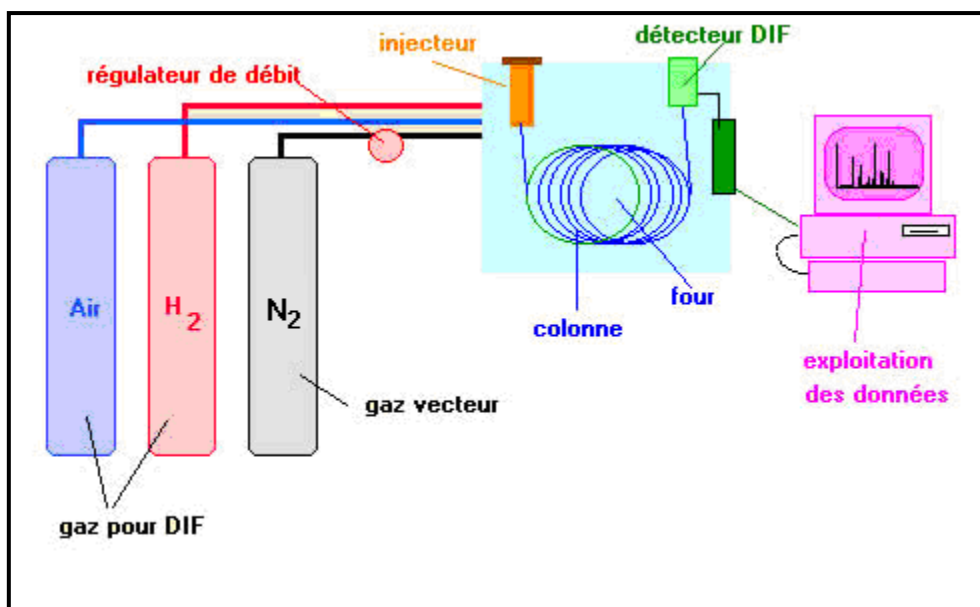


Figure 3 : Schéma général du chromatographe en phase gazeuse

IV.1.2.1- Four thermostaté :

Le four des chromatographes (ou l'enceinte à température contrôlée des colonnes) est à bain d'air, pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température. La régulation de cette dernière est assurée à l'aide d'un régulateur électronique, par l'intermédiaire d'un couple thermoélectrique, ou d'une sonde équivalente, autour duquel la variation n'excède pas $\pm 0,2$ °C, pour un intervalle de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 500 °C. En fait, ce système n'empêche pas le développement d'un gradient thermique dans le four, qui peut être de quelques degrés vers 250 °C.

Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, qui comporte souvent des paliers à température constante encadrant une ou plusieurs montées généralement linéaires (gradient constant), pour obtenir une **chromatographie à température programmée**. Cela implique un système de refroidissement, qui peut être la simple ouverture de la porte du four, en fin d'analyse, pour revenir à la température de départ. On note que, dans ce cas de programmation de température, il y a souvent un décalage entre la température affichée à un instant donné dans le four et la température réelle de la colonne [78].

IV.1.2.2- Le système d'injection :

L'injecteur est la porte d'entrée de l'échantillon dans le chromatographe. Il a deux autres fonctions : *vaporiser* et *entraîner* en tête de colonne l'échantillon mélangé au gaz vecteur. Les caractéristiques des injecteurs, ainsi que les modes d'injection, diffèrent suivant les types de colonnes auxquels ils sont réunis. La qualité des séparations dépend de cette phase de l'analyse [76].

IV.1.2.2.1) Injecteur à vaporisation directe :

Il consiste en un tube métallique doublé d'un chemisage de verre (appelé *insert*), balayé par le gaz vecteur et chauffé à la température moyenne d'ébullition des composés à chromatographier. L'aiguille de la microsiringue contenant l'échantillon traverse l'une des extrémités de l'injecteur obturée par une pastille d'élastomère siliconé (le *septum*). L'autre extrémité est raccordée à la colonne également chauffée (fig. 3.4). La totalité de l'échantillon introduit, immédiatement vaporisé, part dans la colonne en quelques secondes. Cette méthode convient pour les colonnes remplies et les grosses colonnes capillaires, quand le débit de gaz vecteur atteint au moins 8 ml/min [76].

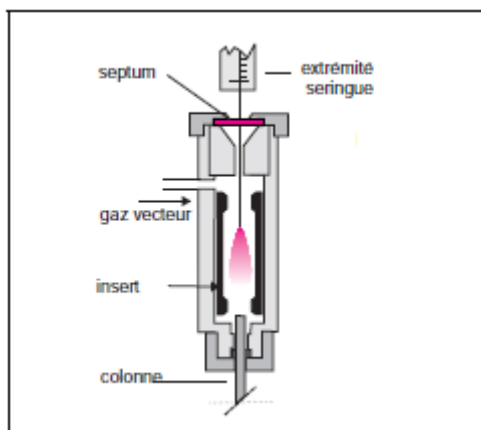


Figure 4 : Injecteur à vaporisation directe utilisé pour colonnes remplies. Schéma de base d'un modèle classique à septum.

IV.1.2.2.2) Injecteur avec ou sans division :

Pour les colonnes capillaires, à faible capacité d'échantillon, les plus petits volumes qu'il est possible de prélever avec une microseringue (0,1 mL) peuvent saturer la colonne. On utilise alors des injecteurs pouvant fonctionner suivant deux modes, *avec* ou *sans division* (encore appelés *split* ou *splitless*) [76].

Le gaz vecteur est divisé en deux flux, dont l'un pénètre seul dans la colonne, l'autre s'échappant selon un rapport réglable à volonté et qui doit être optimisé.

Ce type d'injecteur peut également fonctionner en mode *splitless*. Dans ce mode réservé aux solutions très diluées, la solution injectée est volatilisée à chaud puis recondensée en tête de colonne à basse température. Après élimination du solvant par balayage de l'injecteur, les substances sont volatilisées par élévation progressive de la température [79].

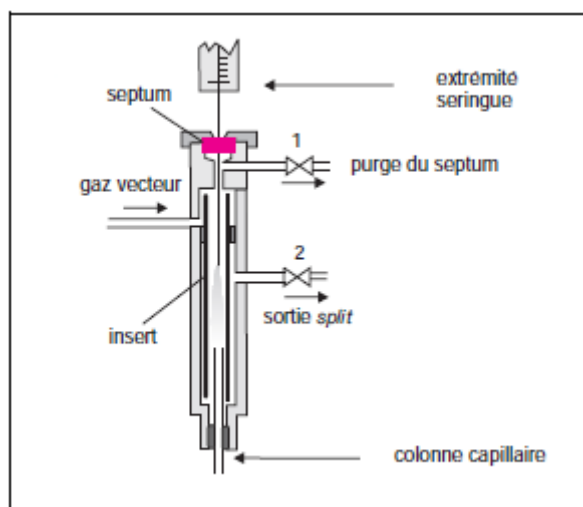


Figure 5 : Système d'injection avec diviseur

IV.1.2.2.3) Injecteur à température programmable :

Cet injecteur encore appelé PTV, (*Programmed Temperature Vaporizer*), est de conception analogue à celle de l'injecteur split/splitless. Cependant la température de la chambre d'injection peut être programmée, de 20 à plus de 300 °C, en quelques dizaines de secondes [76].

IV.1.2.2.4) Injection à froid dans la colonne :

Ce procédé (COC, *Cold On Column*) consiste à injecter l'échantillon directement à l'intérieur de la colonne capillaire (*on column*), sa vaporisation se faisant après dépôt. L'utilisation d'une microsiringue dont l'aiguille (acier ou silice), a un diamètre de l'ordre de 0,15 mm seulement est nécessaire pour pénétrer dans la colonne. Celle-ci est refroidie vers 40 °C avant de reprendre sa température normale. Ce procédé utile pour les composés fragiles est difficile à maîtriser sans injecteur automatique. Il est réputé pour ne pas provoquer de discrimination entre les composés dont les volatilités sont différentes [76].

IV.1.2.3- Les colonnes :

La colonne chromatographique est le cœur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans le tube intitulé colonne [78].

IV.1.2.3.1) Types de colonnes :

a) Les colonnes à remplissage :

Constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés, soit de produit **adsorbant**, soit de produit inactif appelé **support** imprégné d'un film mince d'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appelé phase stationnaire [78].

Dans une colonne remplie, le support solide sert à maintenir la phase stationnaire liquide de manière à ce que son aire de contact avec la phase mobile soit la plus grande possible. Le support idéal est constitué de petites particules sphériques uniformes qui ont une bonne résistance mécanique et une surface spécifique d'au moins 1m²/g. Le matériau doit rester inerte à température élevée et être uniformément mouillé par la phase liquide. On ne dispose actuellement d'aucune substance qui remplisse parfaitement toutes ces conditions [79].

b) Les colonnes capillaires:

La colonne est constituée un tube de silice fondue dont la paroi interne est couverte d'un film chimique nommé "phase stationnaire" ; la paroi externe est gainée d'un revêtement en polyimide qui confère souplesse et robustesse à la colonne. La phase stationnaire est caractérisée par les fonctions chimiques greffées sur la silice.

Les constituants d'un mélange sont séparés en fonction de leur polarité si la phase stationnaire est polaire, de leur volatilité si cette dernière est apolaire ; leurs différences de propriétés physicochimiques leur confèrent des vitesses d'élution différentes et ils sont donc séparés en fonction du temps. Confronté à un mélange mixte, on privilégie souvent le choix d'une colonne peu polaire, les phases stationnaires peu polaires étant généralement plus robustes et thermiquement beaucoup plus stables que leurs homologues polaires.

En plus de la nature de la phase stationnaire, la colonne capillaire est caractérisée par trois paramètres géométriques : sa longueur (de 10 à 100 m), son diamètre interne (de 0,1 à 0,5 mm), l'épaisseur de sa phase stationnaire (de 0,1 à 5 μm) ; chacun exerce une influence déterminante sur la qualité de la séparation [80].

b-1) Types de colonnes capillaires :

Les colonnes tubulaires ouvertes, ou colonnes capillaires, se différencient entre elles par les caractéristiques de la phase stationnaire qui tapisse leur paroi interne, soit sous forme d'un film (WCOT) soit sous forme de fines particules poreuses adhérentes (SCOT ou PLOT). Les colonnes WCOT sont de simples capillaires recouverts d'une couche mince de la phase stationnaire. Dans les colonnes SCOT, la surface interne du capillaire est tapissée d'un film mince ($\approx 30\mu\text{m}$) d'un matériau support, tel que la terre de diatomées. Ce type de colonne contient plusieurs fois plus de phase stationnaire qu'une colonne WCOT et peut donc tolérer un plus grand volume d'échantillon. En général, l'efficacité d'une colonne SCOT est inférieure à celle d'une colonne WCOT, mais nettement supérieure à celle d'une colonne remplie [79].

IV.1.2.4) Le détecteur :

IV.1.2.4.1) Généralités :

Un détecteur est un instrument dans lequel passe le GV et qui répond par un signal électrique lorsque la composition de ce gaz change [81]. Certains détecteurs sont universels, c'est-à-dire qu'ils sont sensibles à pratiquement tous les composés élués, d'autres sont beaucoup plus sensibles à un type particulier de molécules [76].

La possibilité d'utiliser des détecteurs sensibles et sélectifs a contribué également à l'essor de la CPG [82,83]. Elle est en effet compatible à de nombreux détecteurs : le détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector, FID), le détecteur thermoionique (ThermoIonic Detector, TID) ou encore le détecteur à capture d'électrons (Electron Capture Detector, ECD) [83]. Le FID est considéré comme le détecteur le moins sélectif. L'ECD est particulièrement adapté à l'analyse des composés électronégatifs dont de nombreux pesticides halogénés [81,84]. Les niveaux de détection peuvent être jusqu'à cent fois plus faible que ceux obtenus avec un détecteur FID [81]. Le détecteur thermoionique est quant à lui employé pour les molécules composées d'atomes d'azote et de phosphores tel que les pesticides de la famille des triazines et des organophosphorés [81,84].

IV.1.2.4.2) Détecteur à ionisation de flamme (FID) :

Considéré comme pratiquement universel pour les composés organiques, c'est le détecteur par excellence de la CPG actuelle [76]. Le principe consiste à brûler les molécules dans une flamme d'hydrogène (en présence d'air) placée entre deux électrodes polarisées. La température de la flamme est suffisante pour brûler la plupart des composés organiques. Les ions formés sont alors collectés par une électrode. Le courant d'ions créé, proportionnel au nombre de molécules, est alors transmis après amplification [79].

IV.2 Spectroscopie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet d'analyser des composés gazeux, liquides ou solides. Des limites de détection inférieures au nanogramme, allant jusqu'au picogramme, sont souvent atteintes. La spectroscopie de masse permet de déterminer des structures moléculaires et les compositions isotopiques, en triant les éléments en fonction du rapport entre la masse de l'élément ionisé et sa charge électrique (m/z) [85].

IV.2.1 Principe :

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux à partir de l'échantillon [86]. Le faisceau moléculaire gazeux à analyser est ionisé par impact électronique (IE) ou ionisation chimique (IC), de manière à ce que la plupart des ions produits ne portent qu'une seule charge. Il peut y avoir ruptures de liaison chimique au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques, cette dissociation éventuelle se faisant selon des mécanismes déterminés. Un spectre donne l'intensité de ces impacts en fonction de la masse molaire des ions fragments ; l'ensemble de ces ions constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification d'une structure moléculaire [85].

IV.2.2 Fonctionnement et appareillage :

Un spectromètre de masse est composé de différents éléments : la source d'ionisation, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur.

IV.2.2.1- La source d'ions :

La source est la partie du spectromètre de masse où sont produits des ions gazeux à partir des molécules introduites. La nature de la source utilisée dépend de l'état physique de la substance à analyser. On peut ainsi utiliser une source d'ionisation-désorption lorsque l'analyte est un solide, une source d'ionisation-désolvatation lorsqu'il s'agit d'un liquide. En couplage avec un chromatographe en phase gazeuse, où les composés élués arrivent au spectromètre à l'état gazeux, les sources utilisées sont dites à "ionisation électronique" ou à "ionisation chimique"; Leur usage est réservé à l'analyse des composés gazeux ou facilement volatilisables (point d'ébullition n'excédant pas 400°C). La source est maintenue à une température élevée (généralement comprise entre 100 et 250°C) pour éviter la condensation des analytes [80].

IV.2.2.2- l'analyseur :

Réalise le tri des ions en fonction de leurs rapports masse/charge (m/z). Selon leur principe de fonctionnement, les analyseurs peuvent être divisés en plusieurs catégories: les analyseurs à déflexion magnétique, les analyseurs à résonance cyclotronique ionique, les filtres quadripolaires, les pièges à ions et les analyseurs à temps de vol [86].

IV.2.2.3- le détecteur :

Recueille tous les ions séparés par l'analyseur et produit un courant électrique proportionnel au nombre d'ions. Il est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique d'amplification et de mesure du signal [86].

IV.2.2.4- l'enregistreur :

Permet de traiter le signal et de convertir les informations en spectres de masse et/ou en chromatogrammes lors d'un couplage avec une technique chromatographique [87].

IV.3- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS :

Si la chromatographie permet, à elle seule, de séparer correctement les différents constituants d'un mélange, il est néanmoins délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine car les paramètres déduits de la rétention sélective des solutés, au travers de la colonne, sont souvent lourds à manier et, dans la plupart des cas, reliés de manière complexe et indirecte aux structures moléculaires organiques.

L'idée de coupler une autre méthode physique d'investigation, après séparation chromatographique, dans le but d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique s'est concrétisée dès 1960 dans la combinaison entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS) [88].

La combinaison des techniques de chromatographie en phase gazeuse (GC) et de spectroscopie de masse (MS) permet des analyses fines, grâce à la sensibilité de la détection spectroscopique alliée au pouvoir de séparation chromatographique. D'autre part, le couplage des deux méthodes est facilement réalisable compte tenu de la compatibilité des paramètres de travail. La fonction du GC, lorsqu'il est couplé à un spectromètre de masse, est de séparer les composés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne, pour faciliter le traitement des spectres de spectroscopie de masse. Les pressions de travail des deux appareils sont très différentes ; la pression à l'intérieur d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse est proche de la pression atmosphérique ($0,8 \cdot 10^5$ Pa) alors que la pression du spectromètre de masse est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa. Pour pallier à ce problème, on insère une interface entre le GC et le spectromètre de masse [89].

La plupart des utilisateurs de GC-MS utilisent des bases de données qui répertorient des dizaines de milliers de spectres de masse et qui permettent l'identification instantanée des molécules analysées (sous réserve, évidemment, que ces dernières aient été enregistrées dans

ces bases de données). Lorsque les molécules étudiées n'ont pas été préalablement répertoriées (nouveaux produits de synthèse, métabolites...), l'identification doit se faire par déduction, à partir des ions observés. Ceci est souvent fastidieux et nécessite impérativement une formation spécialisée en spectrométrie de masse [82].

IV.4- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :

IV.4.1- Généralités :

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. Les séduisantes possibilités de la méthode et en particulier sa rapidité, l'ont fait adapter au dosage d'un certain nombre d'éléments rencontrés dans les eaux [27].

IV.4.2- Principe

Un atome, initialement à l'état fondamental, peut passer dans un état excité à condition qu'on lui fournisse un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental. L'énergie fournie peut être d'origine thermique, cinétique (entraînant des collisions entre particules) ou lumineuse. S'il s'agit d'énergie non lumineuse, l'atome pourra se retrouver dans l'un ou l'autre état excité E1, E2, E3... suivant la quantité d'énergie qui aura été absorbée. La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell-Boltzman [90] :

$$(N_n / N_0) = (P_n / P_0) \exp (- E_n / kT)$$

Avec N_n : nombre d'atomes sur l'état excité n,

N_0 : nombre d'atomes sur l'état fondamental 0,

P_n et P_0 : poids statistiques de l'état excité et de l'état fondamental,

E_n : énergie de l'état n par rapport à l'état fondamental ou potentiel d'excitation,

k : constante de Boltzmann ($1,380\ 658\ 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température absolue en kelvins.

En spectrométrie d'absorption atomique (SAA) on utilise un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation :

$$A = k C$$

A = absorbance,

C = concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,

k = coefficient spécifique à chaque élément.

Cette relation permet la quantification de l'élément en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentrations connues.

L'absorbance est proportionnelle au nombre d'atomes présents à l'état fondamental sur le trajet optique. Pour doser l'élément par absorption atomique, il faut donc le faire passer sous forme d'atomes libres. C'est le rôle du générateur d'atomes (ou atomiseur) qui permet d'obtenir un gaz atomique à partir d'un échantillon nébulisé en un aérosol très fin (brouillard de particules). Plusieurs systèmes d'atomisation sont utilisés en absorption atomique et leurs performances respectives permettent à cette technique d'ouvrir son champ d'applications à de très nombreux éléments [27].

L'atomisation la plus connue repose sur l'utilisation d'une flamme : c'est la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (SAAF) [91]. Un brûleur alimenté par un mélange combustible/comburant produit une flamme dans laquelle les molécules vont se dissocier en atomes.

L'utilisation d'un four en graphite à la place d'une flamme correspond à la technique de spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (SAAE), encore appelée méthode sans flamme. Dans ce four un cycle de chauffage comportant une montée graduelle en température permet à 3 étapes de se dérouler successivement : le séchage de l'échantillon, sa décomposition par pyrolyse puis son atomisation. La température peut dépasser 3 000 °C avec une montée en température extrêmement rapide (1 000 °C par seconde), ce qui permet une atomisation en quelques secondes [27]. Les atomiseurs électrothermiques améliorent la sensibilité parce que la totalité de l'échantillon est atomisée en un temps court et parce que le temps moyen de séjour des atomes dans le trajet optique est d'au moins une seconde. Ce mode d'atomisation produit une plus forte densité d'atomes que la flamme, ce qui améliore la sensibilité du dosage de façon très significative [92].

IV.4.3- Matériel :

L'appareillage utilisé comprend généralement [86]:

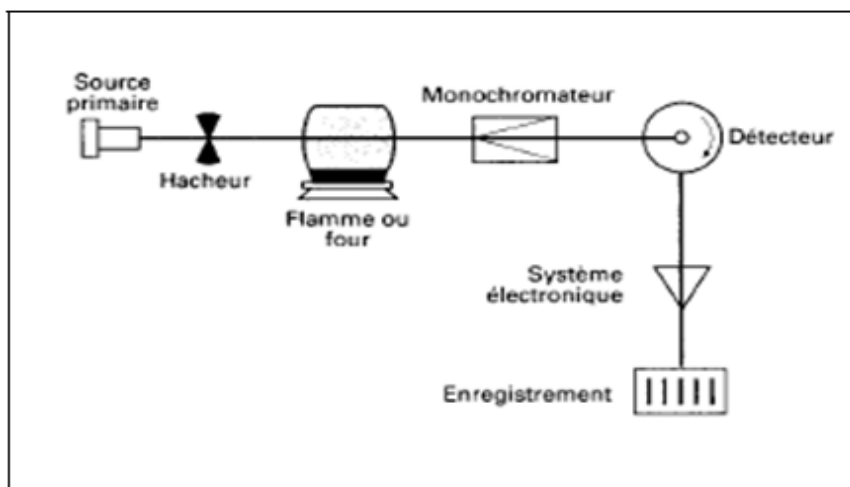


Figure 6 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique

IV.4.3.1- Un générateur de photons :

Destiné à fournir un flux de photons d'intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser. La source la plus utilisée est la lampe à cathode creuse dont le schéma est représenté sur la figure 7. C'est un cylindre creux dont l'axe de révolution correspond à l'axe optique de la lampe. L'intensité est de quelques milliampères. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse scellée dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est constituée de la forme métallique de l'analyte ou encore elle sert de support à une couche de ce métal [27, 76, 80].

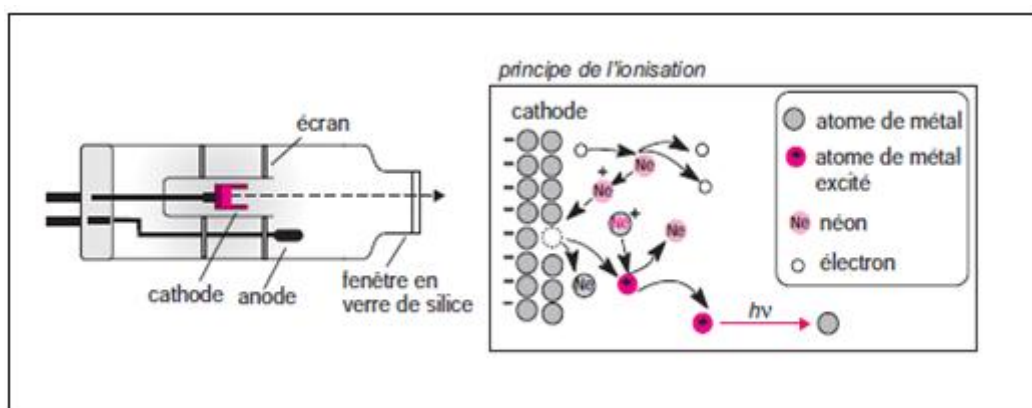


Figure 7 : Lampe à cathode creuse d'un modèle classique.

À droite, dans l'encadré, représentation imagée de l'excitation des atomes de la cathode sous l'impact des ions néon.

IV.4.3.2- Un générateur d'atomes :

Son rôle est de produire une population d'atomes à l'état fondamental. Il existe pour cela deux types d'atomiseur [93]:

- La flamme où, par suite d'un apport d'échantillon constamment renouvelé, l'atomisation est continue et le signal lu sensiblement constant dans le temps.
- Le four en graphite chauffé par effet joule où l'introduction de l'échantillon se fait sous forme d'un apport unique qui conduit à un signal variable en forme de pic [94].

La flamme est souvent produite par la combustion de l'acétylène dans l'air [95]. La solution de l'échantillon est aspirée par un nébuliseur et vaporisée sous forme d'aérosol dans une chambre de prémélange où elle est mélangée aux gaz combustible et oxydant. Ce mélange est transporté dans la tête du brûleur où se produit l'atomisation de l'échantillon [94].

Dans le cas de l'atomisation électrothermique, Le dispositif précédent avec flamme et nébuliseur est remplacé par un *four graphite* composé d'un tube en carbone graphite comportant une petite nacelle destinée à recevoir une quantité d'échantillon connue avec précision. Ce tube, dont l'axe central se superpose à l'axe optique du spectrophotomètre, fait office de résistance électrique. Il est susceptible d'atteindre, par effet Joule, plus de 3 000 K. Le cycle de chauffage comporte généralement plusieurs étapes. Pour éviter toute perte par projections, on fait croître graduellement la température, pour sécher puis décomposer et enfin atomiser l'échantillon. Dans cette dernière étape, la montée en température peut atteindre 2 000 °C/s grâce à quoi l'échantillon est porté en 3 ou 4 secondes à l'état de gaz atomique [76].

IV.4.3.3- Un monochromateur simple :

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique : c'est un spectre de raies contenant les raies de l'élément à doser, les raies du gaz de remplissage, ainsi que les raies d'éventuelles impuretés. Les raies de l'analyte vont être en partie absorbées dans l'atomiseur, dans des proportions variables, mais, parmi celles-ci, une seule est intéressante, celle de la transition la plus probable. Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille [90].

IV.4.3.4 -Un récepteur :

Constitué par un photomultiplicateur, associé à un amplificateur linéaire ou logarithmique, permet la mesure du signal émis (intensité lumineuse transmise). Dans les appareils de précision, on utilise de plus en plus un faisceau lumineux modulé mécaniquement ou électriquement et un amplificateur accordé sur cette modulation ; de ce fait les radiations non modulées émises par les atomes excités dans la flamme ne perturbent pas la mesure [27].

V) Mise au point bibliographique sur la préparation de l'échantillon pour l'analyse des micropolluants organiques dissous dans l'eau :

Bien que les techniques de séparation et de détection soient de plus en plus performantes, l'analyse d'échantillons environnementaux nécessite généralement une étape de prétraitement. Celle-ci peut avoir différents objectifs comme la préconcentration des polluants en trop faibles teneurs pour être détectés directement, ou encore la purification de l'échantillon lorsque la matrice est trop complexe ou présente des interférents. Les méthodes utilisées mettent en jeu des principes très différents selon les propriétés physico-chimiques des composés à extraire et la matrice de l'échantillon (eau, air, sols...) [96].

(Deok-Hee et al) [97] ont analysé les trihalométhanes dans l'eau potable en utilisant la technique headspace-SPME couplée à la chromatographie en phase gazeuse. Dans cette étude des fibres 85 mm carboxen/polydiméthylsiloxane ont été utilisés. Les résultats montrent que les concentrations en trihalométhane et en chloroforme sont dans la norme de qualité d'eau potable coréenne (100 et 80 mg/l respectivement).

(Wolska et al) [98], ont étudié la préparation de l'échantillon pour l'analyse des pesticides organochlorés et les pesticides contenant l'azote et le phosphore dans les eaux superficielles par chromatographie en phase gazeuse. Les études ont été effectuées sur des échantillons d'eau de surface (de la Vistule, région de kiezmark, nord de la Pologne) enrichis avec des pesticides. La procédure, spécialement conçu pour l'analyse des composés semi-volatils dans l'eau contenant des matières en suspension (MES), utilise un récipient de filtration directement couplé à une cartouche SPE afin de minimiser la manipulation des échantillons et les pertes d'analytes. Les cartouches SPE ont été lavées avec 2ml de dichlorométhane, suivi de l'activation avec du méthanol (2*3 ml) et l'eau (3ml). Les récipients de filtration ont été placés sur les cartouches conditionnées, et 0.5L d'échantillon d'eau enrichis avec les 6 pesticides a été percolé. Les analytes piégés par la cartouche et les matières en suspension se trouvant dans le filtre ont été élués séparément avec le dichlorométhane, ce qui a permis la détermination de la distribution des analytes entre les deux. Les extraits ont été évaporés sous azote jusqu'à 0.3 ml et puis analysés séparément par GC-NDP et GC-ECD. Pour les pesticides organochlorés, entre 3 et 60% de la quantité initiale a été trouvée sur le filtre, tandis que les recouvrements dans le filtrat variaient de 30 à 98%. Le recouvrement total de pesticides organochlorés dans les échantillons d'eau de surface enrichis avec des pesticides en

utilisant la méthode décrite étaient élevés, allant de 90 à 101%. Les recouvrements des pesticides contenant l'azote et le phosphore récupérés à partir du filtre ont été inférieurs à 2%, tandis que ceux du filtrat ont variés de 69 à 92%. Les recouvrements totaux des pesticides contenant l'azote et le phosphore à partir d'échantillons d'eau de surface ont été élevés, allant de 71 à 92%.

L'extraction en phase solide (SPE) en utilisant des nanotubes de carbone multi parois comme adsorbant couplé avec la chromatographie en phase gazeuse et la détection par spectrométrie de masse est une méthode qui a été développée par (Jiping et al) [99] pour la détermination de 16 HAP dans les échantillons d'eau de l'environnement. Plusieurs paramètres, tels que les adsorbants, les solvants d'élution, les volumes de solvant et de l'échantillon ont été optimisés pour obtenir un bon recouvrement et une efficacité d'extraction. Trois échantillons ont été prélevés : l'eau de robinet à partir du laboratoire, l'eau de rivière à partir de la rivière Baisha Qingdao et l'eau de mer à partir de Qingdao. La cartouche SPE avec adsorbant MWCNT a été préparée à partir de la cartouche commerciale C18 LC (250mg*2ml⁻¹). Avant la percolation de l'échantillon, la cartouche a été conditionnée avec 10ml d'hexane, puis 10ml de méthanol et ensuite 10 ml d'eau ultra pure. Un volume d'échantillon de 500ml a été percolé à une vitesse d'écoulement 5ml/min. Ensuite, la cartouche a été maintenue sous vide pendant 30 min pour éliminer l'eau résiduelle. Les analytes retenus sur la cartouche ont été élués avec 15 ml d'hexane à un débit de 1 ml/min. les extraits sont collectés dans des tubes à essai et concentrés à sec sous flux d'azote à température ambiante et puis redissous avec 1 ml d'hexane. Les extraits résultant ont été ensuite analysés par GC-MS. L'adsorbant de type 150 mg MWCNT présente une bonne extraction des 16 HAP en raison de sa grande surface spécifique et sa forte capacité d'adsorption par rapport à la colonne commerciale C18 (250 mg/2ml).

Les courbes d'étalonnage des 16 HAP extraits ont été linéaires dans la gamme de 20-5000 ng/l avec des coefficients de corrélation (R^2) entre 0.9848 et 0.9991. La méthode a atteint aussi une bonne précision. Les limites de détection de la méthode ont été déterminées de 2 à 8,5 ng/l. La méthode optimisée a été appliquée avec succès à la détermination des 16 HAP des échantillons d'eau de l'environnement.

Une autre méthode proposée par (Vermeulen et al) [100] est basée sur la détermination des composés phénoliques par le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation par l'anhydride acétique et l'extraction liquide-liquide

des esters correspondant. La principale caractéristique de la méthode est l'injection d'un grand volume. L'injecteur utilisé est de type programmable temperature vaporizer (PTV). La performance de la méthode, exprimée en termes de répétabilité, reproductibilité, linéarité et exactitude, s'est avérée excellente.

(Yongtao et al) [101] ont développé une méthode analytique entièrement automatisée pour l'analyse in situ des composés organiques semi-volatils dans l'eau. La technique utilisée est la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectromètre de masse et l'utilisation de grand volume d'injection couplée à une technique entièrement automatisé d'extraction en phase solide à micro échelle. Les échantillons d'eau ont été extraits en utilisant une plaque de 96 puits d'extraction en phase solide.

Les applications à l'eau du robinet chlorée, à l'eau de puits, et à l'eau de rivière ont été validées. Les résultats obtenus étaient semblables à ceux résultant des échantillons d'eau enrichis de réactif pour tous les analytes excepté la metribuzine, le bromacil, l'aldrine, et le méthoxychlore. Les effets de matrice ont été observés pour ces analytes. En général, cette méthode d'analyse a été entièrement automatisée, robuste, fiable, et facile à utiliser, et a été capable de fournir des données en temps réel au traitement de l'eau et des systèmes de distribution ainsi que la réservation de l'eau et les systèmes de protection. En outre, la méthode pourrait réduire les coûts d'analyse liés à la collecte, au transport, au stockage, et à la préparation de l'échantillon.

Une méthodologie simple et rapide a été développée par (Regueiro et al) [102] pour l'analyse des chlorotoluènes dans les échantillons d'eau en utilisant la microextraction en phase solide (SPME) couplée à la chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse en tandem (GC-MS-MS).

Une stratégie multifactorielle a été employée pour étudier l'influence sur le rendement d'extraction de facteurs tels que le revêtement de la fibre, le mode d'extraction, la température, et l'addition du chlorure de sodium. Des échantillons d'eaux usées ont été recueillis d'une usine d'épuration urbaine en Galice (NW Espagne) et des échantillons d'eau de rivière ont été prélevés de différentes rivières en Galice. Les sites d'échantillonnage ont été proches de zones urbaines et industrielles.

Le temps d'extraction a été également étudié, montrant que la plupart de chlorotoluènes ont atteint l'équilibre où étaient proches de lui. En conclusion, l'applicabilité de la méthode proposée a été démontrée pour des échantillons réels y compris pour les eaux de rivière et les

eaux usées. Comme aucun des effets de matrice n'ont été observés, la quantification peut être facilement réalisée par étalonnage externe avec des normes de l'eau d'ultra pure.

Une méthode simple, rapide et efficace : la microextraction liquide-liquide dispersive par liquide ionique (IL-DLLME), a été développée par (Pena et al) [103] pour la première fois pour la détermination de 18 hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) dans des échantillons d'eau. L'affinité chimique entre le liquide ionique (hexafluorophosphate 1-octyl-3-méthylimidazolium) et les analytes permet l'extraction des HAP de la matrice permettant aussi leur préconcentration. Ainsi, cette technique combine l'extraction et la concentration des analytes en une étape et évite l'utilisation de solvants chlorés toxiques. Les facteurs affectant l'efficacité d'extraction, tels que le type et le volume de liquide ionique, type et volume de solvant disperseur, temps d'extraction, étape de dispersion, temps de centrifugation et force ionique, ont été optimisés. L'analyse des extraits a été réalisée par chromatographie liquide haute performance couplée à une détection par fluorescence. La méthode optimisée a montré un bon niveau de précision avec des valeurs relatives d'écart type entre 1.2% et 5.7%. Les rendements d'extraction pour les différents composés obtenus par IL-DLLME variaient de 90.3% à 103.8%. Cette méthode a été appliquée avec succès à l'analyse des HAP dans neuf échantillons d'eau différents (l'eau de robinet, en bouteille, fontaine, puits, deux rivières contaminées, les eaux pluviales, les eaux usées traitées et brutes). L'efficacité de cette méthode d'extraction a été comparée à celle réalisée par l'extraction liquide-liquide pour trois échantillons différents (eau de puits, les eaux pluviales et les eaux usées brutes). Evidemment, le protocole d'addition d'étalons a été utilisé comme technique de quantification aux échantillons qui ont montré des effets de matrice (les eaux de rivières, les eaux usées traitées et les eaux usées brutes), tandis que l'étalonnage externe a été utilisé pour les échantillons d'eaux restantes.

Dans un travail réalisé par (Concha-Gra et al) [104], une méthode d'injection de grand volume avec injecteur on-column a été optimisée pour l'analyse de 21 pesticides organochlorés, y compris les isomères du HCH, des dérivés de DDT et les dérivés de cyclodiène. Dans ce mode d'injection, l'extrait organique est directement injecté dans la pré-colonne, où le solvant est partiellement vaporisé par l'effet de la pression et de la température. Les vapeurs de solvant sont éliminées. La partie revêtue de la pré colonne maintient les analytes quand le solvant est éliminé, puis la valve est fermée afin d'éviter l'élimination des analytes volatils. Le solvant choisi pour effectuer cette étude était l'acétate d'éthyle et le volume d'injection était de 100 µl. Les caractéristiques analytiques exprimées en termes de

précision, linéarité et limite de détection ont été déterminées et comparées avec ceux obtenues par injection en mode splitless. Enfin la méthode développée a été appliquée avec succès à l'analyse d'ultratraces de pesticides dans les eaux naturelles. Dans ce but, une microextraction liquide-liquide a été proposée pour extraire 10ml d'échantillon d'eau avec 2ml d'acétate d'éthyle. Des recouvrements entre 69 et 107% ont été obtenus avec une bonne précision pour les pesticides étudiés sauf pour p,p'-DDD. Trois échantillons ont été analysés par la méthode MLE et par la méthode d'extraction en phase solide SPE qui a été effectuée en passant 100ml d'échantillon sur une cartouche C18. Ensuite, les pesticides ont été élués avec 10ml d'acétate d'éthyle suivi de 3ml d'hexane. L'extrait a été évaporé par un évaporateur rotatif puis injecté dans PTV-GC-MS. Une bonne concordance a été obtenue.

Le couplage de la chromatographie ionique (IC) avec la spectrométrie de masse électrospray (ES-MS) ouvre de nouvelles voies pour la détermination des micropolluants organiques polaires dans des échantillons d'eau. L'utilité de cette méthode a été prouvée sur plusieurs micropolluants polaires tels que l'herbicide glyphosate et ses métabolites (l'acide aminométhylphosphonique, l'éthylènediamine tetracétate et l'acide diacétonketogulonique).

La présente étude réalisée par (Karl-Heinz et al) [105] a montré que l'IC-ES-MS est une méthode simple, sensible et rapide pour la détermination de ces traces organiques polaires dans les échantillons d'eau après la séparation sur une colonne échangeuse d'anions sans dérivation. L'analyse du glyphosate, l'AMPA, DAG, et EDTA dans les eaux souterraines et de surface a été réalisée par IC-ES-MS sans préparation d'échantillon supplémentaire à un niveau de concentration de 1 µl.

(Kan-Jung et al) [106] ont utilisé une technique de dérivation et d'extraction en une étape pour la détermination des amines primaires dans l'eau de rivière par la microextraction en phase liquide (LPME). Dans cette étude, les amines primaires sont dérivatisées, avec le pentafluorobenzaldéhyde en solution aqueuse et extraites par la fibre creuse protégée, simultanément. Une bonne répétabilité et une linéarité allant de 1-500 ng/ml ont été obtenues. Une comparaison de sensibilité et de précision entre l'extraction LPME et SDME ont été également faites. Les échantillons d'eau ont été prélevés de la rivière Kezihu (ville de Hsindchu, Taiwan). L'enrichissement réalisé par la technique HF-LPME était beaucoup plus élevé que celui trouvé avec SDME. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons d'eau enrichis avec des mélanges d'amines. Les échantillons d'eau réels ont été filtrés avec du papier filtre avant l'analyse et le pH a été ajusté à 10.5. Les échantillons aqueux ont été

dérivatisés avec PFBAY et extraits au moyen d'HF-LPME. Aucune amine primaire n'a été détectée avec la confirmation des spectres de masse dans ces échantillons d'eau.

(Bisceglia et al) [107] a décrit une méthode en utilisant la technique GC-MS pour la détermination simultanée de 13 produits pharmaceutiques (acetaminophène, albuterol, allopurinol, amitriptyline, brompheniramine, carbamazepine, carisoprodol, ciclopirox, diazepam, fenofibrate, métoprolol, primidone, et terbinafine) et 5 contaminants (caféine, diethyltoluamide, sulfonamide de n-butylbenzene, n-nonylphenol, et le n-octylphenol) présents dans une eau usées) par l'extraction en phase solide (SPE) et la dérivatisation avec BSTFA.

La méthode a été appliquée à l'analyse des échantillons d'eaux usées brutes et traités provenant d'une usine de traitement des eaux usées située dans l'Atlantique aux Etats-Unis. 18 analytes ont été détectés dans les eaux usées brutes, et 14 ont été détectés dans les eaux usées traitées.

Matériel et méthodes

Cette partie représente la partie expérimentale avec une description de la zone d'étude, les campagnes de prélèvement, la stratégie employée pour le choix des sites d'échantillonnage et les procédures de prélèvement. Les caractéristiques des appareillages ainsi que les protocoles expérimentaux globaux avec toutes les techniques employées dans ce travail sont également détaillés.

1) Présentation de la zone d'étude :

I-1) Situation géographique :

Le bassin versant de l'oued Djendjen est situé au Nord – Est de la wilaya de Jijel, il appartient au grand bassin versant côtiers Constantinois Ouest. Il couvre une superficie égale à 530 km² et se trouve presque totalement inclus dans le territoire administratif de la wilaya de Jijel. Il est limité : au Nord, par la mer méditerranée ; au Sud-Est par le grand bassin versant du Kébir-Rhumel ; au Sud-Ouest par le bassin versant de La Soummam ; à l'Est par le bassin versant de Guebli et au Nord-Ouest par le bassin versant des côtiers Algérois. Selon le découpage hydrographique de l'ANRH (Agence Nationale des Ressources Hydrauliques), l'oued Djendjen appartient au bassin versant « côtiers Constantinois » du Nord Est algérien [108].

I-2) Généralités sur oued Djendjen :

La longueur de l'oued principal est de 29.2 km. Il a d'abord une direction Ouest Est, jusqu'à la station hydrométrique de Missa (Tabelout), puis s'oriente Sud – Nord, jusqu'à la mer. Le réseau hydrographique est dense, traduisant un drainage élevé.

Avant de s'ouvrir sur les plaines littorales, l'oued Djendjen est très encaissé à l'amont, empruntant des ravins qui entaillent les reliefs de Texanna et Thar Oussaf. Parmi ses affluents principaux, citons : les oueds Agoug, Reha et Zatout.

L'oued Djendjen prend naissance dans le djebel Babor. La présence à l'amont de seuils rocheux particulièrement résistants à l'érosion, accroît la force du ruissellement et induit des débits de crues instantanées, élevés. La pente de l'oued Djendjen s'adoucit et s'estompe d'avantage en pénétrant dans la plaine avale où, elle devient plus faible. Ceci va impliquer, à ce niveau, un ralentissement de la vitesse d'écoulement qui aura une incidence sur les relations des eaux superficielles avec la nappe [108].

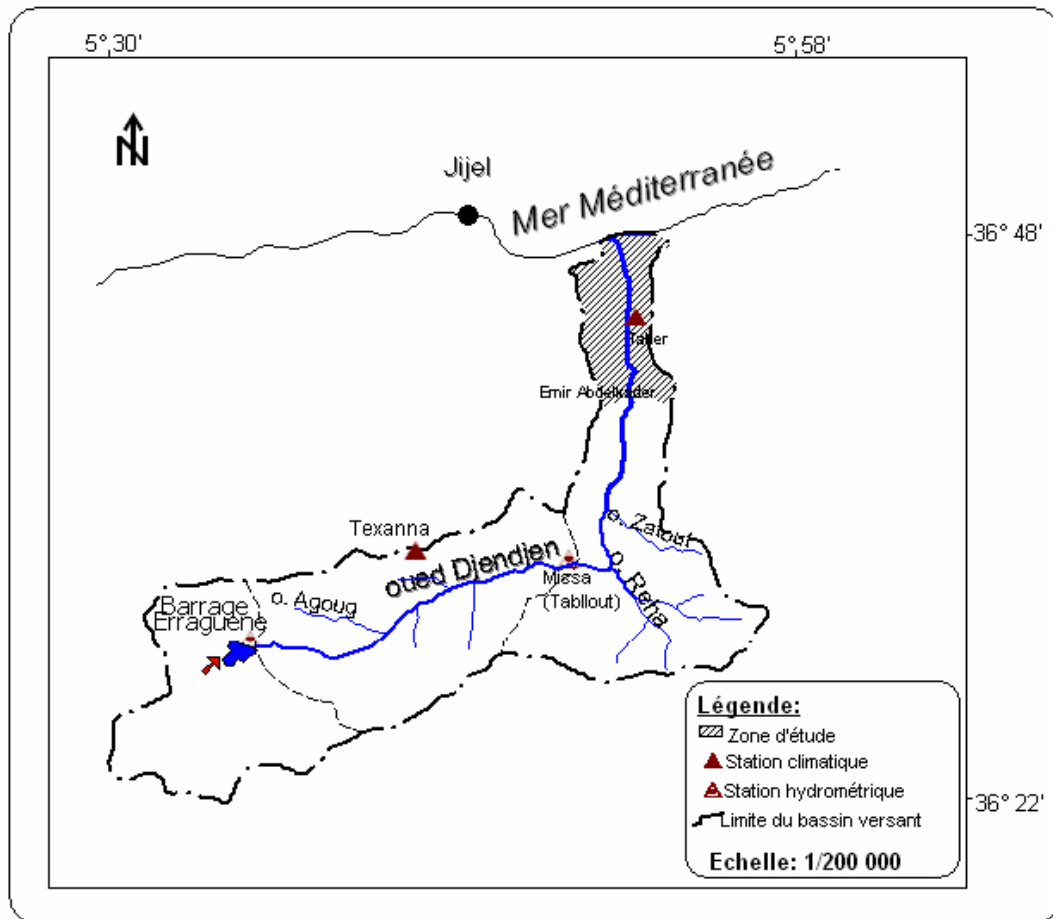


Figure 8 : Carte du bassin versant de l'oued Djendjen

II) Prélèvement de l'eau :

Le prélèvement de l'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté ; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension etc.) [27].

II-1) Choix des sites de prélèvement :

Dans le cadre du suivi de l'état de contamination des eaux d'oued Djendjen, les points de prélèvement ont été choisis en fonction des sources de pollution possibles (Figures 9,10, 11)

➤ Site 01 :

Ce site (figure 9) est situé loin de tout rejets (ménagers, eaux usées, ..). Toutefois, une contamination par les eaux de ruissellement charriant des déchets domestiques et agricoles ne peut être écartée.



Figure 9: Photo du site (01)

➤ **Site 02 :**

Ce site (figure 10) est localisé à environ 10 km du site (01). Il reçoit les eaux usées provenant des habitations proches, des déchets ménagers et des rejets industriels de la zone d'ouled Saleh. Il est caractérisé aussi par une importante activité agricole.



Figure 10: Photo du site (02)

➤ **Site 03 :**

Le site 03 (figure 11) est le port de pêche de la ville de Jijel Boudis. Nous avons choisi ce site pour contrôler une éventuelle pollution, par un phénomène de diffusion, provoquée par le déversement des eaux de l'oued Djendjen. Notant que le port de pêche de Jijel Boudis est situé à 10 km du lieu de déversement des eaux de l'oued Djendjen.



Figure 11: Photos du site (03) port de pêche Boudis

II-2) Campagnes de prélèvement :

Les prélèvements de nos échantillons ont été effectués durant la période allant d'avril 2010 à décembre 2010. Six campagnes ont été effectuées (21-04-2010, 13-06-2010, 15-07-2010, 24-09-2010, 25-11-2010, 26-12-2010)

II-3) Méthodes de prélèvement:

Il existe deux méthodes de prélèvement d'eau :

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

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

- soit en plongeant directement la main et le récipient de prélèvement dans l'eau (méthode à préférer).
- soit en utilisant un support permettant d'échantillonner à distance. On peut employer une perche (qui peut être télescopique), un portebouteille, un échantillonneur multiple, un seau ou un bidon lesté [109].

II-4) Flaconnage de prélèvement :

Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. S'il s'agit de doser des éléments organiques, le traitement par détergent approprié pour laboratoire suivi des rinçages habituels est à pratiquer. Au moment du prélèvement, pour l'analyse chimique, les flacons seront de nouveau rincés 3 fois avec de l'eau à analyser, puis remplis jusqu'au bord. Le bouchon sera placé de telle façon qu'il n'y ait aucune bulle d'air et qu'il ne soit pas éjecté au cours du transport. Pour le dosage des éléments traces métalliques, les flacons sont rincés à l'acide nitrique 10 %, puis rincés à l'eau distillée [27].

II-5) Prélèvement manuel sur le terrain :

Les flacons utilisés pour le prélèvement de nos échantillons sont en verre fumé de 2,5L. Chaque flaconnettoyé comme précisé ci-dessus a été débouché lors de l'échantillonnage et plongé à une profondeur de 50 cm environ. Le prélèvement est effectué en immersion complète, en limitant la présence d'air afin de limiter au maximum les contaminations d'une part et l'évolution des échantillons d'autre part.

II-6) Filtration et conditionnement des échantillons :

1-La filtration :

Après leur prélèvements, les échantillons sont directement filtrés à l'aide d'un entonnoir et du papier filtre afin d'éliminer toute fraction non dissoute et notamment les matières en suspension. Les eaux ainsi filtrées sont conservées à l'obscurité à 4°C.

III) Caractérisation physico-chimique :

III-1) Mesures *in situ* :

La température et le pH ont été mesurés *in situ* (sur site). En effet, ces paramètres sont très sensibles aux conditions du milieu et susceptible de varier dans des proportions importantes s'ils ne sont pas mesurés *in situ*.

III-1-1) La température de l'eau :

La température de l'eau a été mesurée sur terrain en utilisant un thermomètre.

III-1-2) Le pH :

Le pH de l'échantillon est mesuré approximativement à l'aide d'un papier indicateur puis avec un pH mètre de type : inolab, les résultats sont exprimés en unité de pH.

III-2) Analyse au laboratoire :

III-2-1) Demande biochimique en oxygène (DBO) :

La DBO5 a été mesuré en se référant de la méthode décrite par [23].

III-1-2-1) Technique respirométrique :

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, de type *IS6*, est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20°C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO5, la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. On procède enfin à la correction de la mesure par un facteur correctif qui dépend de la quantité d'échantillon prélevée et de la gamme de mesure souhaitée.

L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

III-2-2) Demande chimique en oxygène :

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.

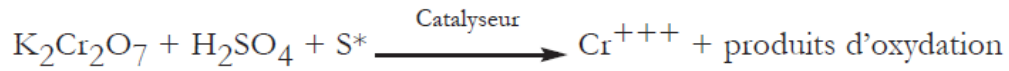
III-2-2-1) Principe de dosage :

Les mesures de DCO sont effectuées par la méthode des tests en tubes à essai avec réactif, selon le guide de procédure du fournisseur, WTW.

Dans des conditions opératoires bien définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par le dichromate de potassium en milieu acide et en présence de catalyseurs. Un agent masquant permet d'éviter l'interférence éventuelle des chlorures. L'excès de dichromate introduit est dosé par un réducteur, le sulfate ferreux, on peut ainsi remonter à la quantité de dichromate consommé par les matières oxydables. Un indicateur approprié permet de détecter la fin du dosage.

Les réactions peuvent être schématisées comme suit :

- Oxydation des substances (s*) présentes dans l'eau :



- Intervention d'un agent masquant :

Pour éviter l'oxydation des ions chlorures en chlore, on utilise le sulfate de mercure (II) qui complexe les ions Cl⁻ :



- Réaction de dosage :



III-2-2-2-) Réactifs utilisés :

- Eau distillée.
- Acide sulfurique concentré 96 % (d=1,835).
- Sulfate d'argent (9.90 g.L-1) en solution dans H₂SO₄ (catalyseur).
- Sel de Mohr (0,125N à vérifier sur place).
- Sulfate mercurique en cristaux.
- Solution standard de dichromate 0.25N.
- Solution d'indicateur ferroïne.
-

III-2-2-3) Détermination du titre exact du sel de Mohr :

Il est nécessaire, avant d'effectuer la détermination de la DCO proprement dite, de vérifier le titre de la solution ferreuse puisqu'il change avec le temps. Dans le calcul du DCO, il faut tenir compte de cette modification.

Dans un erlenmeyer de 250 ml, introduire 10 ml de solution de K₂Cr₂O₇ 0,25 N et 100 mL d'eau distillée. Ajouter lentement 30 ml de H₂SO₄ concentré. Refroidir et ajouter 3 gouttes de ferroïne. Titrer par le sel de Mohr contenu dans la burette. Observer les changements de la coloration. Le point équivalent correspond au virage du bleu-vert au rouge-brun. Noter le volume de sel de Mohr de burette et en déduire le titre de la solution.

III-2-2-4) Mode opératoire :

Dans des éprouvettes de digestion propres, introduire 0,4 g de sulfate mercurique, puis 20 mL d'échantillon, 10 mL de la solution de bichromate et (lentement) 30 mL du mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'argent. Agiter pour bien homogénéiser et ajouter une ou deux pierres ponce avant de mettre à chauffer. On installe les réfrigérants à air avec les cloches antigiclées. Il y a six positions simultanées. On préparera en même temps un blanc d'eau distillée. Pour l'échantillon de l'eau de mer la concentration des chlorures est plus élevée, on procède donc à une dilution.

Après un temps de chauffage de 120 min à 150°C signalé acoustiquement, enlever les éprouvettes et laisser refroidir (dans un porte-éprouvettes métallique approprié).

III-2-2-5) Dosage :

Transvaser le contenu de chaque éprouvette en matras à goulot large, rincer avec de l'eau distillée trois ou quatre fois. Ajouter cinq ou six gouttes d'indicateur ferroïne. Après le refroidissement, titrer avec une solution standard de sulfate de fer ferreux et ammonium jusqu'au moment où la couleur de la solution change de vert bleu à orangé.

III-2-2-6) Expression des résultats :

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

$$\text{DCO} = 800(V_0 - V_1) T/V.$$

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

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

T : titre de solution de sel de Mohr

V : volume de la prise d'essai

III-2-3) Préparation de l'eau pour le dosage des métaux lourds :

Le dosage des métaux lourds a été effectué par la méthode décrite par [23].

Une fois au laboratoire, les échantillons de l'eau sont acidifiés à $\text{pH} < 2$ avec l'acide nitrique puis filtrés à l'aide des membranes de filtration ayant une porosité de $0.45\mu\text{m}$, puis stockés dans un réfrigérateur à 4°C jusqu'au dosage.

Le dosage est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme air acétylène de type SHIMADZU AA-6200 Atomic Absorption Flamme Emission Spectrophotomètre.

Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir des solutions mères (100 ppm) de Type MERCK spécifiques aux éléments étudiés.

III-2-4) Analyse des micropolluants organiques :

III-2-4-1) Extraction liquide-liquide LLE :

-Mode opératoire :

Dans une ampoule à décanter, on met 500 ml d'échantillon filtré en présence de 20 ml de solvant d'extraction et de 50 µl d'étalon interne.

Nous avons utilisé le chloroforme et l'hexane pour comparer le pouvoir extractant des deux solvants.

On agite bien le contenu de l'ampoule en laissant échapper les gaz, et on laisse le mélange décanter pendant 10 min, on note la formation de deux phases. Une phase aqueuse et une autre organique. La phase organique est récupérée dans un bécher. On refait la même opération avec 20ml pour chaque solvant, afin d'extraire le maximum de la phase organique. Les 2 extraits sont ensuite réunis. Une fois toute la phase organique récupérée, on ajoute une pincée de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4), préalablement mis dans l'étuve à 120°C pour éliminer toute trace d'eau. On concentre l'extrait séché sous un courant d'azote (100ml/min) dans un bain marri à 40-50 ° C. On arrête la concentration à 500 µl.

1 µl de l'extrait obtenu a été injecté dans les conditions chromatographiques suivantes :

- CPG HEWLETT PACKARD (Figure 12).
- Colonne capillaire HP 1 en silice fondue de 30 m de longueur et de 0.32 mm de diamètre et d'épaisseur du film 0.25µm avec comme phase stationnaire le polydiméthylsiloxane.
- Injecteur Split/ Splitless utilisé en mode Split avec une division de 1/60 et à une température de 250 °C.
- Détecteur FID.
- Four à température programmée 80°C à 250 °C à raison de 8°C /min.
- Intégrateur modèle HP3395.
- Gaz vecteur : Azote anhydre avec un débit de 1.40 µl /min.



Figure 12 : Chromatographe en phase gazeuse.

III-2-4-2) Extraction en phase solide (SPE) :

Cette technique est une alternative à l'extraction liquide-liquide, avec plusieurs avantages ; rapidité, sélectivité et une faible consommation du solvant. Nous avons effectué la SPE uniquement pour les eaux des sites 2 et 3 prélevés durant la 4^{ème} campagne. Ces deux échantillons présentent un fort taux de pollution.

III-2-4-2-1) Matériels utilisés pour la SPE :

- Appareil SPE VAC ELUT SPS 24 (Figure 13).
- Pompe model : VWR international GM6H PM 2040.
- Une cartouche VARIAN MEGA BOND ELUT C18.
- Une cartouche Hyper Sep C18.



Figure 13 : Matériel utilisé pour SPE.

III-2-4-2-2) Procédure :

Le conditionnement des cartouches se fait par trois éluions, successivement 5 ml de chloroforme, 5 ml de méthanol, puis 5ml d'eau distillée. Suite à ce conditionnement, un volume de 200 ml d'eau, auquel on ajoute 50 µl d'étalon interne est percolé sur les cartouches Oasis HLB par aspiration sur cuve VACelut®, à un débit compris entre 12 et 18 ml par min. Lors du conditionnement et la percolation de l'échantillon, les cartouches doivent être remplies en continu par le solvant ou l'échantillon. L'eau retenue par la cartouche lors du passage de l'échantillon est séchée par de l'azote pendant quelques minutes. L'éluion est effectuée par un solvant de force éluante suffisante pour désorber ou décrocher les composés de la cartouche. Le solvant utilisé est le méthanol. Le percolât obtenu est ensuite évaporé à sec sous flux d'azote jusqu'à un volume de 500 µl. 1 µl de cet extrait est ensuite injecté en CPG-FID dans les conditions chromatographiques citées précédemment.

III-2-4-3) Identification des micropolluants organiques :

III-2-4-3-1) Identification par GC-MS :

Les extraits préparés ont été injectés en GC-MS afin de déterminer la nature des micropolluants organiques dissous dans l'eau.

Nous avons utilisé un chromatographe QP 2010 de Shimadzu, équipé d'une colonne capillaire SE30 (longueur : 25 m ; 0.25 mm diamètre interne ; 0.25 µm épaisseur du film). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium N55 dont le débit a été fixé à 0.75 ml/min. l'injection se fait en mode split. Un volume de 1 µl de l'extrait est injecté manuellement à l'aide d'une microsiringue. L'énergie d'ionisation en impact électronique est de 70 ev et la température de l'injecteur est maintenue à 250°C. Le programme de température que nous avons choisi est le suivant :

Température initiale 80 °C

Programme 8°C/min

Température finale 250°C

III-2-4-3-2) Identification par méthode de comparaison :

Le principe de cette méthode c'est de comparer le chromatogramme de l'échantillon à celui d'un mélange type. Nous avons injecté dans les conditions opératoires déjà décrites le mélange des alcanes étalons (C11-C17).

III-2-4-4) Quantification des micropolluants organiques :

III-2-4-4-1) Etalonnage interne :

a) Principe :

La technique d'étalonnage interne consiste à ajouter en quantité connue, en début de protocole d'extraction des composés non présents dans l'échantillon mais de structures proches de celles des analytes. Cette technique a pour but de quantifier les composés d'intérêts par rapport à la quantité d'étalons internes ajoutée, en s'affranchissant ainsi des pertes potentielles dues aux différentes étapes du protocole. Cette méthode de calcul peut être résumée par la formule suivante qui relie la quantité injectée d'un composé à l'aire de son pic chromatographique (Equation 1). Il est nécessaire de définir pour chaque composé *i* un facteur de réponse *ki*. Ce facteur peut être déterminé par rapport à un étalon interne *e* (pour lequel $A_e = k_e \times M_e$), ce qui conduit à l'équation 2. Le facteur *Ki* est déterminé par l'utilisation d'une solution de référence, un mélange d'étalons, dans lesquels les concentrations respectives en analytes (*i*) et en étalons (*e*) sont connues. On obtient l'équation 3. Ensuite, pour chaque échantillon, on calcule alors *Mi*, la quantité d'analyte dans un échantillon inconnu par l'équation 4. L'ensemble des équations utilisées pour ces calculs est présenté dans la Figure 14. Le coefficient de réponse est une valeur spécifique pour chaque appareil.

Equation 1	$A_i = k_i \times M_i$	et :	$A_e = k_e \times M_e$
<p><i>A_i</i>, aire du pic chromatographique du composé <i>i</i> et <i>A_e</i>, pour l'étalon <i>e</i> <i>M_i</i>, quantité du composé <i>i</i> et <i>M_e</i>, pour l'étalon <i>e</i> <i>k_i</i>, facteur de réponse du composé <i>i</i> <i>k_e</i>, facteur de réponse de l'étalon <i>e</i></p>			
Equation 2	$\frac{A_i}{A_e} = K_i \times \frac{M_i}{M_e}$	où	$K_i = \frac{k_i}{k_e}$
Equation 3	$K_i = \frac{M_e A_i}{M_i A_e}$		
Equation 4	$M_i = \frac{A_i \times M_e}{K_i \times A_e}$		
Où <i>M_e</i> est la quantité d'étalon ajoutée à l'échantillon			

Figure 14 : Equations de calcul pour l'étalonnage interne.

b) Choix des étalons internes :

Le choix de l'étalon interne doit répondre à différents facteurs : il ne doit pas être présent initialement dans l'échantillon à analyser, il doit avoir le même comportement que les composés recherchés, aussi bien lors de l'extraction que lors de l'analyse.

Deux étalons internes ont été choisis pour notre analyse : le 3-methyltricosane (3-méthyl C23) et le 3-méthylhexadécane (3-méthyl C16). Ceux sont des hydrocarbures ramifiés très purs n'existant pas dans les échantillons pollués à analyser.

Le 3-méthylhexadécane a été utilisé comme étalon interne pour les échantillons de la première campagne. Nous avons dissous 50 mg de cet étalon dans 3 ml d'hexane. L'étalon interne est détecté à un temps de rétention égale à 6.7 min. Pour les autres campagnes, nous avons utilisé le 3-methyltricosane. Il a été préparé en dissolvant 50mg de cet étalon dans 5 ml d'hexane. Le 3-methyltricosane a été détecté à un temps de rétention égale à 23.9 min.

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus lors des six campagnes de prélèvement des échantillons d'eau de l'oued Djendjen au niveau des trois sites choisis.

Les résultats des paramètres physicochimiques, comme la température, le pH, la DBO5 et la DCO ; des métaux lourds, comme le cadmium, le chrome, le cuivre, le zinc, le manganèse et le plomb ; des charges polluantes des micropolluants organiques ainsi que l'identification de certains polluants par couplage GC/MS seront représentés sous forme de tableaux et figures. Une discussion des résultats obtenus sera engagée.

D) résultats d'analyse des eaux :

Les résultats des paramètres physicochimiques de l'eau sont rassemblées dans les tableaux 3 à 10 et représentés graphiquement dans les Figures 15 à 22.

I-1) La température (°C) :

La température de l'eau est un paramètre important pour la vie aquatique en rivière. En fait, la majorité des paramètres physicochimiques et biochimiques sont dépendants de la température [110]. Elle varie en fonction de la température extérieure (l'air), des saisons, de la nature géologique et de la profondeur du niveau d'eau par rapport à la surface du sol [111]. Il est à noter qu'une augmentation de la température accélère la décomposition des matières organiques présentes dans l'eau, entraînant ainsi un déficit en oxygène [112,113], et favorise une bonne minéralisation et une accumulation des matières nutritives [114].

Les valeurs des températures (tableau 3, figure 15) fluctuent entre une valeur minimale de l'ordre de 15,2°C enregistrée au niveau du port de pêche durant le mois de décembre, et une valeur maximale de l'ordre de 27,2°C relevée dans le même site pendant le mois de juillet.

Tableau 3 : Variabilité spatiotemporelle de la température (°C) des eaux de l'oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril- décembre 2010).

Température °C			
Campagnes de prélèvements	site 1	site 2	Site 3
21/04/2010	19,2	20,5	21
13/06/2010	23	26	24
20/07/2010	24	27	27,2

29/09/2010	25	26,5	26
23/11/2010	18	18,5	17,6
25/12/2010	15,5	16,6	15,2
moyenne	20,78	22,51	21,83
max	25	27	27,2
min	15.5	16,6	15,2
écartype	3,773	4,545	4,763
Norme (OMS)	<25°C		

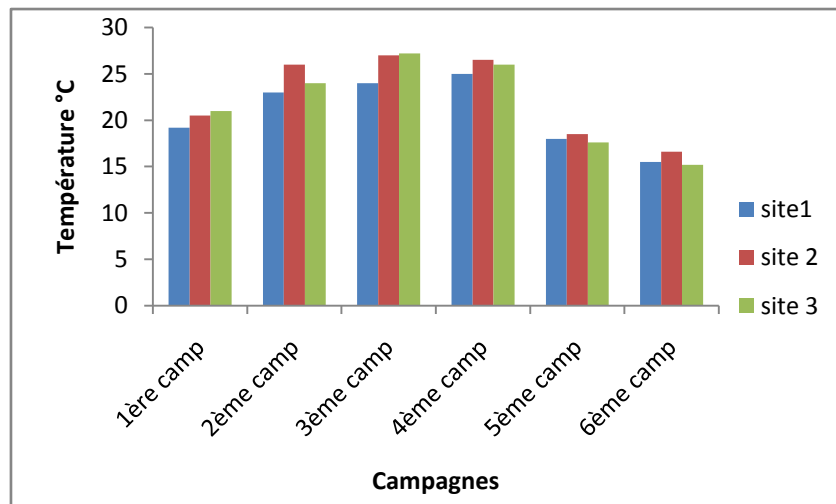


Figure 15 : Variation de la température de l’eau des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril- décembre 2010).

Les résultats montrent que les températures moyennes de l’eau sont dans la limite sûre des normes de l’OMS (25°C).

La différence de température constatée entre les trois sites de prélèvement peut trouver une explication dans la situation géographique et l’heure de prélèvement. Les fluctuations dans le temps sont considérables. Cette variation temporelle est dépendante des variations saisonnières, du fait que la température de l’eau dépend directement de la température ambiante.

I-2) pH :

Le pH présente le degré d'acidité ou d'alcalinité d'un milieu aquatique et conditionne l'équilibre physico-chimique de l'eau [115].

Le pH d'une eau dépend de son origine qui peut être naturelle (nature géologique) ou artificielle ; provenant des rejets domestiques, des eaux résiduaires, des tanneries et des teintureries [116].

En général, les eaux brutes sont chargées en matière organique et caractérisées par des pH basiques peu favorables à l'équilibre biologique du milieu récepteur (lac, rivière, lagune, mer...), d'où le rôle du traitement des STEP de manière à ramener ce paramètre dans la plage de 6,5 – 8 [117].

Les valeurs de pH mesurées s'échelonnent entre 7.35 et 8.53 (tableau 4, figure 16), ce qui indique que les eaux de l'oued Djendjen ainsi que les eaux du port de pêche sont légèrement alcalines, la valeur minimale de pH a été observée au niveau du site 1 durant le mois de décembre, et la valeur maximale a été signalée au niveau du site2 pendant le mois de juin.

Tableau 4 : Variabilité spatiotemporelle de pH des eaux de l'oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril - décembre 2010).

pH			
Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	8,32	8,12	8,24
13/06/2010	8,35	8,53	8,4
20/07/2010	8,25	8,2	8,15
29/09/2010	8,04	7,78	8,20
23/11/2010	7,85	7,77	8,27
25/12/2010	7,35	7,56	8,18
moyenne	8,02	7,99	8,24
max	8,35	8,53	8,40
min	7,35	7,56	8,15
écartype	0,382	0,354	0,089
Norme (OMS)	6,5-9,5		

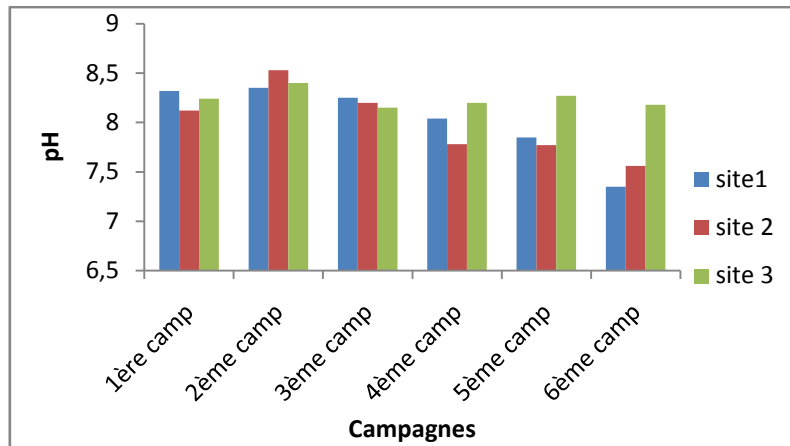


Figure 16 : Variation du pH des (03) sites durant les (06) campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).

Les valeurs ne représentant donc pas de variations considérables que ce soit du point de vue spatial ou temporel et sont dans l'intervalle de la norme de potabilité (6,5-9,5). Nos résultats varient entre 7,47 et 8,11, ils sont semblables à ceux trouvés dans les eaux de surface des bassins versants agricoles cités dans certains travaux [118].

I-3) Les métaux lourds :

I-3-1) Cadmium:

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare, il est présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques [119]. Le cadmium est émis dans l'atmosphère, à partir des industries spécifiques et des incinérateurs d'ordures ménagères, pyrolysant des matières plastiques contenant des dérivés du cadmium en tant que stabilisateurs ou colorants [120].

Compte tenu de sa toxicité, la teneur en Cd dans les eaux superficielles destinées à l'alimentation est fixée, par les directives du conseil des communautés européennes, à 0,001 mg/l ; suivant le traitement susceptible d'être appliqué, il peut être acceptable d'utiliser une eau contenant jusqu'à 0,005 mg/l de Cd [27].

D'après les résultats des analyses obtenus dans notre étude (tableau 5, figure 117), nous avons remarqué que les teneurs en cadmium varient légèrement d'un site à l'autre et d'une campagne à l'autre. Cependant, nous remarquons une valeur moyenne importante au niveau du site 3. Ces valeurs admettent un maximum de 0,0544 ppm au niveau du site 3 au cours du mois d'avril, et un minimum de 0,0009 ppm au niveau du site 2 au cours du mois de novembre.

Tableau 5 : Distribution spatiotemporelle de Cd dans les eaux de l’oued Djendjen et les eaux du port de pêche (avril –décembre 2007).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,0157	0,0282	0,0344
13/06/2010	0,0160	0,0280	0,0440
20/07/2010	0,0019	0,0038	0,0085
29/09/2010	0,0256	0,0284	0,0493
23/11/2010	0,0009	0,0218	0,0180
25/12/2010	0,0095	0,0161	0,0066
moyenne	0,0116	0,0210	0,0268
max	0,0256	0,0284	0,0493
min	0,0009	0,0038	0,0066
écartype	0,0094	0,0097	0,0183
Norme (OMS)	0,01 mg/L		

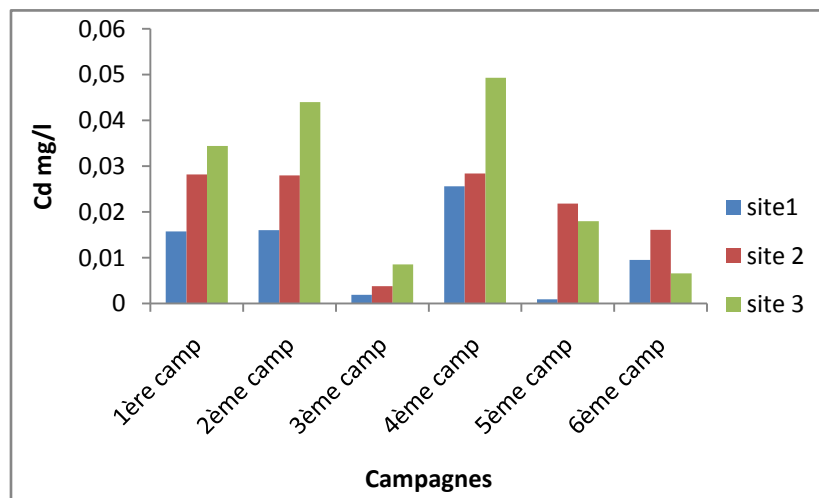


Figure 17 : Variation de la concentration du cadmium dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

Pour l'ensemble des sites, les teneurs en cadmium obtenues au cours de notre étude dépassent la norme fixée par l'OMS (0,01 mg/l). Un tel résultat peut être attribué aux divers rejets domestiques et industriels déversés dans l'Oued et dans le port de pêche.

La distribution spatiale montre une augmentation des teneurs en cadmium dans le site 3 cela est dû aux différents rejets déversés dans la mer ; citons oued Djendjen, oued el Kantra et les rejets de la centrale thermique qui se diffusent jusqu'au port de pêche. La concentration du cadmium dans le site 2 est plus élevée que celle obtenue dans le site 1, cela peut être expliqué par les rejets des différentes unités de la zone industrielle d'ouled saleh déversés dans le site 2 en plus de sa situation à proximité des serres agricoles.

I-3-2) Chrome:

Le chrome est considéré par l'Agence de Protection de l'Environnement des USA (*USEPA*), comme l'un des 129 polluants prioritaires [121]. Dans les environnements, le chrome se rencontre sous plusieurs états d'oxydation, allant du Cr²⁺ au Cr⁶⁺, avec une prédominance pour les formes trivalente (Cr³⁺) et hexavalente (Cr⁶⁺). Le chrome trivalent existe dans les milieux aqueux naturels sous différentes formes [122].

Les teneurs en chrome obtenues au cours de notre étude semblent être variables d'une station à l'autre et d'une campagne à l'autre (tableau 6, figure 18). La plus forte teneur (0,211 mg/L) en chrome a été enregistrée au niveau du site 2 durant le mois de septembre, alors que la plus faible teneur (0,0057 mg/L) est observée dans le même site au mois de décembre (tableau 8).

Tableau 6: Evolution spatiotemporelle de chrome dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêché (Avril –décembre 2010).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,0164	0,0682	0,0426
13/06/2010	0,0187	0,0487	0,0337
20/07/2010	0,0684	0,0570	0,0228
29/09/2010	0,0285	0,2110	0,1654
23/11/2010	0,1141	0,0912	0,1825
25/12/2010	0,1711	0,0057	0,0798
moyenne	0,0695	0,0803	0,0878
max	0,1711	0,2110	0,1825

min	0,0164	0,0057	0,0228
écartype	0,0622	0,0699	0,0696
Norme (OMS)	0,05 mg/L		

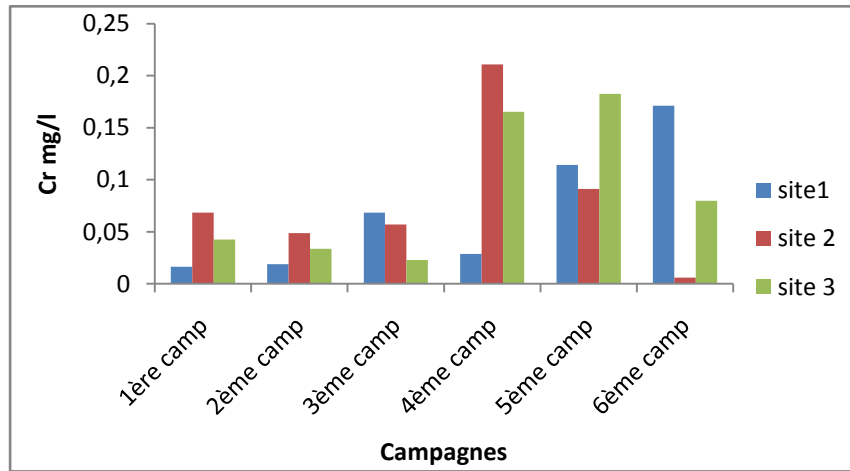


Figure 18: Variation de la concentration du chrome dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

D'une manière générale, les résultats obtenus pour le chrome dans les eaux étudiées montrent des teneurs qui sont légèrement supérieures à la valeur limite de potabilité (0,05 mg/l).

L'évolution spatiale montre que les concentrations les plus élevées sont observées dans le site 2 et le site 3. Pour le site 2, un tel résultat peut être attribué aux divers rejets industriels de la zone de l'ouled Saleh ainsi qu'aux déchets ménagers déversés dans l'Oued en plus de sa situation à proximité des serres et des fermes. Pour le port de pêche, les concentrations élevées peuvent être expliquées par les différents rejets déversés dans la mer citons le déversement de l'oued Djendjen et de oued el Kantra en plus des rejets de la centrale thermique directement dans la mer.

L'évolution temporelle montre que les teneurs de chrome les plus élevées sont observées durant les mois de septembre et novembre. Pour le mois de septembre, ces fortes teneurs sont dues au phénomène de concentration alors que pour le mois de novembre, ce résultat peut être attribué à la solubilisation des métaux stockés dans les sédiments et au lessivage des terrains agricoles traversées.

I-3-3) Cuivre:

Le cuivre est un métal largement utilisé notamment en raison de ses propriétés conductrices (électriques et thermiques). Le cuivre dans les écosystèmes côtiers provient essentiellement du rejet des eaux usées urbaines et industrielles (métallurgie, chimie) et du lessivage des sols agricoles et des terrils des mines [123].

Ce métal connu pour sa capacité à former des complexes avec la matière organique comme les acides humiques et fulviques, ces derniers étant très complexant [124,125].

Les résultats de dosage du Cu des eaux de l’oued Djendjen ainsi que les eaux du port de pêche de la ville de Jijel sont rapportés dans le tableau 7. Ces résultats présentent des valeurs plus ou moins homogènes d’un site à l’autre et d’un prélèvement à l’autre. La teneur la plus élevée est observée au niveau du site 3 au mois de juin avec une valeur de 0.0241 ppm, et la plus faible au niveau du site 2 au mois juillet avec une valeur de 0.001 ppm.

Tableau 7 : Evolution spatiotemporelle cuivre dans les eaux de l’oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,0128	0,0018	0,024
13/06/2010	0,0189	0,0120	0,0241
20/07/2010	0,0161	0,0010	0,0050
29/09/2010	0,0171	0,0182	0,0192
23/11/2010	0,0131	0,0020	0,0091
25/12/2010	0,0182	0,0010	0,0030
moyenne	0,0160	0,006	0,0141
max	0,0189	0,0182	0,0241
min	0,0128	0,0010	0,003
écartype	0,0025	0,0073	0,0095
Norme (OMS)	1mg/L		

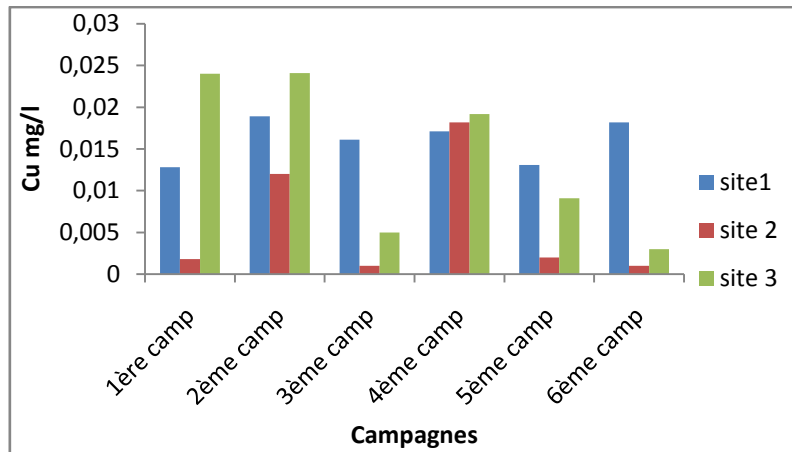


Figure 19 : Variation de la concentration du cuivre dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

D'une façon générale, les concentrations en cuivre sont loin de dépasser la norme de potabilité fixées par L'OMS (1mg/l).

Les teneurs en cuivre sont élevées durant le mois de juin et septembre. Ce résultat peut être expliqué dans le premier cas par le phénomène de concentration et la désorption du cuivre stocké dans les sédiments et par le phénomène de dilution dans le 2^{ème} cas.

I-3-4) Manganèse:

Le manganèse est présent en quantité très importante dans la nature. Beaucoup de roches métamorphiques et sédimentaires en contiennent. Dans les eaux naturelles, il peut avoir quatre origines différentes [126] : les roches où il sera essentiellement sous forme de carbonate, les pollutions accidentelles, le drainage des sols et l'accumulation dans la zone réductrice des barrages réservoirs. Ce métal ne présente pas de risque majeur pour la santé humaine, mais il peut poser des problèmes dans les eaux de consommation lors de son oxydation lente et sa précipitation dans le réseau de distribution.

Nous observons que les teneurs en manganèse dans l'eau sont faibles et variables. Cette variation est généralement spatiotemporelle (tableau 8, Figure 20).

La plus forte teneur en manganèse (0,0563ppm) a été enregistrée au niveau du site 1 durant le mois de juillet, alors que la plus faible (0,0026 mg/L) est observée dans le même site durant le mois de septembre.

Tableau 8 : Evolution spatiotemporelle de manganèse dans les eaux de l’oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,0084	0,0257	0,0148
13/06/2010	0,0145	0,0266	0,0121
20/07/2010	0,0563	0,0369	0,0078
29/09/2010	0,0026	0,0291	0,0097
23/11/2010	0,0058	0,0194	0,0097
25/12/2010	0,0032	0,0285	0,0084
moyenne	0,0151	0,0277	0,0104
Max	0,0563	0,0369	0,0148
Min	0,0026	0,0194	0,0078
écartype	0,0206	0,0057	0,0026
Norme (OMS)	0,05mg/L		

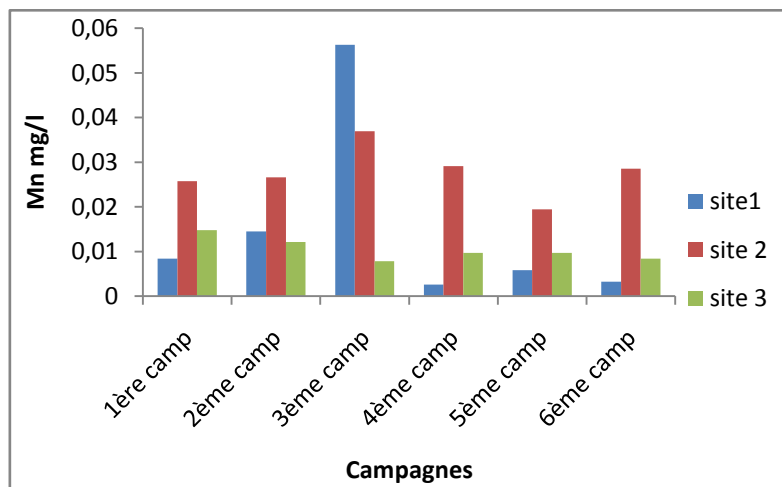


Figure 20 : Variation de la concentration du manganèse dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

Les teneurs en manganèse sont toujours inférieures à la norme fixée par l’OMS (0,05 mg/l).

Les faibles concentrations observées dans le site 3 sont probablement dues à la salinité des eaux. En effet, certains auteurs [127] ont montré que les concentrations du zinc et du manganèse dissous dans l’eau diminuent avec une augmentation de la salinité.

L'évolution temporelle montre que les teneurs en manganèse dans l'eau sont légèrement plus élevées dans la période d'étiage par rapport à la période des crues ; ce qui peut être expliqué par le phénomène de concentration pour le premier cas et par la dilution suite aux pluies pour le deuxième cas.

I-3-5) Plomb :

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence durant des décennies dans les essences plombées. C'est le seul élément présentant 4 isotopes dont 1 stable (^{204}Pb) et 3 radioactifs (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) [128]. La majorité du plomb transporté par les eaux de surface se trouve dans les sédiments [27].

Les concentrations du plomb dans les eaux de l'oued Djendjen ainsi que les eaux du port de pêche de la ville de Jijel sont relativement élevées et présentent des fluctuations spatiotemporelles plus ou moins importantes (tableau 9, Figure 21).

Les teneurs en plomb varient entre un minimum de l'ordre de 0,0379 mg/L, signalé au niveau du site 1 durant le mois de septembre, et un maximum de l'ordre de 0,8718 mg/L relevé dans le site 2 durant le mois de décembre.

Tableau 9 : Evolution spatiotemporelle de plomb dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche (Avril –décembre 2010).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,1256	0,1018	0,2654
13/06/2010	0,0977	0,1428	0,1052
20/07/2010	0,6728	0,6349	0,6918
29/09/2010	0,0379	0,0853	0,2748
23/11/2010	0,2085	0,3885	0,3127
25/12/2010	0,1895	0,8718	0,7487
moyenne	0,2220	0,3708	0,3997
Max	0,6728	0,8718	0,7487
Min	0,0379	0,0853	0,1052
écartype	0,2293	0,3246	0,2588
Norme (OMS)	0,05mg/L		

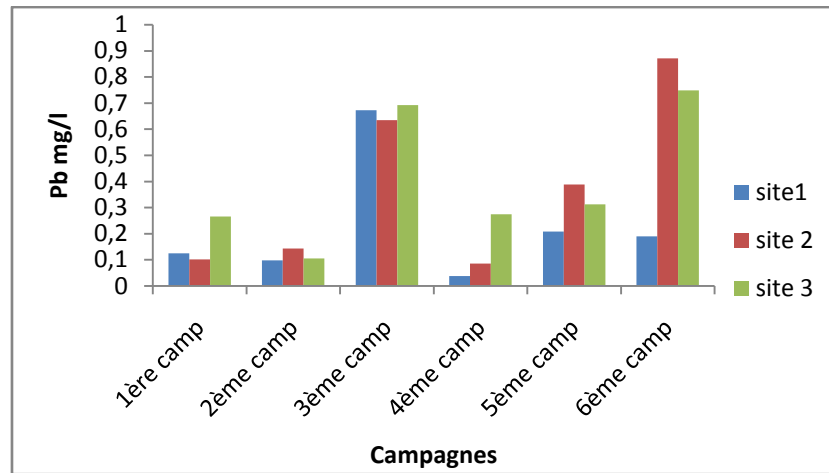


Figure 21 : Variation de la concentration du plomb dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

Dans l'ensemble des sites, notre étude a montré des teneurs en plomb plus élevées que les limites internationales (0,05 mg/l). Un tel résultat peut être attribué aux différents rejets domestiques et industriels qui se déversent dans l'oued et qui se diffusent jusqu'au port de pêche, et en plus au lessivage des terrains agricoles traités par les engrais chimiques.

D'un point de vue spatial, le site 2 et le site 3 présentent les plus fortes teneurs en plomb, cela est peut être lié aux rejets urbains et industriels qui se déversent dans l'Oued sans aucun traitement préalable.

L'évolution temporelle montre des fortes teneurs en plomb durant le mois de juillet et décembre. Pour le mois de juillet, les teneurs élevées peuvent être expliquées par le phénomène de concentration, tandis que pour le mois de décembre, ces teneurs élevées sont dues au lessivage des terrains traversés, et les eaux de pluies chargées en plomb à cause de pollution atmosphérique.

I-3-6) Zinc:

Il est présent dans les eaux courantes simultanément sous forme ionique et associée aux colloïdes inorganiques. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et des sulfates de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution du pH. En présence d'un excès d'hydrogencarbonates, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité des carbonates qui sont relativement solubles, et des hydroxydes qui le sont peu. D'une façon générale, les eaux à pH faible ont des teneurs en zinc plus importantes [27]. Le zinc peut provenir de déchets spéciaux comme les piles, les pigments de peinture, les stabilisants ou les caoutchoucs [129].

D'après les résultats obtenus dans notre étude, nous remarquons que les teneurs en zinc dans l'eau sont relativement faibles. Ces teneurs semblent plus ou moins homogènes d'un site à l'autre et d'un prélèvement à l'autre (tableau 10, Figures 22).

La plus forte teneur en zinc (0,2764ppm) a été enregistrée au niveau du site 1 durant le mois de septembre, alors que la plus faible (0,0042 mg/L) est observée au niveau du site 3 durant le mois de juin.

Tableau 10 : Evolution spatiotemporelle du zinc dans les eaux de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêché (Avril –décembre 2010).

Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	0,0268	0,1125	0,0148
13/06/2010	0,0046	0,0074	0,0042
20/07/2010	0,2096	0,2111	0,0521
29/09/2010	0,2764	0,1678	0,0679
23/11/2010	0,1721	0,1602	0,1792
25/12/2010	0,1434	0,1825	0,0592
moyenne	0,1388	0,1402	0,0629
max	0,2764	0,2111	0,1792
min	0,0046	0,0074	0,0042
écartype	0,1054	0,0726	0,0623
Norme (OMS)	5mg/L		

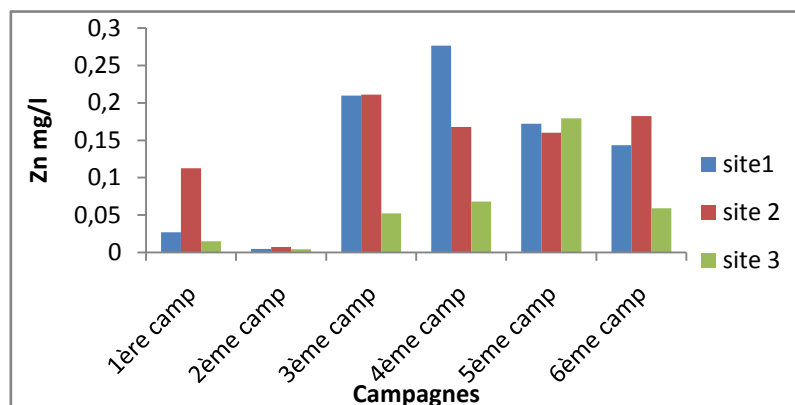


Figure 22 : Variation de la concentration du zinc dans les 3 sites et durant les 6 campagnes de prélèvement (avril –décembre 2010).

Les teneurs en zinc sont loin de dépasser la norme autorisée par les instances sanitaires (5mg /L. L'évolution spatiale montre des teneurs légèrement élevées dans le site 1 et le site2. Pour le premier site, cette valeur peut être expliquée par les différents déchets ménagers déversés dans l'oued. Pour le deuxième, cela peut être attribués aux divers rejets diffus de la zone industrielle de l'ouled Saleh. D'un point de vue temporel, les résultats ne présentent pas une grande variation mais on remarque que les valeurs les plus élevés ont été enregistrées durant les mois de juillet et septembre. Ces teneurs élevées en zinc sont probablement liées au phénomène de concentration.

Enfin, l'étude de quelques paramètres de caractérisation globale : pH, température et les métaux lourds s'est avérée donc essentielle. Les résultats obtenus, à l'exception de ceux du cadmium, du chrome et du plomb qui sont légèrement supérieurs à la norme, présentent des valeurs acceptables, ce qui permet de conclure que les eaux analysées ne présentent pas une forte pollution minérale.

I-4) Les micropolluants organiques :

I-4-1) Evaluation de la pollution organique:

L'analyse de la matière organique des eaux naturelles intéresse un grand nombre de disciplines allant des sciences de la vie aux sciences de la terre et de l'environnement sur de vastes champs d'investigation à la fois fondamentaux comme le cycle du carbone [130] et appliqués et finalisés comme la qualité des eaux par exemple [131].

Dans les eaux naturelles, la matière organique se présente sous forme d'un continuum d'espèces de tailles et de masses moléculaires qui donne à toute séparation granulométrique un caractère opératoire, qu'il s'agisse d'analyser les composantes biogéniques (lipides, acides aminés, sucres, etc.) [132] ou d'identifier les micropolluants organiques dissous [133] ou adsorbés sur les particules. Par ailleurs, les teneurs en matière organique dissoute ou particulaire peuvent varier de deux ordres de grandeur selon les types d'eaux naturelles [134].

I-4-1-1) Demande biologique en oxygène pendant 5jours (DBO5):

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d’oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La détermination de la DBO sert à évaluer la concentration des polluants organiques dans les entrées et sorties de station d’épuration biologique, c’est-à-dire à mesurer le rendement [135].

A travers les résultats représentés dans le tableau 11 nous pouvons constater à première vue que les valeurs de la DBO sont pratiquement différentes pour les trois points de prélèvement et présentent de très légères variations dans le temps.

L’analyse des valeurs obtenues nous laisse dire que les eaux analysées sont à faible DBO5, celle-ci est de l’ordre de 1 mg d’O₂ /L durant les mois de juin, novembre et décembre au niveau du site 1, au niveau du site 2 durant le mois de septembre et au niveau du site 3 durant le mois de novembre. Elle est de l’ordre de 12 mg d’O₂ /L durant le mois de juin au niveau du site 2.

Tableau 11 : Variabilité spatiotemporelle de la DBO5 des eaux de oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril - décembre 2010).

DBO5 (mg d’O ₂ /L)			
Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	10	10	4
13/06/2010	1	12	3
20/07/2010	5	9	6
29/09/2010	3	1	8
23/11/2010	1	2	1
25/12/2010	1	3	2
moyenne	3,50	6,16	4
max	10	12	8
min	1	1	1
écartype	3,563	4,708	2,607
Norme (OMS)	3-5 mg/L		

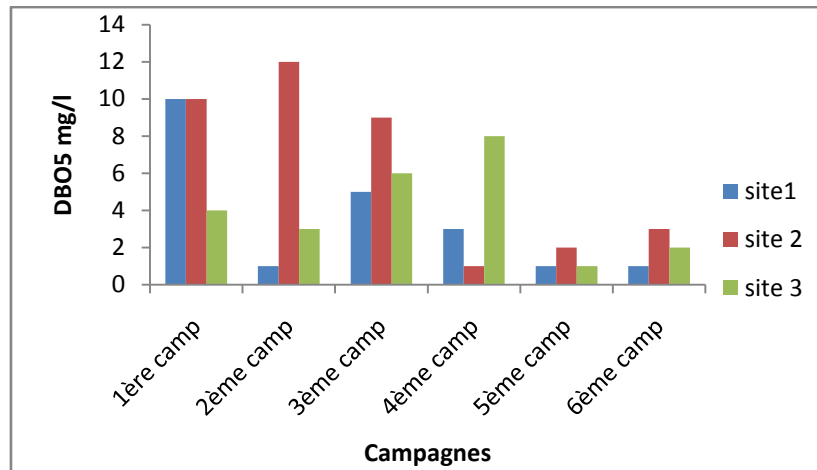


Figure 23 : Variation de la DBO5 des eaux des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).

Les valeurs de pollution organique exprimées en DBO5 présentent des variations négligeables entre les différentes campagnes de prélèvements. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par la présence d'éléments toxique qui empêchent l'activité des micro-organismes.

Notons également que, les valeurs maximales sont obtenues durant le mois d'avril et le mois de juillet et les valeurs minimales durant les mois de novembre et décembre ; cela est expliqué par le phénomène de concentration pour le premier cas et par le phénomène de dilution suite aux pluies dans le deuxième cas.

Enfin, sachant que les concentrations maximales admissibles se situent entre 3 et 5 mg/L, les valeurs moyennes obtenues, à l'exception du site 2, présentent des taux acceptables selon la norme qui régit la potabilité d'une eau de surface.

I-4-1-2) Demande chimique en oxygène DCO :

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon.

D'après les résultats obtenus au cours de notre étude dans les trois sites de prélèvement, nous observons que les valeurs de la DCO sont faibles et variables (tableau 12).

Une valeur minimale de 2 mg d'O₂/L a été enregistrée au mois de décembre au niveau du site 1 et une valeur maximale légèrement élevée durant le mois de juillet avec 28 mg d'O₂/L observée au niveau du site 2.

Tableau 12 : Variabilité spatiotemporelle de la DCO des eaux de l’oued Djendjen et des eaux du port de pêche (avril– décembre 2010).

DCO (mg d’O ₂ /L)			
Campagnes de prélèvements	Site 1	Site 2	Site 3
21/04/2010	15	25,50	20
13/06/2010	15,50	20	10
20/07/2010	5,50	28	15
29/09/2010	4,11	16,46	14,40
23/11/2010	2,50	15	15
25/12/2010	2	18	15
moyenne	7,43	20,49	14,9
max	15,50	28	20
min	2	15	10
écartype	6,180	5,183	3,172
Norme (OMS)	20-25 mg/L		

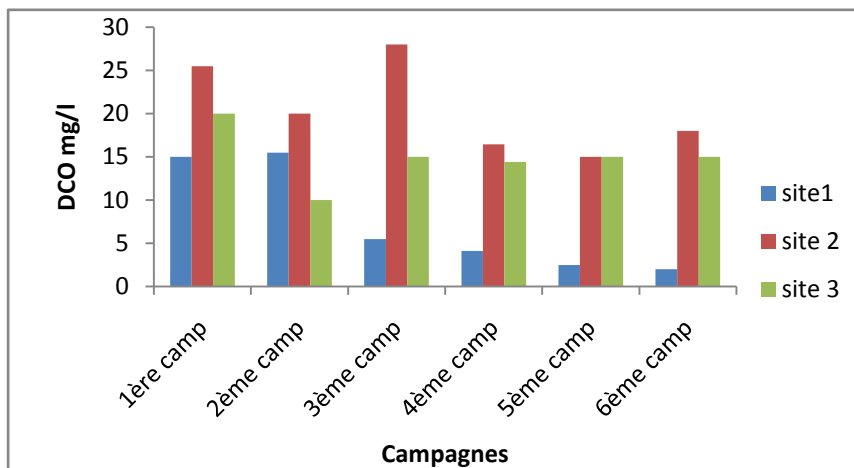


Figure 24 : Variation de la DCO des eaux des 3 sites durant les 6 campagnes de prélèvement (avril - décembre 2010).

Ces valeurs indiquent que les eaux étudiées contiennent une faible concentration de substances organiques. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes, puisque certains composés comme les hydrocarbures aromatiques, les hétérocycles (pyridine) ne sont toutefois

pas oxydés par cette méthode [136]. Le site 2 présente la valeur la plus élevée, cela peut être expliqué par les rejets de la zone industrielle d'ouled Saleh et les déchets ménagers en plus de sa situation à proximité des serres et des fermes. Les faibles valeurs de la DCO relevées dans le port de pêche peuvent être expliquées par la composition de l'eau de mer qui est riche en sels et en chlorures, ces espèces chimiques provoquent alors des interférences sur l'oxydation de la matière organique (MO) [137]. Pour le site 1, les faibles valeurs de la DCO peuvent être expliquées par sa situation loin des rejets industriels et des serres agricoles.

Ces résultats se rapprochent de ceux cités par la littérature [138]. Pour les eaux de surface les valeurs admises de la DCO sont comprises entre 24 et 27 mg/l.

I-4-2) Détermination des charges polluantes par CPG capillaire:

Nous avons effectué 6 campagnes d'échantillonnage pour chaque site de prélèvement. Les tableaux 14 et 15 regroupent la charge polluante totale de chaque échantillon d'eau analysé déterminé par chromatographie en phase gazeuse capillaire.

Tableau 13 : Taux des composés organiques extractibles au chloroforme pour chaque site de prélèvement durant les six campagnes d'échantillonnage déterminés par CPG.

Site Campagne	Site1 mg/l	Site2 mg/l	Site3 mg/l
1 ^{ère} campagne Avril 2010		1.463	0.296
2 ^{ème} campagne Juin 2010	0.927	1.113	0.317
3 ^{ème} campagne Juillet 2010	15.723	168.36	36.692
4 ^{ème} campagne Septembre 2010	1.54	14.405	132.977
5 ^{ème} campagne Novembre 2010	13.027	0.436	0.489
6 ^{ème} campagne Décembre 2010	0.572	0.328	15.695

D'après les résultats consignés dans le tableau 13, nous constatons que le taux de pollution maximum (composés extractibles par le chloroforme) a été enregistré durant la 3^{ème} campagne dans le site 2 où la charge polluante totale a atteint 168.36 mg/l, par contre le taux minimum a été enregistré lors de la 1^{ère} campagne dans les eaux du port de pêche avec une charge polluante de 0,296 mg/l.

Toutefois, il est à signaler que le taux de pollution des eaux du port de pêche, déterminé lors de la 4^{ème} campagne, a atteint une valeur de 132,97 mg/l. Nous notons aussi, et d'une part, que le taux de pollution du site 2 est nettement plus élevé que celui du site 1, d'autre part, il apparaît clairement que la variation de la pollution du port de pêche est en relation avec celle de oued Djendjen.

Tableau 14: Taux des composés organiques extractibles par hexane pour chaque site de prélèvement durant les six campagnes d'échantillonnage déterminés par CPG.

Site Campagne	Site 1 mg/l	Site 2 mg/l	Site 3 mg/l
1 ^{ème} campagne Avril 2010		37.303	3.034
2 ^{ème} campagne Juin 2010	1.952	0.678	1.590
3 ^{ème} campagne Juillet 2010	7.630	10.482	94.707
4 ^{ème} campagne Septembre 2010	12.788	87.544	4.459
5 ^{ème} campagne Novembre 2010	9.068	16.486	20.90
6 ^{ème} campagne Décembre 2010		3.277	1.84

Le tableau 14 montre que le taux de pollution maximum (composés extractibles par l'hexane) a été enregistré durant la 3^{ème} campagne dans les eaux du port de pêche où la charge polluante totale a atteint 94,707 mg/l. Une valeur minimale de 0,678 mg/l a été enregistrée durant la 2^{ème} campagne dans le site 2.

Les charges polluantes des extraits obtenus par le chloroforme et l'hexane pour le même site montrent une très grande différence, cela nous pousse à dire que les deux solvants, chloroforme et hexane ne se comportent pas de la même manière. En effet l'un est polaire, le chloroforme, a plus d'affinité pour les composés polaires ; l'autre apolaire, l'hexane, extrait mieux les substances apolaires.

I-4-3) Analyse des échantillons par CPG-FID:

I-4-3-1) Echantillons extraits par la méthode LLE :

I-4-3-1-1) 1^{ère} campagne :

- LLE/chloroforme :

D'après les chromatogrammes correspondant aux deux échantillons prélevés lors de cette campagne (annexe 1 ; figure 1,2), nous constatons que la plupart des pics obtenus dans le site 2 se retrouve dans l'extrait des eaux du port de pêche.

Cependant, les composés dont les temps de rétention correspondent à: 13,025 ; 24,33 ; 24,733 ; 31,210 ; 33,449 et 34,581mn sont absents dans les eaux du port de pêche.

- LLE/hexane :

A travers les chromatogrammes représentés en annexe (annexe1, figure3.4), nous remarquons que la majorité des pics obtenus dans l'extrait du site 2 se retrouve dans le chromatogramme de l'extrait du site 3 à l'exception de quelques composés dont les temps de rétention correspondent à : 7,234 ; 18,276 ; 22,790 ; 24,560 ; 28,512 ; 28,985 ; 31,001 ; 31,185 ; 34,563 et 39,736mn sont absents dans le site 2 mais sont présents dans les eaux du port de pêche, ce qui nous confirme qu'il existe une source de pollution en dehors du déversement de l'oued dans la mer.

Nous apportons aussi que l'extrait chloroformique des eaux du site 2, comme le montre le chromatogramme, est composé de plusieurs pics mais sa charge polluante est relativement faible (1,463 mg/l) par rapport à celle obtenue par l'extrait hexanique (37,303 mg/l). Cette fraction hexanique est composée principalement de composés apolaires.

Pour les eaux du port de pêche, l'extrait obtenu par l'hexane est plus chargé en composés organiques. Sa charge polluante est de 3,034 mg/l. Elle est plus grande que celle obtenue par le chloroforme (0,296 mg/l).

I-4-3-1-2) 2^{ème} campagne :

- LLE/chloroforme :

Selon les chromatogrammes correspondant aux extraits des échantillons du site 2 et du port de pêche (annexe1, figure 6,7), nous remarquons que les charges polluantes des deux sites n'ont pas changé, lors de la deuxième campagne.

La majorité des composés retenus dans le site 1 se retrouvent dans le site 2, exception faite pour le composé sortant à: 29,671mn, la présence de ce composé peut être attribué au déversement des eaux d'égout chargées en déchets domestiques.

Pour les eaux du port de pêche, nous notons que tous les pics obtenus se retrouvent dans le chromatogramme de l'extrait du site 2. Ce dernier est plus chargé en composés organiques et présente une charge polluante plus grande que celle correspondant aux deux autres sites (1,113 mg/l). Nous remarquons aussi que les composés dont les temps de rétention correspondent à : 10,405 ; 16,885 ; 25,459 ; 25,989 mn ont été détectés uniquement dans le site 2 et les composés sortant à : 9,416 ; 12,295 ; 14,937 et 25,808 mn se retrouvent dans le site 2 et le port de pêche et sont absents dans le site 1.

- LLE/ hexane :

Selon les chromatogrammes représentés en annexe (annexe1, figure 8,9,10) nous remarquons que la charge polluante du site 2 a diminué lors de la 2^{ème} campagne pour atteindre 0,678 mg/l. Même chose pour l'échantillon du port de pêche où la charge polluante a atteint une valeur de 1,59 mg/l.

Nous notons aussi que la majorité des composés retenus dans les eaux du port de pêche se retrouvent dans le site 2 exception faite pour les composés sortant à : 6,649 ; 27,176 et 32,82. Les composés dont les temps de rétention correspondent à : 9,427 ; 14,950 ; 29,475 ; et 27,576 mn sont absents dans les eaux du site 2 et celles du port de pêche, mais sont présents dans le site 1.

I-4-3-1-3) 3^{ème} campagne :

- LLE/ chloroforme :

D'après les chromatogrammes correspondant aux trois sites étudiés (figures 25, 26, 27), nous avons relevé au cours de cette campagne une pollution forte des eaux du site 1. Ce site est riche en micropolluants organiques et présente un taux de pollution plus élevé que ceux obtenus lors des campagnes précédentes (168,36 mg/l).

Les eaux du port de pêche présentent aussi une forte charge polluante (36,692 mg/l) et sont chargées en composés organiques qui ne proviennent pas des eaux de l'oued citons parmi ces composés ceux sortant à : 6,999 ; 9,935 ; 10,245 ; 10,804 ; 10,912 ; 10,974 ; 12,599 ; 12,839 ; 14,100 ; 19,713 ; 19,905 ; 29,327 ; 34,061 et 35,780 mn.

En effet, la 3^{ème} campagne a été effectuée au mois de juillet (période sèche).

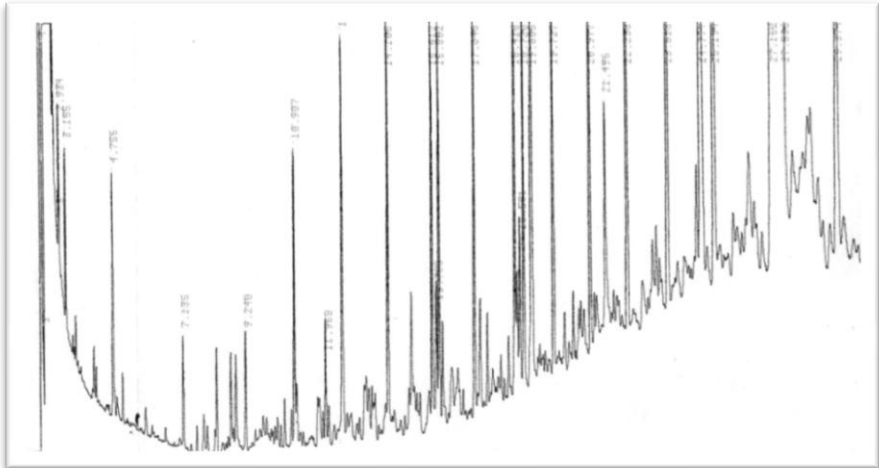


Figure25: Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme lors de la 3^{ème} campagne.

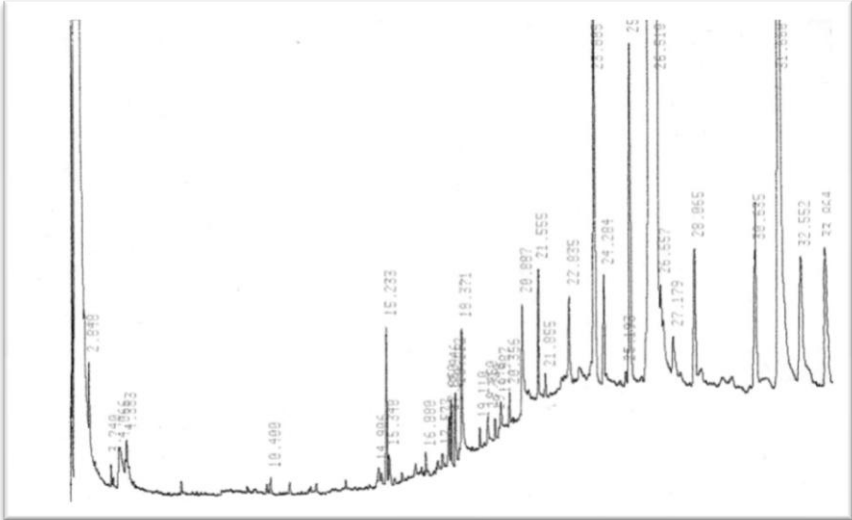


Figure 26 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par le chloroforme lors de la 3^{ème} campagne.

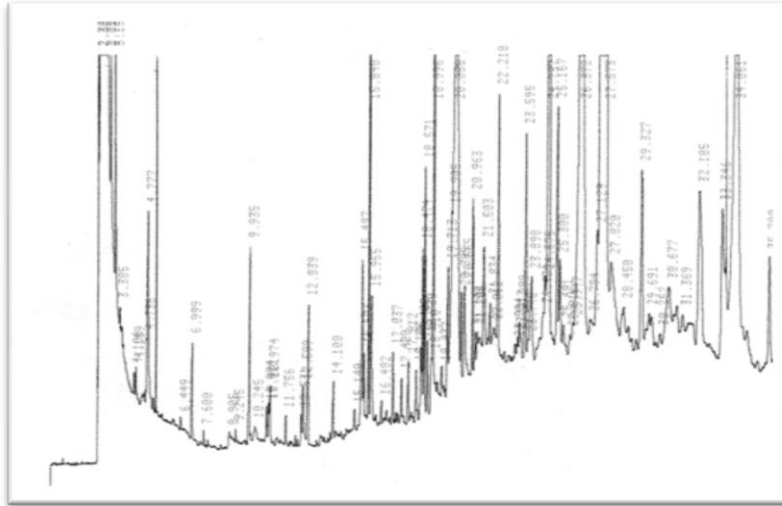


Figure 27 : Chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme lors de la 3^{ème} campagne.

- LLE/ hexane :

De même que pour l'extraction par le chloroforme, le site 2 présente moins de composés organiques par rapport au site 1 avec un taux de pollution plus élevé que celui obtenu lors de la campagne précédente (figure 28 et 29).

Le chromatogramme représentant les composés extractibles par hexane de l'extrait des eaux du port de pêche lors de la 3^{ème} campagne (figure 30) montre que cet échantillon est trop chargé en composés organiques. Différents composés ont été détectés dans ce site et n'ont pas été trouvés dans les deux autres citons les composés dont les temps de rétention correspondent à : 6,989 ; 7,129 ; 10,234 ; 13,453 ; 14,100 ; 14,493 ; 31,149 et 31,459 mn. Ceci confirme la présence d'une autre source de pollution.

La charge polluante des eaux du port de pêche obtenue par extraction par l'hexane est plus grande que celle obtenue par le chloroforme contrairement à ce qui a été trouvé pour les eaux de l'oued. Ce taux de pollution anormalement élevé est dû probablement à la nature du solvant apolaire utilisé (l'hexane) qui permet d'extraire les micropolluants générés par le fuel lors du fonctionnement des embarcations de pêche.

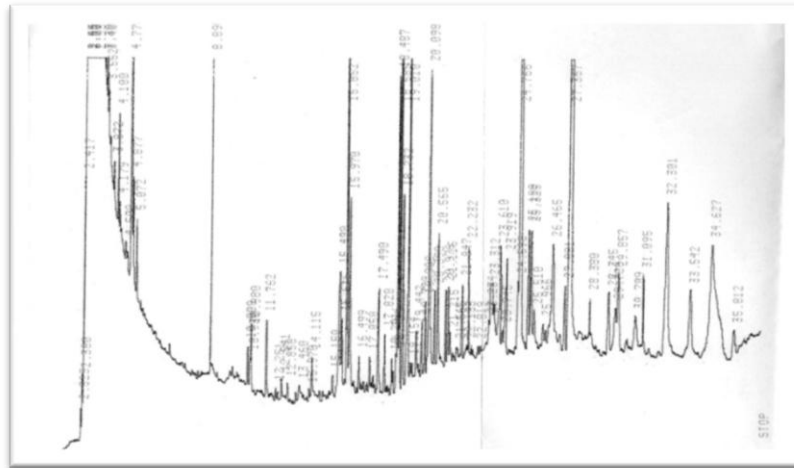


Figure 28: Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par l'hexane lors de la 3^{ème} campagne.

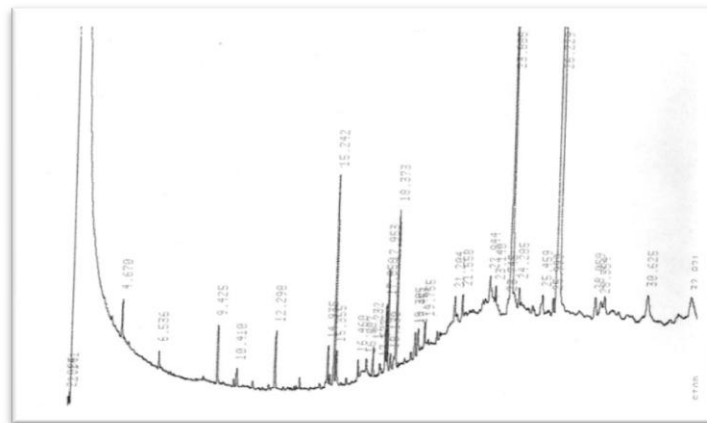


Figure 29: Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par l'hexane lors de la 3^{ème} campagne.

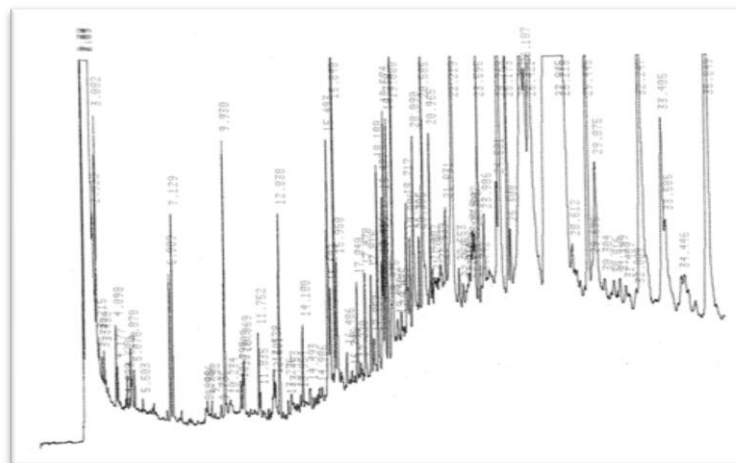


Figure 30: Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par l'hexane lors de la 3^{ème} campagne.

I-4-3-1-4) 4^{ème} campagne :

- LLE/ chloroforme :

Lors de cette campagne, les charges polluantes des eaux du site1 et du site2 ont diminué, par contre nous remarquons l'augmentation du taux de pollution des eaux du port de pêche pour atteindre 132,977 mg/l.

Presque tous les pics qui se trouvent dans le site 2 sont présents dans le site 1 à l'exception des composés sortant à : 16.589 ; 32.067 et 32.992 mn (figure 31 et 32).

Les eaux du port de pêche sont chargées en composés organiques et présentent une charge polluante plus grande que celles correspondant aux deux autres sites. Beaucoup de composés ont été détectés uniquement dans ce site et n'ont pas été trouvés dans les deux autres citons ceux sortant à : 10,695 ; 18,521 ; 20,129 ; 25,642 ; 28,056 ; 28,211 ; 28,396 ; 31,037 ; 34,363 ; 37,450 et 38,595 mn (figure 33).

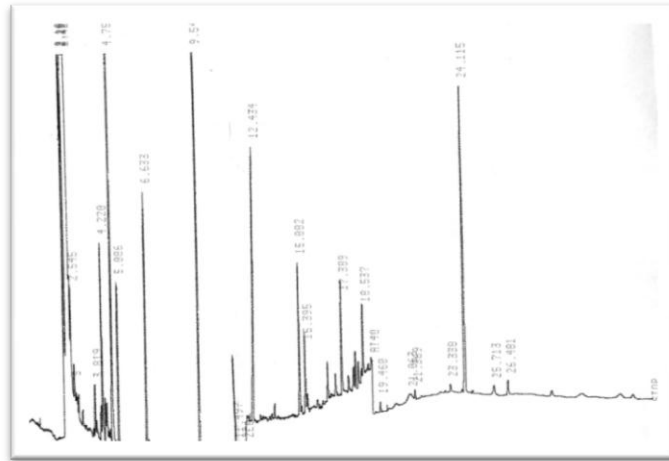


Figure 31: Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme lors de la 4^{ème} campagne.

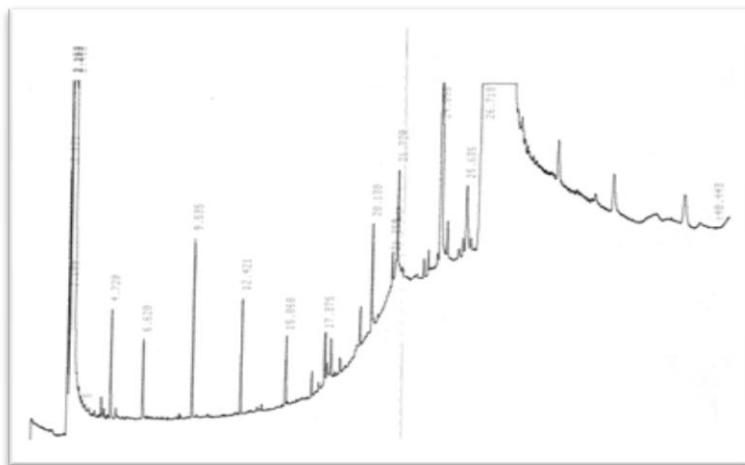


Figure 32: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme lors de la 4^{ème} campagne.

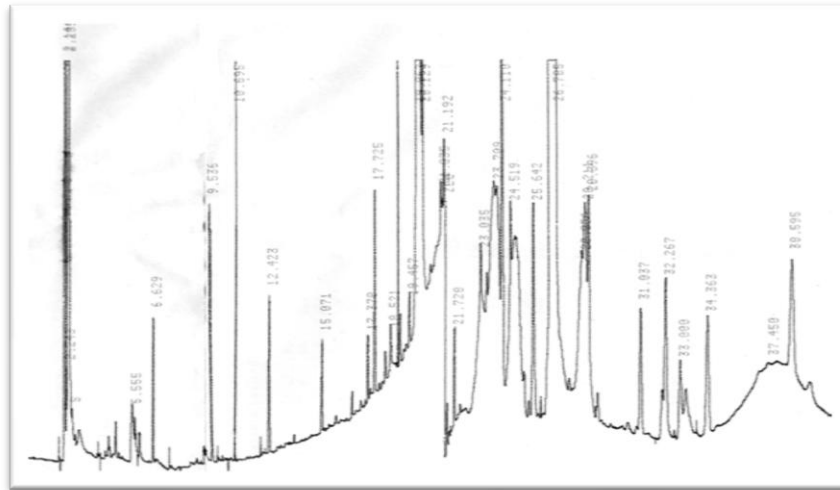


Figure 33: Chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme lors de la 4^{ème} campagne.

- LLE/ hexane :

Nous remarquons d'après les chromatogrammes, (figures 34 et 35), que les charges polluantes des eaux du site 1 et du site 2 des extraits obtenues par l'hexane sont plus grandes que celles obtenues par le chloroforme ce qui nous confirme que ces deux échantillons contiennent des composés organiques apolaires. Par contre, nous notons la diminution du taux de pollution des eaux du port de pêche obtenu par extraction par hexane par rapport à celui obtenu par chloroforme (présence de composés organiques polaires) (figure 36).

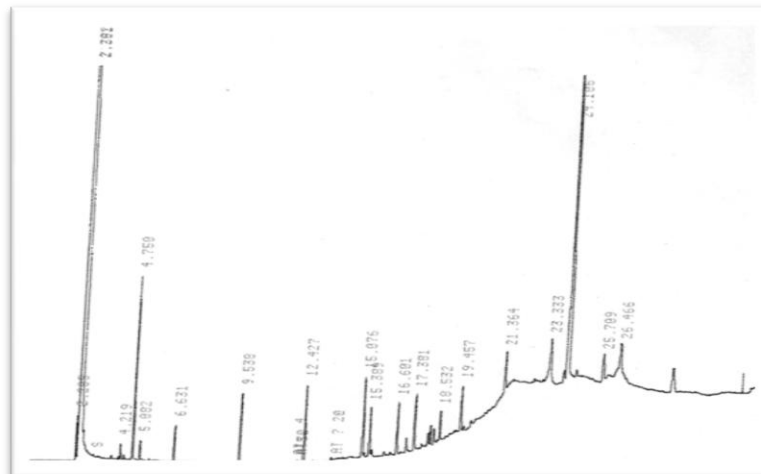


Figure34 : Chromatogramme de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane lors de la 4^{ème} campagne.

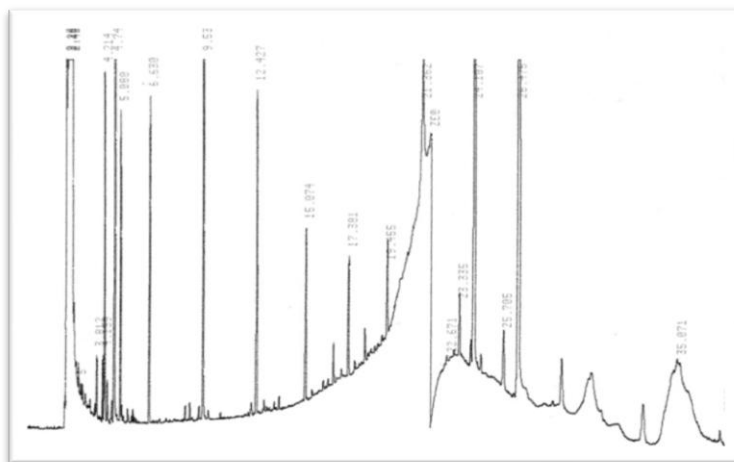


Figure 35: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane lors de la 4^{ème} campagne.

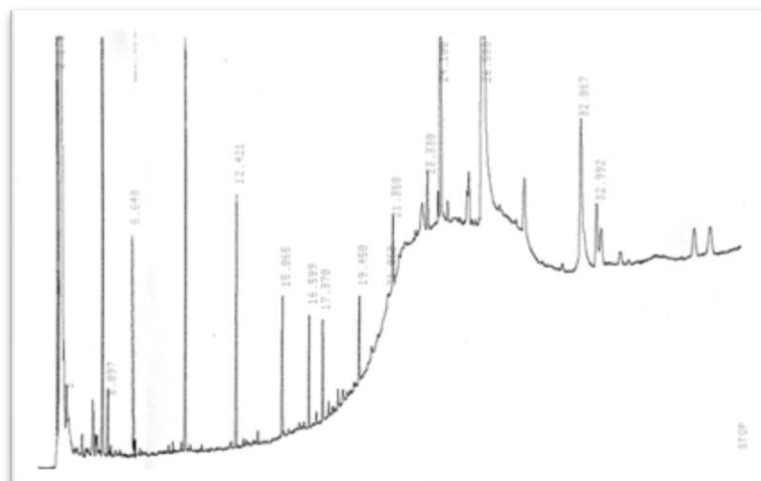


Figure 36: Chromatogramme de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane lors de la 4^{ème} campagne.

I-4-3-1-5) 5^{ème} campagne :

- LLE/ chloroforme :

D'après les chromatogrammes correspondant aux différents extraits obtenus par le chloroforme lors de la 5^{ème} campagne (annexe1, figures 11,12,13), nous remarquons l'augmentation du taux de pollution du site 1 par rapport à celui des campagnes précédentes (13,027 mg/l).

La charge polluante du site 2 présente la plus faible charge par rapport aux quatre campagnes précédentes. Nous notons aussi que le taux de pollution des eaux du port de pêche a beaucoup diminué par rapport à la campagne précédente (0,489 mg/l).

Les composés dont les temps de rétention correspondent à : 20,496 ; 25,608 et 30,997 mn sont absents dans le site 2 et le site 3, mais sont présents dans le site 1.

Nous apportons aussi que tous les composés qui se trouvent dans les eaux du port de pêche sont présents dans le site 2. Ceci montre que les micropolluants localisés au niveau du site 2 diffusent vers le site 3, le port de pêche.

- LLE/ hexane :

Nous remarquons d'après les chromatogrammes correspondant aux extraits des trois échantillons étudiés obtenus par l'hexane lors de la 5^{ème} campagne (annexe1, figures14,15,16) l'augmentation des taux de pollution des eaux du port de pêche et du site 2 par rapport à l'extraction par le chloroforme, ce qui nous permet de conclure que les deux solvants ne se comportent pas de la même manière et que les sites 2 et 3 sont plus riches en composés organiques apolaires.

Le site 2 est très chargé en composés organiques contrairement au site 1 où nous avons détecté uniquement sept composés.

I-4-3-1-6) 6^{ème} campagne :

- LLE/ chloroforme :

D'après les chromatogrammes représentant les pics des composés extractibles au chloroforme des extraits des sites 1 et 2 durant la 6^{ème} campagne (annexe1, figures 17,18), nous constatons que ces deux sites présentent moins de micropolluants organiques. Les charges polluantes correspondant à ces deux sites ont nettement diminué ; ceci est dû à l'effet de dilution.

Pour les eaux du port de pêche, nous remarquons que ce site est plus chargé en composés organiques et présente une charge polluante de 15,695 mg/l.

Cette campagne a été effectuée au mois de décembre après de forte chute de pluie.

-LLE/ hexane :

Nous avons relevé au cours de cette campagne la diminution des taux de pollution des différents sites étudiés. La charge polluante des eaux du port de pêche correspondant à l'extraction par l'hexane est inférieure à celle obtenue par le chloroforme contrairement à ce que nous avons obtenu avec les eaux des sites 1 et 2.

D'une manière générale, Les chromatogrammes des différents sites étudiés lors de la 1^{ère} et la 2^{ème} campagne présentent plusieurs pics, mais les charges polluantes sont faibles. Les deux campagnes ont été effectuées au mois d'avril et juin respectivement. Lors de ces deux campagnes, il apparaît clairement que le déversement de l'oued Djendjen dans la mer est la principale source de pollution du port de pêche puisque la plupart des pics obtenus dans le chromatogramme de l'extrait du site 2 se retrouvent dans celui du port de pêche.

Une forte pollution a été signalée durant la 3^{ème} et la 4^{ème} campagne. Un taux de pollution maximum égal à 168,36 mg/l a été enregistré durant la 3^{ème} campagne dans le site 2 pour l'extrait obtenu avec le chloroforme et une charge polluante égale à 132,977 mg/l a été signalée dans le site 3 toujours pour l'extrait obtenu avec le chloroforme. Un tel résultat peut être attribué aux différents rejets domestiques et industriels de la zone de Ouled Saleh dans la commune Emir Abdelkader (Taher) que reçoit le site 2 et qui se diffusent jusqu'au port de pêche ainsi que sa situation à proximité des serres. D'un point de vue temporel, la forte pollution signalée lors de ces deux campagnes est due au phénomène de concentration puisque les deux campagnes ont été effectuées pendant des périodes sèches (mois de Juillet et septembre). Pour le site 1, malgré qu'il ne reçoit pas de rejets industriels, il présente une forte pollution cela peut être attribué au déversement des eaux d'égout chargées en déchets domestiques. Les taux de pollution ont diminué lors de la 5^{ème} et la 6^{ème} campagne pour tous les sites étudiés et les chromatogrammes des différents extraits présentent moins de pics par rapport aux campagnes précédentes, cela est due à l'effet de dilution sachant que les deux prélèvements ont été effectués durant des périodes de pluie (novembre et décembre).

I-4-3-2) Echantillons extraits par SPE

D'après la figure 37, nous constatons que le chromatogramme de l'extrait du site 2 prélevé lors de la 4^{ème} campagne et obtenu par SPE est plus chargé de pics que celui du même site obtenu par LLE. De nouveaux pics apparaissent dans le chromatogramme obtenu par l'extraction SPE comme les pics sortants à des temps de rétention égaux à : 5,425, 8,752, 10,914, 18,728, 18,975, 24,744, 27,382. L'extraction SPE semble être plus spécifique pour certains composés que l'extraction liquide-liquide.

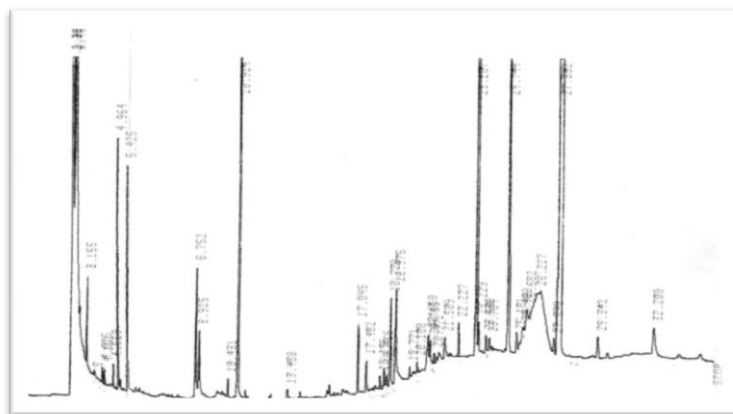


Figure 37: Chromatogramme d'extrait du site 2 obtenu par SPE lors de la 4^{ème} campagne.

La figure 38 représente le chromatogramme de l'extrait du site3 obtenu par SPE. Ce chromatogramme présente moins de pic par rapport à celui du même échantillon obtenu par LLE.

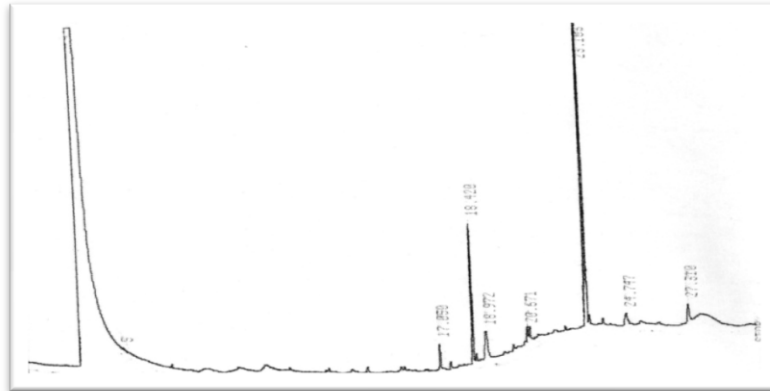


Figure 38: Chromatogramme d'extrait du site 3 obtenu par SPE lors de la 4^{ème} campagne.

I-4-3) Identification des micropolluants organiques

I-4-3-1) Par GC-MS :

Compte tenu de la complexité des échantillons à analyser, et dont beaucoup parmi eux contiennent plusieurs pics chromatographiques (chromatogrammes chargés), nous avons axé nos identifications, par couplage GC/MS, par rapport aux composés majoritaires.

I-4-3-1-1) Extraction LLE :

I-4-3-1-1-1) 1^{ère} campagne :

- LLE chloroforme :

D'après les résultats représentés dans les tableaux 15 et 16, nous remarquons que les échantillons de cette campagne ne présentent pas une forte pollution et tous les micropolluants se trouvant dans le site2 sont présents aussi dans le site3.

Tableau 15 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 1^{ère} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Height	Name	Base m/z
1	3.329	363351	130701	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.00
2	8.319	898866	178718	Undecane, 3-methyl-	57.05
3	8.586	524167	100303	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.480	759537	280193	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	340.95
5	18.983	451548	157661	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.00
6	21.652	238920	102889	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	355.00
7	23.851	103387	45195	1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-Decamethyl-5-(trimethylsiloxy)hexasiloxane	73.05
		3339776	995660		

Tableau16: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 1ère campagne.

Peak#	R.Time	Area	Height	Name	Base m/z
1	3.351	230934	82649	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	280.95
2	8.336	2902447	560939	Undecane, 3-methyl-	57.05
3	8.603	429127	80714	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.486	616985	190925	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	340.90
5	18.990	376446	126143	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.654	196484	76241	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	354.95
7	30.524	36608	15947	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	91.00
8	30.677	178934	55894	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	91.00
		4967965	1189452		

- LLE hexane :

Les tableaux 17 et 18, présentent les composés extractibles par l'hexane. Nous remarquons que ces échantillons ne sont pas trop chargés en micropolluants organiques et tous les composés détectés dans le site2 sont présents aussi dans le site3.

Tableau 17 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane durant la 1ère campagne.

Peak#	R.Time	Area	Height	Name	Base m/z
1	3.331	188018	68759	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.05
2	8.322	504383	102069	Undecane, 3-methyl-	57.05
3	8.592	420894	81134	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.481	612749	212142	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
5	18.983	310060	113649	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.652	200773	64895	Silane, [[4-[1,2-bis(trimethylsilyloxy)ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)]bis(trimethylsilyloxy)hexasiloxane	355.00
7	23.850	72569	26151	1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-Decamethyl-5-(trimethylsilyloxy)hexasiloxane	73.05
8	25.782	40382	12920	2-(2',4',6',8'-Heptamethyltetrasiloxan-2'-yloxy)-2,4,4,6,6,8,8,10,10-norbornane	73.05
9	30.679	132782	31568	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	91.05
		2482610	713287		

Tableau 18 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 1ère campagne.

Peak#	R.Time	Area	Height	Name	Base m/z
1	3.351	638345	281512	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	280.95
2	8.341	4339593	853997	Undecane, 3-methyl-	57.05
3	8.604	1303621	265331	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.486	1693066	529409	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	340.90
5	18.991	846192	291102	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.654	339056	142651	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	354.95
7	23.851	107348	55665		73.05
8	25.783	62531	18923	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	73.00
		9329752	2438590		

I-4-3-1-1-2) 2^{ème} campagne :

- LLE chloroforme :

D'après les tableaux (19, 20, 21) représentant les composés détectables par GC-MS des différentes eaux échantillonnées durant la 2^{ème} campagne et qui sont extractible au chloroforme, nous remarquons que plusieurs micropolluants ont été détectés. Le 1,4-dichlorobenzène et l'eicosane ont été détecté dans le site 1 et le site 2 et n'ont pas été trouvé dans le site 3. Le 3-méthylundécane, le dibutylphtalate et le di-n-octylphtalate ont été détectés uniquement dans le site 1. Le tetratriacontane et le pentatriacontane ont été détecté dans le site 2.

Tableau 19: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.500	706303	1.58	261046	1.63	alpha -Pinene	93.10
2	3.163	5634167	12.61	1318267	8.24	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
3	3.378	297627	0.67	101517	0.63	Cyclopentene, 3-isopropenyl-5,5-dimethyl-	28.00
4	8.349	719570	1.61	136544	0.85	Undecane, 3-methyl-	57.05
5	18.983	265007	0.59	76065	0.48	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	20.328	132030	0.30	39906	0.25	2-Decene, 2,4-dimethyl-	83.00
7	23.284	551343	1.23	104554	0.65	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	149.10
8	24.449	541741	1.21	170730	1.07	Dibutyl phthalate	149.10
9	25.527	853070	1.91	367102	2.29	Eicosane	57.05
10	26.682	1402508	3.14	423917	2.65	Eicosane	57.05
11	27.794	1456710	3.26	517750	3.24	Eicosane	57.05
12	28.850	1747151	3.91	754975	4.72	Eicosane	57.05
13	29.303	276536	0.62	110418	0.69	Eicosane	57.05
14	29.600	19203722	42.99	8585321	53.67	Hexatriacontane	57.05
15	29.870	2075160	4.65	679863	4.25	Hexatriacontane	57.05
16	30.849	8810451	19.72	2347759	14.68	Di-n-octyl phthalate	149.10
		44673096	100.00	15995734	100.00		

Tableau 20: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.511	1113231	2.38	247120	1.67	alpha -Pinene	93.10
2	3.164	6211437	13.29	1167102	7.90	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
3	3.388	508610	1.09	111371	0.75	Cyclopentene, 3-isopropenyl-5,5-dimethyl-	93.10
4	8.620	914159	1.96	158891	1.08	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
5	15.489	3828494	8.19	1153950	7.81	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
6	18.989	2385083	5.10	749958	5.08	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
7	21.653	1098812	2.35	458129	3.10		73.05
8	23.287	554594	1.19	117993	0.80	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.10
9	24.450	682648	1.46	198199	1.34		149.10
10	25.086	1467636	3.14	93547	0.63	Tetratriacontane	57.05
11	27.795	690449	1.48	205919	1.39	Eicosane	57.05
12	28.853	1799336	3.85	488043	3.30	Hexatriacontane	57.05
13	29.177	372536	0.80	70614	0.48	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
14	29.600	16112207	34.46	7233874	48.98	Hexatriacontane	57.05
15	29.870	1724120	3.69	370569	2.51	Hexatriacontane	57.05
16	30.679	709000	1.52	117237	0.79	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
17	30.850	5058105	10.82	1500385	10.16	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.10
18	31.000	1520040	3.25	327527	2.22	Pentatriacontane	57.05
		46750497	100.00	14770228	100.00		

Tableau 21: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.341	757518	2.75	200093	2.39	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.15
2	8.568	4232751	15.37	735677	8.78	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
3	15.471	6055742	21.98	2194759	26.20	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
4	18.974	2731167	9.92	1224660	14.62	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
5	19.744	112310	0.41	38265	0.46	2-Furamethanol, tetrahydro-, acetate	71.05
6	21.645	997302	3.62	373629	4.46	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
7	29.579	5276653	19.16	1989249	23.75	Hexatriacontane	57.00
8	30.833	7381532	26.80	1619309	19.33	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.10
		27544975	100.00	8375641	100.00		

- LLE hexane :

D'après les tableaux (22, 23, 24) nous remarquons que six composés n'ont pas été identifiés dans le site 2. La plupart des micropolluants qui se trouvent dans le site 2 c'est des hydrocarbures linéaires (heneicosane, eicosane, tetratetracontane, pentatriacontane). Le 3-

méthylundecane a été détecté dans le site 1 et le site 3, alors que le dibutylphtalate a été détecté uniquement dans le site 1.

Tableau 22: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.458	2305553	5.51	330300	2.46	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	43.05
2	3.348	1487703	3.55	452187	3.37	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.15
3	8.326	1744207	4.17	353008	2.63	Undecane, 3-methyl-	57.05
4	8.593	3423440	8.18	653643	4.87	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
5	13.166	406701	0.97	110434	0.82	2-Undecanone	58.00
6	15.482	4896993	11.70	1595332	11.89	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
7	18.985	2579033	6.16	822109	6.13	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
8	21.652	1310419	3.13	562091	4.19	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	355.20
9	23.850	710695	1.70	273349	2.04	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	24.443	407526	0.97	106494	0.79	Dibutyl phthalate	149.10
11	25.775	410506	0.98	138294	1.03	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
12	27.553	352737	0.84	109972	0.82	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
13	29.398	11630359	27.78	4950693	36.90	Hexatriacontane	57.05
14	30.849	10194351	24.35	2959426	22.06	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.10
		41860223	100.00	15417332	100.00		

Tableau 23: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.124	862145	2.63	141809	1.31		28.00
2	2.431	4457205	13.61	644663	5.95	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	43.05
3	3.348	237933	0.73	87617	0.81	3-Carene	93.10
4	15.479	648199	1.98	231195	2.13	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
5	18.984	579479	1.77	195897	1.81	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	19.750	221187	0.68	42439	0.39		28.00
7	20.151	312063	0.95	59884	0.55	Butanoic acid, anhydride	28.00
8	21.652	431462	1.32	162031	1.50		73.05
9	23.284	569411	1.74	129912	1.20	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.10
10	24.448	728088	2.22	240795	2.22	Dibutyl phthalate	149.10
11	25.326	211950	0.65	102026	0.94	Heneicosane	57.05
12	27.794	495269	1.51	134170	1.24		28.00
13	28.852	804203	2.46	234463	2.17	Eicosane	57.05
14	29.271	776926	2.37	84540	0.78	Tetratriacontane	57.05
15	29.399	15403108	47.05	6852798	63.28	Hexatriacontane	57.05
16	29.868	852573	2.60	206336	1.91	Hexatriacontane	57.05
17	30.125	289997	0.89	20783	0.19		28.00
18	30.225	311985	0.95	11287	0.10		28.00
19	30.849	3871311	11.82	1106553	10.22	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.10
20	30.997	676095	2.07	140263	1.30	Pentatriacontane	57.05
		32740589	100.00	10829463	100.00		

Tableau 24: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 2^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.433	2712252	8.11	367450	3.84	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	43.05
2	5.332	252982	0.76	76070	0.80	Tricyclo[2.2.1.0(2.6)]heptane, 1,3,3-trimethyl-	281.10
3	8.296	2286016	6.84	432908	4.53	Undecane, 3-methyl-	57.05
4	8.560	1197136	3.58	211707	2.21	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
5	15.473	3767852	11.27	1433986	15.00	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
6	18.975	2071833	6.20	945477	9.89	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
7	21.647	858795	2.57	350822	3.67	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
8	23.276	144910	0.43	46440	0.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.05
9	23.841	327793	0.98	110016	1.15	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	25.774	257754	0.77	98408	1.01	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
11	27.548	180426	0.54	61089	0.64	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
12	27.775	203059	0.61	42250	0.44	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester	57.05
13	29.379	5309064	15.88	2080904	21.56	Hexatriacontane	57.05
14	29.852	267923	0.80	94402	0.99	Eicosane	57.05
15	30.835	13597705	40.67	3230204	33.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.05
		33435498	100.00	9560133	100.00		

I-4-3-1-1-3) 3^{ème} campagne :

- LLE chloroforme

Les tableaux (25, 26 27) montrent que presque tous les micropolluants qui se trouvent dans le site 1 sont présent dans le site 2. Le phénol, l'heneicosane, le tricosane et l'octacosane sont présents uniquement dans le site 2. Nous n'avons pas détecté ces micropolluants dans le site 3. La figure 39 représente le spectre de masse du tricosane.

Tableau 25: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme durant la 3^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.160	2528306	1.76	626617	1.32	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
2	23.024	852116	0.59	416712	0.88	Heptadecane	57.05
3	24.436	4054572	2.83	1092339	2.30	Diburyl phthalate	149.05
4	25.524	3746336	2.61	1869796	3.93	Eicosane	57.05
5	26.677	6110582	4.26	2799460	5.88	Eicosane	57.00
6	27.788	9042698	6.31	2864508	6.02	Eicosane	57.05
7	28.475	658338	0.46	259185	0.54	Pentatriacontane	57.05
8	28.849	10853096	7.57	5351304	11.25	Eicosane	57.05
9	29.509	4057784	2.83	858655	1.80		57.00
10	29.617	80142524	55.88	24863740	52.25	Tetraatriacontane	57.05
11	29.872	21362344	14.90	6582824	13.83	Tetracosane	57.05
		143408696	100.00	47585140	100.00		

Tableau 26 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par chloroforme durant la 3^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.703	15255311	4.27	4900916	6.58	Phenol	94.05
2	3.151	6838654	1.92	2091812	2.81	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
3	21.648	927947	0.26	390854	0.53	Sulfurous acid, octadecyl 2-propyl ester	57.05
4	22.271	1063652	0.30	346159	0.47	Tetradecanoic acid	73.00
5	23.278	2022402	0.57	712654	0.96	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.05
6	23.829	1806733	0.51	497693	0.67	1-Octadecanol	43.05
7	24.445	7970632	2.23	2379539	3.20	Diburyl phthalate	149.05
8	24.826	2690353	0.75	728502	0.98	n-Hexadecanoic acid	73.05
9	25.525	1665465	0.47	830475	1.12	Eicosane	57.05
10	26.279	2407850	0.67	773695	1.04	1-Octadecanol	83.10
11	26.679	3270173	0.92	1068323	1.44	Heneicosane	57.05
12	27.147	2009794	0.56	472051	0.63	Octadecanoic acid	43.05
13	27.795	10307337	2.89	4277941	5.75	Eicosane	57.05
14	27.919	2785247	0.78	838053	1.13	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 8-methylnonyl	149.05
15	28.850	15651737	4.39	4147036	5.57	Tricosane	57.05
16	29.275	38392909	10.76	2114205	2.84	Hexatriacontane	57.05
17	29.624	135392358	37.94	35585639	47.81	Octacosane	57.05
18	29.873	28572302	8.01	7381485	9.92	Tetracosane	57.05
19	30.430	77838157	21.81	4900376	6.58	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
		356869013	100.00	74437408	100.00		

Tableau 27: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 3^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	24.588	16451275	19.21	2703790	15.29	13-Docosenamido, (Z)-	59.00
2	28.751	37383999	43.64	6314835	35.72	Hexatriacontane	57.05
3	30.851	31825230	37.15	8661867	48.99	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.05
		85660504	100.00	17680492	100.00		

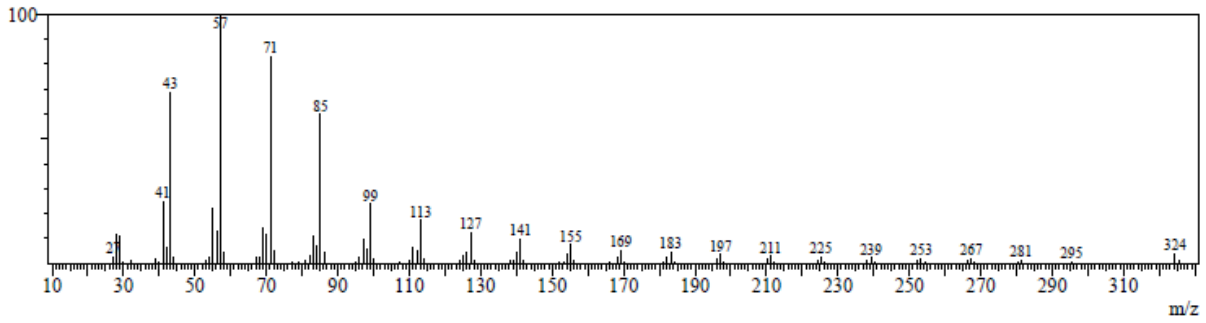


Figure 39 : Spectre de masse du tricosane.

- LLE hexane :

Durant cette campagne de prélèvement, plusieurs micropolluants ont été détectés dans le site 3 dont six n'ont pas été identifiés. Des hydrocarbures linéaires et des hydrocarbures halogénés et le 2-methylpropylbenzene ont été détectés dans le site 1.

Tableau 28 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane durant la 3^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.479	2121083	2.30	352597	1.40		43.05
2	3.244	6169700	6.68	1908785	7.58	Benzene, (2-methylpropyl)-	91.05
3	25.106	10826792	11.73	929952	3.69	Hexatriacontane	57.05
4	28.140	1925368	2.09	391450	1.55	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	57.05
5	28.892	11440791	12.39	2329053	9.24	Hexatriacontane	57.05
6	29.598	10230055	11.08	4605546	18.28	Hexatriacontane	57.05
7	30.344	3445218	3.73	466690	1.85	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	57.05
8	30.853	34405643	37.27	11352940	45.06	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.05
9	31.008	11760761	12.74	2858684	11.35	Nonacosane	57.05
		92325411	100.00	25195697	100.00		

Tableau 29 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 3^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	21.650	2433009	1.15	398709	1.04	3-(2-Isopropyl-5-methylphenyl)-2-methylpropionamide	119.10
2	22.005	4306005	2.04	866676	2.26	Tetradecanoic acid	73.00
3	22.220	3006568	1.42	639979	1.67	1,5-Cyclooctadiene, 3,4,7,8-tetrakis(1-methylethyl)-	253.25
4	22.498	3509189	1.66	527631	1.37	Oxacyclohexadecan-2-one	55.00
5	22.625	5161086	2.44	507891	1.32	Kaur-15-ene, (5.alpha.,9.alpha.,10.beta.)-	132.10
6	22.879	7167398	3.39	1573730	4.10	Benzene, 1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-	132.10
7	23.018	2621834	1.24	791331	2.06	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)-	149.05
8	23.308	8409474	3.98	956531	2.49	Benzocyclododecene, 2,3-diethyl-4a,5,6,7,8,9,10,11-octahydro-	229.20
9	23.456	5729003	2.71	1235253	3.22	Pentadecanoic acid	73.00
10	23.524	7095134	3.36	955213	2.49		119.10
11	23.756	5199305	2.46	677996	1.77	Kaur-15-ene, (5.alpha.,9.alpha.,10.beta.)-	229.20
12	23.950	3449923	1.63	671330	1.75	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2,6,6,9-tetramethyl-	119.10
13	24.174	2035679	0.96	455605	1.19		231.25
14	24.350	3934218	1.86	589817	1.54		43.00
15	24.468	8223978	3.89	1535991	4.00	6-Octadecenoic acid, (Z)-	55.00
16	24.865	32930811	15.38	5933179	15.46	n-Hexadecanoic acid	73.00
17	25.275	4232858	2.00	303882	0.79		57.05
18	25.689	3897188	1.84	298130	0.78	Oleic Acid	55.00
19	26.000	1367953	0.65	316210	0.82	Pentadecanoic acid	43.05
20	26.253	3014379	1.43	753155	1.96	1-Octadecanol	83.10
21	26.725	2976366	1.41	475825	1.24	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	67.00
22	26.846	11643335	5.51	2903901	7.57	Oleic Acid	55.00
23	27.158	6484997	3.07	1876341	4.89	Octadecanoic acid	43.05
24	27.781	2489717	1.18	651862	1.70	Heneicosane	57.05
25	28.858	7199007	3.41	1023577	2.67		57.05
26	29.321	5057154	2.39	488295	1.27		59.00
27	29.599	19502316	9.23	8065341	21.02	Hexatriacontane	57.05
28	30.411	10564012	5.00	954818	2.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
29	30.629	27754200	13.13	1950159	5.08	Triacontane, 1-bromo-	57.05
		211396096	100.00	38378358	100.00		

I-4-3-1-1-4) 4^{ème} campagne :

- LLE chloroforme :

D'après les tableaux (30, 31, 32), nous remarquons que le site 3 est très chargé en micropolluants organiques. Plusieurs composés ont été détectés dans ce site et n'ont pas été trouvés dans les deux autres sites citons parmi ces composé : le 1,2-dimethoxybenzene, l'heptadecane, le 1-chlorotertadecane, l'heneicosane et le 1,2-dimethoxy-4-nitrobenzene. Dans les sites 1 et 3 nous avons détecté le 1,4-dichlorobenzene alors que dans le site 2 nous avons détecté le 1,3-dichlorobenzene. Le dibutylphtalate a été trouvé dans tous les sites de prélèvement. Les figures (40, 41) représentent les spectres de masse du dibutylphtalate et du 1,4-dichlorobenzène respectivement.

Tableau 30: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.129	1500889	2.04	495753	2.08	Benzene, 1,4-dichloro-	146.05
2	3.325	742191	1.01	242930	1.02	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.20
3	8.514	3911796	5.33	753783	3.17	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.442	7026759	9.57	2347582	9.86	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
5	18.949	3990246	5.43	1793833	7.34	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.609	2819999	3.84	802811	3.37	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	355.25
7	22.504	929274	1.27	157817	0.66	1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-	194.10
8	24.400	381937	0.52	115715	0.49	Dibutyl phthalate	149.10
9	29.550	3214605	4.38	1522876	6.40	Hexatriacontane	57.05
10	30.819	48913616	66.61	15564767	65.40	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.10
		73436312	100.00	23797867	100.00		

Tableau 31: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.167	894063	0.86	173791	0.44	Benzene, 1,3-dichloro-	146.05
2	3.369	431393	0.41	137208	0.35	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.20
3	8.551	4295154	4.12	676693	1.71	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
4	15.448	7561988	7.25	2592182	6.55	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
5	18.950	5321649	5.10	2217078	5.60	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.620	3516632	3.37	1250735	3.16	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
7	23.808	2102796	2.02	730290	1.84	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
8	24.402	488662	0.47	160517	0.41	Dibutyl phthalate	149.10
9	25.747	1670222	1.60	686044	1.73	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	29.128	1483395	1.42	549933	1.39	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
11	29.572	71980988	69.02	29434783	74.34	Hexatriacontane	57.05
12	29.825	1148464	1.10	338677	0.86	Eicosane	57.05
13	30.855	3396478	3.26	648250	1.64	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
		104291884	100.00	39596181	100.00		

Tableau 32: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.157	1045468	0.25	237739	0.23	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
2	3.344	1027248	0.24	298973	0.29	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.20
3	5.838	2425927	0.58	371867	0.36	Benzene, 1,2-dimethoxy-	138.10
4	8.532	6956919	1.65	1134323	1.10	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
5	15.448	11268273	2.67	3991544	3.87	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
6	18.950	8427183	2.00	3714565	3.60	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
7	19.310	1889410	0.45	311733	0.30	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-nitro-	183.05
8	21.375	879393	0.21	59410	0.06		105.10
9	21.621	5908662	1.40	2322637	2.25	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	22.235	751300	0.18	214804	0.21	Tetradecanoic acid	73.05
11	22.983	957774	0.23	357803	0.35	Heptadecane	57.00
12	23.141	535523	0.13	143951	0.14	Tetradecane, 1-chloro-	57.05
13	23.249	443853	0.11	156962	0.15	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.05
14	23.864	17823780	4.23	3802207	3.69	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,	57.05
15	24.126	384790	0.14	133698	0.13	2,5-di-tert-Butyl-1,4-benzoquinone	205.10
16	24.274	605736	0.14	217811	0.21	Heneicosane	57.00
17	24.400	3104862	0.74	1105514	1.07	Dibutyl phthalate	149.10
18	24.802	5874374	1.39	1601722	1.55	n-Hexadecanoic acid	73.05
19	25.222	5922474	1.41	1979253	1.92	Hexadecanoic acid, ethyl ester	88.05
20	25.350	512576	0.12	154253	0.15	2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-2-(((2-methyl	69.05
21	25.475	892658	0.21	283463	0.27	Eicosane	57.05
22	25.747	3564985	0.85	1366322	1.32	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
23	26.249	20724301	4.92	8199333	7.95	1-Octadecanol	83.10
24	26.779	3928878	0.93	249538	0.24	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
25	26.875	1084655	0.26	210038	0.20	9-Tricosene, (Z)-	55.00
26	27.127	8476522	2.01	2108803	2.04	Octadecanoic acid	43.05
27	27.247	8711467	2.07	3015799	2.92	Ethyl Oleate	55.00
28	27.513	5615528	1.33	1447471	1.40	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
29	27.750	10427062	2.47	4994657	4.84	Eicosane	57.05
30	27.875	1018932	0.24	339569	0.33	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl e	149.10
31	28.525	2188551	0.52	203398	0.20	Heneicosane, 11-decyl-	57.05
32	28.804	8127752	1.93	2717389	2.63	Eicosane	57.05
33	29.130	15635320	3.71	1735180	1.68	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
34	29.475	5951028	1.41	1168735	1.13		57.05
35	29.593	157816371	32.70	38873243	37.88	Hexatriacontane	57.05
36	29.827	29219169	6.93	6729628	6.52	Tetracosane	57.05
37	30.152	18524765	4.40	1394116	1.35	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.10
38	30.384	40943281	9.72	2862901	2.77	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.10
39	30.657	21633433	5.13	2968136	2.88	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
		421429983	100.00	103178488	100.00		

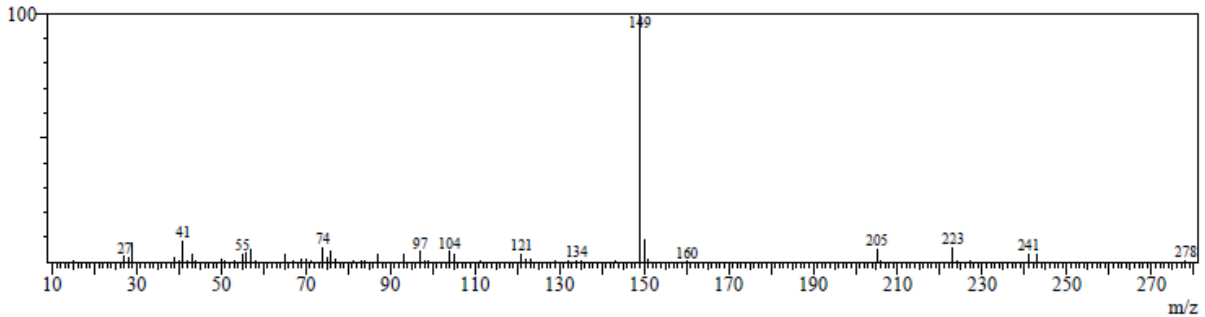


Figure 40 : Spectre de masse du dibutylphthalate.

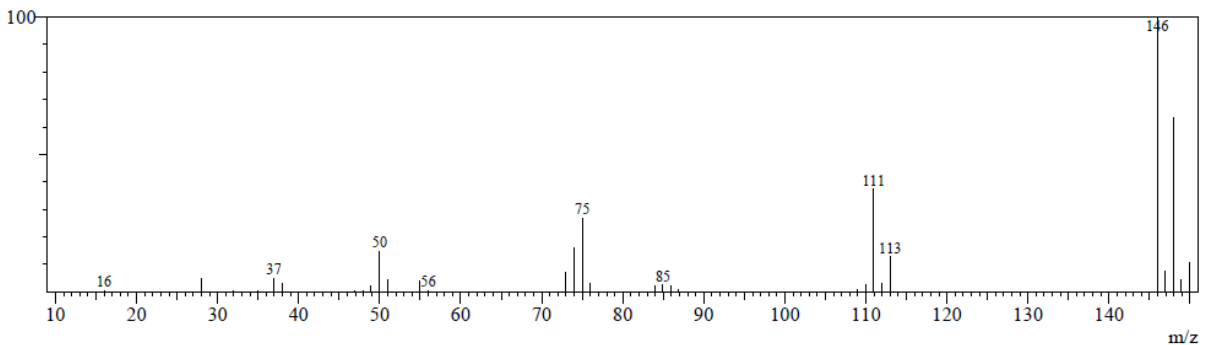


Figure 41 : Spectre de masse du 1,4-dichlorobenzène.

- LLE hexane :

Nous remarquons d'après les tableaux (33, 34, 35) que le nombre de micropolluants détectés lors de cette campagne de prélèvement a diminué par rapport à la LLE par le chloroforme. Le dibutylphthalate a été détecté uniquement dans le site1. Dans le site2 nous avons détecté le di-n-octylphthalate. L'eicosane a été détecté dans les sites 2 et 3 et le tetracosane a été détecté uniquement dans le site3.

Tableau 33 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.333	393639	0.39	134705	0.42	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.20
2	8.527	2905449	2.90	611998	1.93	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
3	15.445	4773900	4.77	1688904	5.31	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
4	18.950	2236635	2.23	1027036	3.23	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
5	21.612	1039613	1.04	298408	0.94	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
6	22.497	1478846	1.48	232752	0.73	1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-	194.10
7	23.177	852938	0.85	221804	0.70	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)-	149.10
8	24.389	318714	0.32	74629	0.23	Dibutyl phthalate	149.10
9	29.550	586082	0.59	285958	0.90	Hexatriacontane	57.05
10	30.826	85596980	85.44	27206613	85.60	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.10
		100182816	100.00	31782809	100.00		

Tableau 34 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.323	600596	1.36	153191	1.07	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.20
2	8.508	4235978	9.62	702806	4.90	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
3	15.443	7523802	17.09	2208227	15.40	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
4	18.951	4733504	10.75	1685617	11.76	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
5	21.624	3206454	7.28	997657	6.96	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
6	23.821	2202272	5.00	670115	4.67	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
7	25.749	1292568	2.94	500341	3.49	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
8	26.253	885427	2.01	183452	1.28	1-Octadecanol	83.10
9	26.766	1532975	3.48	178750	1.25	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	27.520	890900	2.02	314084	2.19	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
11	27.750	914420	2.08	416818	2.91	Eicosane	57.05
12	29.551	14616818	33.20	6070919	42.35	Hexatriacontane	57.05
13	30.354	1386774	3.15	253622	1.77	Di-n-octyl phthalate	149.10
		44022488	100.00	14335599	100.00		

Tableau 35 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 4^{ème} campagne.

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	8.506	5022905	5.86	1043277	3.48	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
2	15.439	8522482	9.94	2681470	8.93	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
3	18.948	5367368	6.26	2405209	8.01	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
4	21.617	3081137	3.59	1072310	3.57	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
5	23.806	1813206	2.11	624794	2.08	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
6	25.746	1228941	1.43	495388	1.65	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
7	27.515	1326944	1.55	436434	1.45	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
8	27.749	882300	1.03	407999	1.36	Eicosane	57.05
9	29.129	1439362	1.68	476658	1.59	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	29.569	50938796	59.42	18968478	63.20	Hexatriacontane	57.05
11	29.824	1070172	1.25	319315	1.06	Tetracosane	57.05
12	30.653	5037426	5.88	1080082	3.60	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
		85731039	100.00	30011414	100.00		

I-4-3-1-1-5) 5^{ème} campagne :

- LLE chloroforme :

Lors de cette campagne nous avons détectés le dibutylphthalate dans le site 1 et le site 2, le tetracosane dans les sites 1 et 3 et plusieurs composés n'ont pas pu être identifiés dans le site3.

Tableau 36: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.500	233873	0.78	63618	0.59	Cyclopropene, 1-methyl-3-(2-methylcyclopropyl)-	57.00
2	3.169	249208	0.83	59157	0.55		145.95
3	15.825	128728	0.43	47757	0.45	2,4,4-Trimethyl-1-pentyl methylphosphonofluoridate	97.05
4	15.997	463127	1.55	139828	1.30	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	57.00
5	21.596	2589237	8.65	922979	8.61	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.05
6	23.248	222398	0.74	81117	0.76	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.00
7	24.075	658977	2.20	297259	2.77	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.05
8	24.169	1009882	3.37	379362	3.54	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.05
9	24.402	429046	1.43	128959	1.20	Dibutyl phthalate	149.00
10	24.545	1282103	4.28	496605	4.63	4-t-Butyl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.05
11	28.802	1037153	3.48	242961	2.37		57.00
12	29.556	20423913	68.20	7359171	68.68	Hexatriacontane	57.05
13	29.825	1219576	4.07	496230	4.63	Tetracosane	57.00
		29947221	100.00	10715003	100.00		

Tableau 37: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	15.443	7025140	3.46	2422483	3.94	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
2	18.949	9605540	4.73	4415490	7.18	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
3	21.604	13081290	6.44	3840596	6.25	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	355.15
4	23.811	4975340	2.45	1205289	1.96	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
5	24.175	2930289	1.44	902003	1.47	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl heptyl ester	97.10
6	24.397	2189997	1.08	726020	1.18	Dibutyl phthalate	149.10
7	24.543	4435317	2.18	1481002	2.41	4-t-Butyl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.10
8	24.793	2124384	1.05	380298	0.62	n-Hexadecanoic acid	43.05
9	25.748	2845043	1.40	1091757	1.78	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
10	27.517	2392326	1.18	798583	1.30	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
11	29.592	107137082	52.77	31984367	52.02	Hexatriacontane	57.05
12	29.825	2958595	1.46	1354186	2.20	Hexatriacontane	57.05
13	30.631	2403717	1.18	765292	1.24	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
14	30.815	38904972	19.16	10117093	16.45	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.10
		203009032	100.00	61484459	100.00		

Tableau 38: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.472	458328	2.00	144102	2.05		28.00
2	2.576	384051	1.68	114890	1.64		28.00
3	3.129	961479	4.20	244893	3.49	Benzene, 1,4-dichloro-	145.95
4	15.984	400666	1.75	130044	1.85	1-Hexene, 2,4,4-triethyl-	57.05
5	18.451	182310	0.80	48672	0.69		57.00
6	19.705	430013	1.88	137861	1.97	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2	71.00
7	21.646	2111439	9.23	105781	1.51		177.00
8	24.074	458005	2.00	204200	2.91	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl heptyl ester	97.10
9	24.165	714330	3.12	227604	3.24	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
10	24.550	841618	3.68	270310	3.85	4-t-Butyl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.10
11	28.801	668265	2.92	202060	2.88		57.00
12	29.549	1825864	7.98	843892	12.03	Hexatriacontane	57.05
13	29.824	966973	4.23	440951	6.29	Tetracosane	57.05
14	30.530	402305	1.76	93321	1.33		57.05
15	30.801	12066890	52.76	3806990	54.26	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.00
		22872536	100.00	7015571	100.00		

- LLE hexane :

Lors de cette campagne, la LLE par l'hexane nous a permis de détecter plus de composés par rapport à la LLE par le chloroforme. La majorité des micropolluants détectés sont des hydrocarbure linéaires et sont présents dans tout les sites étudiés citons ; le undecane, le dodecane , le tridecane, le tetradecane , le pentadecane et le tetracosane. Le dibutylphtalate et l'eicosane ont été détectés dans les sites 1 et 2 et le 1,4-dichlorobenzene a été détecté dans le site 3 uniquement. Les figures (42, 43, 44, 45, 46) représentent les spectres de masse du décane, dodécane, tridécane, tetradécane, et du pentadécane respectivement.

Tableau 39 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.451	451063	0.37	182196	0.48	alpha -Pinene	93.05
2	2.870	1745414	1.44	640888	1.69	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylène-	93.05
3	3.302	3081092	2.54	853420	2.25	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	281.05
4	3.582	16696945	13.77	5330903	14.04	D-Limonene	68.00
5	4.104	2188424	1.81	673245	1.77	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-méthylethyl)-	93.05
6	5.426	546818	0.45	166072	0.44	Undecane	57.05
7	8.492	8427228	6.95	1662559	4.38	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
8	9.871	745949	0.62	136830	0.36	Dodecane	57.05
9	13.973	1037317	0.86	386887	1.02	Tridecane	57.00
10	15.434	12077862	9.96	3880022	10.22	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
11	16.481	1301924	1.07	491474	1.29	Tetradecane	57.05
12	18.450	661987	0.55	226478	0.60	Pentadecane	57.05
13	18.946	6398170	5.28	2575063	6.78	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
14	21.602	4786880	3.95	1435739	3.78	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	355.05
15	23.804	1152419	0.95	462760	1.22	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
16	24.156	446162	0.37	179473	0.47	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
17	24.399	1049060	0.87	326300	0.86	Dibutyl phthalate	149.05
18	24.525	1256404	1.04	315811	0.83	4- <i>t</i> -Butyl-2-(1-méthyl-2-nitroéthyl)cyclohexanone	97.10
19	24.750	1734833	1.43	122061	0.32		57.05
20	25.744	650264	0.54	226628	0.60	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
21	28.704	1235810	1.02	249505	0.66	Eicosane	57.00
22	28.800	636537	0.53	281838	0.74		57.05
23	29.549	13243797	10.93	6017178	15.84	Hexatriacontane	57.05
24	29.821	1198823	0.99	374515	0.99	Tetracosane	57.05
25	30.807	38461853	31.73	10780849	28.39	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-éthylhexyl)	149.05
		121213035	100.00	37978694	100.00		

Tableau 40: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.246	1609990	1.97	595219	2.15	Decane	57.05
2	9.870	1145675	1.40	215671	0.78	Dodecane	57.05
3	13.972	1446462	1.77	525418	1.90	Tridecane	57.05
4	16.479	2009763	2.46	791444	2.86	Tetradecane	57.05
5	21.582	3083519	3.78	994246	3.60	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.10
6	24.155	2077171	2.54	507156	1.84	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
7	24.391	1267336	1.55	314060	1.14	Dibutyl phthalate	149.05
8	24.525	1736170	2.13	673623	2.44	4- <i>t</i> -Butyl-2-(1-méthyl-2-nitroéthyl)cyclohexanone	97.10
9	26.603	1636919	2.01	660978	2.39	Eicosane	57.05
10	27.726	3642879	4.46	1618140	5.86	Eicosane	57.05
11	28.797	4527839	5.55	1962052	7.10	Tricosane	57.00
12	29.548	10037891	12.30	4545433	16.45	Hexatriacontane	57.05
13	29.817	4803130	5.88	1637490	5.93	Tetracosane	57.05
14	30.175	3347143	4.10	176973	0.64		28.00
15	30.803	39265776	48.10	12417539	44.93	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
		81637663	100.00	27635442	100.00		

Tableau 41 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 5^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.450	288677	1.57	110700	2.14	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, 2-aminobenzoate	93.05
2	2.866	260672	1.42	86009	1.66	beta-Pinene	93.05
3	3.125	195262	1.06	62911	1.21	Benzene, 1,4-dichloro-	145.95
4	3.244	1225418	6.67	353360	6.82	Decane	43.05
5	3.581	1601982	8.72	510604	9.86	D-Limonene	68.00
6	4.101	168189	0.92	50458	0.97	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	93.05
7	5.426	488986	2.66	153084	2.96	Undecane	57.05
8	9.865	755393	4.11	116553	2.25	Dodecane	57.05
9	13.972	680015	3.70	246991	4.77	Tridecane	57.05
10	15.800	194310	1.06	38494	0.74		28.00
11	15.977	268523	1.46	78171	1.51		28.00
12	16.481	1011707	5.51	310429	5.99	Tetradecane	57.05
13	18.450	441383	2.40	85059	1.64		28.00
14	24.071	310337	1.69	49497	0.96		97.05
15	24.525	355292	1.93	77907	1.50	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.10
16	28.802	530879	2.89	114663	2.21		57.00
17	29.548	922368	5.02	384228	7.42	Hexatriacontane	57.05
18	29.823	563040	3.06	220095	4.25	Tetracosane	57.05
19	30.700	264947	1.44	54510	1.05	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	355.05
20	30.800	7848319	42.71	2076648	40.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.00
		18375699	100.00	5180371	100.00		

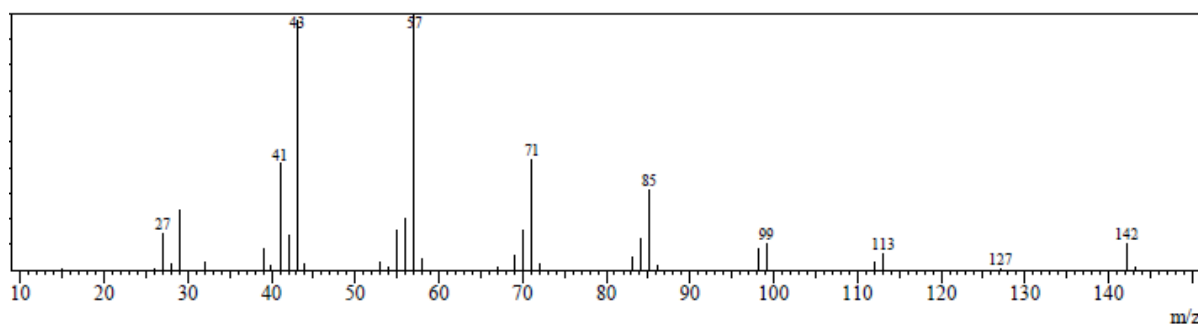


Figure 42 : Spectre de masse du décane.

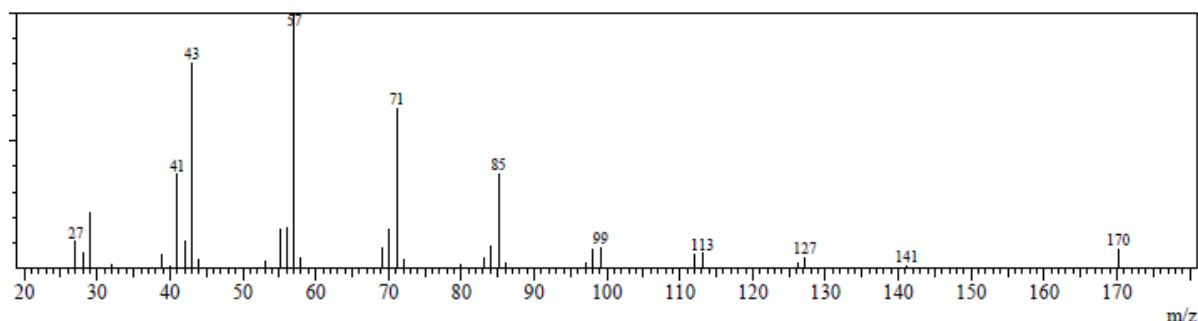


Figure 43 : Spectre de masse du dodécane.

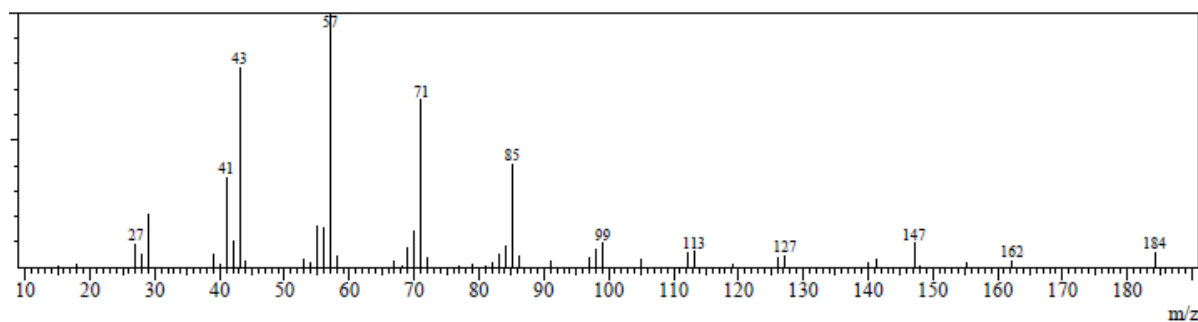


Figure 44 : Spectre de masse du tridécane.

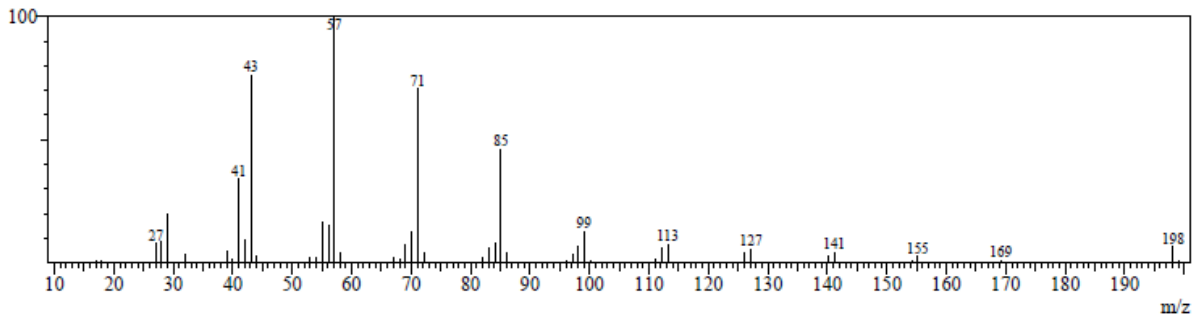


Figure 45 : Spectre de masse du tétradécane.

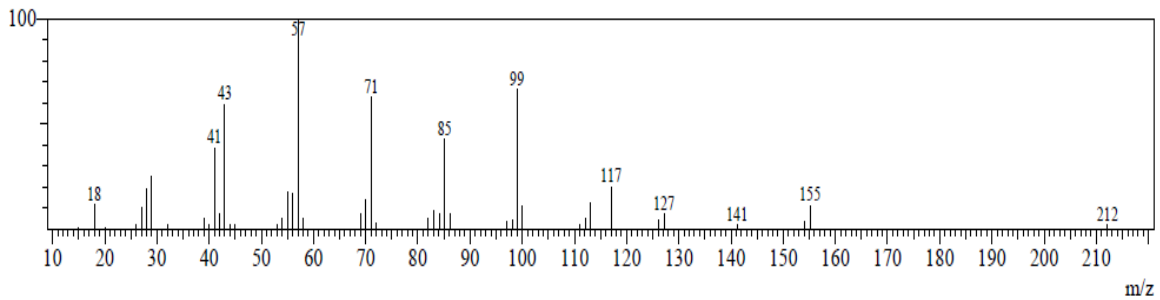


Figure 46 : Spectre de masse du pentadécane.

I-4-3-1-1-6) 6^{ème} campagne :

- LLE chloroforme :

Plusieurs composés n'ont pas pu être identifiés dans les trois sites étudiés. Le dibutylphtalate a été détecté dans les sites 1 et 2. Le 1,2,4-tripropylbenzene, l'heneicosane et le pentatriacontane ont été détectés dans le site1. Le tetracosane est présent dans les sites 1 et 3. Le 1,4-dichlorobenzene et le di-n-octylphtalate sont présents uniquement dans le site3. L'heptacosane, le tetratriacontane, nonacosane et l'octacosane ont été détectés uniquement dans le site2.

Tableau 42 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par le chloroforme durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	18.445	789803	0.67	235747	0.61	2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester	99.00
2	21.595	4202468	3.54	1355110	3.49	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.10
3	23.245	843992	0.71	273891	0.70	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.05
4	24.074	1070666	0.90	462175	1.19	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
5	24.168	1619453	1.37	562922	1.45	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
6	24.398	2409974	2.03	807818	2.08	Dibutyl phthalate	149.05
7	24.544	3280697	2.77	1000160	2.57	4-t-Butyl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.10
8	24.800	2325767	1.98	293033	0.75		43.05
9	25.492	850106	0.70	226656	0.58	Tetratriacontane	57.05
10	25.775	748814	0.63	140112	0.36	Benzene, 1,2,4-tripropyl-	175.05
11	26.747	3203237	2.70	272994	0.70		73.05
12	27.104	681370	0.57	241672	0.62		28.00
13	27.750	1236906	1.04	437181	1.12	Heneicosane	57.05
14	28.800	2991734	2.52	639662	1.65		57.05
15	29.264	1961125	1.65	119157	0.31		97.10
16	29.573	66108082	55.76	24506899	63.03	Hexatriacontane	57.05
17	29.824	3089863	2.61	1197075	3.08	Tetracosane	57.05
18	30.075	1342930	1.13	56878	0.15		32.00
19	30.800	16316724	13.76	5315595	13.67	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
20	30.922	3502396	2.95	736577	1.89	Pentatriacontane	57.05
		118556107	100.00	38881294	100.00		

Tableau 43: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par le chloroforme durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.601	651009	0.88	245365	1.20	D-Limonene	68.05
2	21.595	3610401	4.90	1308769	6.41	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.10
3	24.074	706245	0.96	318476	1.56	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
4	24.168	1098518	1.49	385659	1.89	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
5	24.399	1155093	1.57	380706	1.86	Diburyl phthalate	149.05
6	24.543	1950260	2.65	598155	2.93	4-t-Buryl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.10
7	24.800	1726997	2.34	124590	0.61		57.05
8	26.650	657115	0.89	112836	0.55	Heptacosane	57.05
9	27.449	712508	0.97	83166	0.41	Tetratriacontane	57.05
10	27.750	2174556	2.95	172380	0.84	Heptacosane	57.05
11	28.710	2378261	3.23	316625	1.55	Tetracosane	57.05
12	29.085	1346309	1.83	130042	0.64	Nonacosane	57.05
13	29.565	38727888	52.55	11829368	57.90	Octacosane	57.05
14	29.823	1981344	2.69	589445	2.89	Hexatriacontane	57.05
15	30.100	1988791	2.70	79957	0.39		28.00
16	30.529	2082958	2.83	526784	1.60	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
17	30.800	7845047	10.64	2781094	13.61	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
18	30.925	2904584	3.94	646077	3.16	Nonacosane	57.05
		73697884	100.00	20429494	100.00		

Tableau 44: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par le chloroforme durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	3.145	756745	1.11	104605	0.43	Benzene, 1,4-dichloro-	146.00
2	21.644	4014971	5.89	186313	0.77		177.05
3	24.074	850151	1.25	409424	1.69	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
4	24.168	1285491	1.89	480613	1.99	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl hexyl ester	97.10
5	24.550	2812123	4.13	755373	3.12	4-t-Buryl-2-(1-methyl-2-nitroethyl)cyclohexanone	97.10
6	24.793	870353	1.28	185913	0.77	n-Hexadecanoic acid	43.05
7	27.749	1151774	1.69	182540	0.75	Hexatriacontane	57.05
8	28.716	1420220	2.09	176676	0.73	Tetracosane	57.05
9	29.089	1080117	1.59	121847	0.50		28.00
10	29.571	48487624	71.19	19745602	81.57	Hexatriacontane	57.00
11	29.824	1298551	1.91	486798	2.01	Hexatriacontane	57.05
12	30.800	3199133	4.70	1102479	4.55	Di-n-octyl phthalate	149.05
13	30.924	886531	1.30	268697	1.11	Tetratriacontane	57.05
		68113784	100.00	24206880	100.00		

- LLE hexane :

D'après les tableaux, nous remarquons que le dibutylphthalate est présent dans les trois sites. Dans le site 1 nous avons détecté le nonacosane et dans le site 2 le tetratriacontane a été détecté alors que dans le site3 nous avons détecté le diethylphthalate, le 1-bromotriacontane et 1,54-dibromotetrapentacontane. La majorité des micropolluants c'est des hydrocarbures.

Tableau 45 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site1 obtenu par l'hexane durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.400	2288581	9.37	648199	6.88		43.05
2	2.501	2634035	10.79	1032642	10.96	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	43.05
3	19.219	308625	1.26	99960	1.06		149.05
4	24.402	339636	1.39	123350	1.31	Diburyl phthalate	149.05
5	28.712	615144	2.52	106851	1.13	Hexatriacontane	57.05
6	29.274	202927	0.83	58977	0.63	Bis(2-ethylhexyl) methylphosphonate	97.10
7	29.551	14390056	58.93	6291619	66.76	Hexatriacontane	57.05
8	29.824	664291	2.72	122059	1.30		57.05
9	30.800	2126293	8.71	719364	7.63	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	149.05
10	30.925	847309	3.47	221007	2.35	Nonacosane	57.05
		24416897	100.00	9424028	100.00		

Tableau 46: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site2 obtenu par l'hexane durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.421	996074	7.63	350729	7.02		43.05
2	2.502	1078641	8.26	526320	10.54		43.00
3	3.580	749702	5.74	242710	4.86	D-Limonene	68.00
4	15.433	443191	3.39	148455	2.97	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
5	18.949	381303	2.92	177642	3.56	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
6	21.597	647646	4.96	215395	4.31	Oxalic acid, cyclohexylmethyl tridecyl ester	97.10
7	24.405	268128	2.05	93199	1.87	Diburyl phthalate	149.00
8	28.721	351821	2.69	73090	1.46	Tetratriacontane	28.00
9	29.550	5841927	44.73	2500922	50.07	Hexatriacontane	57.05
10	30.800	1747436	13.38	533725	10.69	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	149.05
11	30.919	554808	4.25	132437	2.65	Tetratriacontane	57.05
		13060677	100.00	4994624	100.00		

Tableau 47: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site3 obtenu par l'hexane durant la 6^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.408	2308159	17.83	667381	14.34	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	43.00
2	2.499	2508991	19.39	907486	19.50	Hydroperoxide, 1-methylpentyl	43.05
3	19.222	463799	3.58	156063	3.35	Diethyl Phthalate	149.00
4	24.405	441008	3.41	114036	2.45	Diburyl phthalate	149.00
5	28.727	376771	2.91	46500	1.00	Triacontane, 1-bromo-	57.05
6	29.454	252528	1.95	20859	0.45		57.05
7	29.550	5275372	40.76	2388448	51.34	Hexatriacontane	57.05
8	29.828	170980	1.32	36685	0.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, ditridecyl ester	57.05
9	30.801	793143	6.13	240454	5.17		149.05
10	30.932	351471	2.72	74691	1.61	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	57.00
		12942222	100.00	4652603	100.00		

La majorité des micropolluants qui ont été trouvés dans les eaux étudiées appartiennent à la famille des n-alcane : le décane, undécane, dodécane, tridécane, tétradécane, 1-chlorotétradécane, pentadécane, heptadécane, eicosane, heneicosane, tétracosane, nonacosane, octacosane, tétratriacontane, pentatriacontane, hexatriacontane, 1-bromotriacontane. Ces micropolluants ont été trouvés dans tous les sites étudiés et durant toutes les campagnes à l'exception de la 1^{ère} campagne. Pour le site 1 et le site 2 la source émettrice de ces hydrocarbures est les véhicules qui émettent des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants tandis que pour le site 3, ces hydrocarbures proviennent de la flotte de pêche. Le 1-chlorotétradécane et le 1-bromotriacontane, ont été détectés uniquement dans le port de pêche, cela peut être attribué aux différents rejets qui se jettent dans la mer et qui se diffusent jusqu'au port de pêche citons les rejets de la centrale thermique et de l'oued el Kantra. Les chloroalcane sont un ensemble de composés de synthèse, dangereux pour l'environnement, nocifs et cancérigènes. Progressivement interdits depuis 1999 dans diverses applications, ils sont utilisés dans l'usinage du métal, les peintures, mastics et adhésifs et comme retardateurs de flamme dans les textiles et caoutchoucs [25]. Le 1,4-dichlorobenzène a été détecté dans les trois sites étudiés. L'action toxique de ce produit peut se traduire par une atteinte neurologique centrale et des lésions hépatiques et rénales

[27]. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur guide de 300 µg/L pour le 1,4-dichlorobenzène. Ce composé entre également dans la composition de répulsifs pour les mites et de désodorisants d'air ambiant, en particulier blocs désodorisants utilisés dans les toilettes. La présence de ce composé dans l'environnement est uniquement anthropique [139]. Il vient peut être des déchets domestiques déversés dans l'oued. Le 1,3-dichlorobenzène a été détecté uniquement dans le site 2 (l'extrait chloroformique) lors de la 4^{ème} campagne. Ce composé entre dans la fabrication de certains insecticides anti-mites [57]. Sa présence dans le site 2 peut être expliquée par les rejets de la zone industrielle et par la proximité de ce site à la région agricole entourée de serres et de fermes. Le dibutylphtalate, le diethylphtalate et le di-n-octylphtalate ont été détectés dans tous les sites. Ce sont des substances entrant dans la composition des matières plastiques, des fluides diélectriques et des insecticides [25]. Pour le site 1, la principale source de ces composés c'est les déchets ménagers déversés dans l'oued. Pour le site 2, les rejets industriels ainsi que les déchets ménagers et les pesticides utilisés dans l'agriculture sont la principale source de ces phtalates. Pour le port de pêche, le dibutylphtalate a été détecté lors de la 4^{ème} campagne et le di-n-octylphtalate lors de la 6^{ème} campagne. La présence de ces deux composés est due aux différents rejets déversés dans la mer citons : le déversement de l'oued Djendjen et oued el kantra ainsi que les rejets de la centrale thermique. Le phénol qui est une toxine cardiaque, rénale et hépatique [140] a été détecté uniquement dans le site 2 dans l'extrait obtenu par chloroforme lors de la 3^{ème} campagne. La source émettrice de ce composé est certainement les rejets de la zone industrielle d'ouled Saleh et les déchets ménagers déversés dans l'oued.

I-4-3-1-21) Extraction SPE :

Les tableaux (48, 49) représentent les composés détectables par GCMS des extraits du site 2 et du site 3 obtenus par SPE lors de la 4^{ème} campagne.

Les résultats obtenus montrent que plusieurs composés ont été détectés dans les sites 2 et 3 et non pas été trouvés dans les extraits des mêmes échantillons obtenus par extraction LLE. Les composés organiques extraits par LLE sont totalement extraits par SPE. Pour le site 2, le 3,5-bis(1,1-diméthylethyl) phénol, le 1-ethyldecyl benzène, le 2-(1,1-diméthylethyl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl) Phenol, le 5,6-bis(2,2-diméthylpropylidene) (E,Z)- Decane, le Nonacosane, Tricosane, Tetracosane, 9-Tricosene, Tetracosane, 1-pentylheptyl Benzene, 2-méthyl-5-(1-méthylethyl)- Phenol, Diethyl Phthalate et d'autres composés ont été détectés dans l'extrait obtenu par SPE et n'ont pas été trouvés dans l'extrait du même échantillon obtenu par LLE.

Pour le site 3, l'hexadécane, et le 1-Nonadecene ont été détectés uniquement dans l'extrait obtenu par SPE.

Tableau 48: Composés détectables par GCMS de l'extrait du site 2 obtenu par SPE lors de la 4^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Name	Base m/z
1	2.461	515959	0.12	149194	.alpha.-Pinene	93.10
2	2.600	155317	0.04	42754	Camphene	93.10
3	3.006	488420	0.11	178689	.beta.-Myrcene	93.10
4	3.441	4901538	1.11	1680616	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	119.10
5	3.591	549000	0.12	185002	1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-	68.05
6	4.118	3685289	0.84	1202997	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	93.10
7	4.941	298907	0.07	71802	Nonanal	57.05
8	8.508	422578	0.10	94872	p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy)trimethylsilylacrylate	73.05
9	10.245	307447	0.07	65834	2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (S)-	82.05
10	13.003	4116454	0.93	1072134	Thymol	135.10
11	13.251	2939393	0.67	819275	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	135.10
12	13.981	213375	0.05	88044	Tridecane	57.05
13	15.150	398465	0.09	52522	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	151.10
14	15.444	509491	0.12	228098	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	341.00
15	15.827	499874	0.11	229447	2-Bromo dodecane	57.05
16	16.547	9293915	21.06	29212577	Tetradecane	57.05
17	18.328	256733	0.06	99522	Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-	69.10
18	18.452	645799	0.15	310831	Hexadecane	57.05
19	18.952	1050488	0.23	519744	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.05
20	19.217	587371	0.13	233451	Diethyl Phthalate	149.05
21	19.308	249346	0.06	63158	Carvophyllene oxide	60.00
22	19.392	198116	0.04	71165	5-Bromo-4-hydroxy-m-cymene	215.00
23	20.119	356981	0.08	183779	Hexadecane	57.05
24	20.384	421111	0.10	103768	Butanoic acid, 4-(2-methylcyclohexanon-3-yl), (1-phenyl-2-dimethylamino)propyl ester	72.05
25	20.556	148248	0.03	35457	Benzene, (1-propyloctyl)-	91.10
26	20.851	155264	0.04	69131	(-)-Myrtenyl acetate	91.10
27	21.375	163781	0.04	48770	Benzene, (1-methyldecyl)-	105.10
28	21.620	1315603	0.30	556298	3-Butoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane	73.05
29	21.800	190265	0.04	52873	Benzene, (1-pentylheptyl)-	91.05
30	21.856	302110	0.07	115349		178.10
31	22.050	248261	0.06	51715	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	191.15
32	22.249	539377	0.12	151170	Tetradecanoic acid	73.05
33	22.325	183090	0.04	66339	Benzene, (1-ethyldecyl)-	91.05
34	22.424	646897	0.15	235992	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	191.15
35	22.685	248587	0.06	51683	Docosanoic acid, ethyl ester	88.05
36	22.916	168448	0.04	76627	4-Ethyl-4-biphenylcarboxylic acid	211.15
37	22.988	1813433	0.41	961581	Heptacosane	57.05
38	23.247	5549430	1.26	2588627	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	149.10
39	23.550	442494	0.10	54549		57.05
40	23.817	3381521	0.77	1641347	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
41	24.274	196689	0.04	89493	Heptacosane	57.05
42	24.400	2419044	0.55	1019848	Diethyl phthalate	149.10
43	24.500	315413	0.07	100810	9-Hexadecenoic acid	55.05
44	24.542	226201	0.05	108213	Decane, 5,6-bis(2,2-dimethylpropylidene)-, (E,Z)-	97.10
45	24.668	244021	0.06	62732	Tetracosane	71.10
46	24.806	2556194	0.58	726232	n-Hexadecanoic acid	73.05
47	24.992	155006	0.04	47728	1-Pentacosanol	69.05
48	25.057	612386	0.14	279956	s-Indacen-1(2H)-one, 3,5,6,7-tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-8-(3-methylbutyl)-	255.15
49	25.158	170196	0.04	60154	Heptadecane, 8-methyl-	71.10
50	25.215	322129	0.07	156171	Hexadecanoic acid, ethyl ester	88.05
51	25.486	291405	0.07	129650	Eicosane	57.05

52	25.567	154820	0.04	73721	Pregna-5,16-dien-20-one, 3-(acetyloxy)-16-methyl-, (3 β)-	295.30
53	25.749	4418847	1.00	1922907	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
54	26.183	204696	0.05	110155	2-Deoxyribofuranose, 1(O)-(t-butylidimethylsilyl)-5(O)-(4,4'-dimethoxytriyl)-	303.30
55	26.276	235514	0.05	81795	9-Tricosane, (Z)-	83.05
56	26.644	231310	0.05	106552	Tetracosane	57.05
57	26.701	248533	0.06	89466	9,12-Octadecanoic acid (Z,Z)-	81.10
58	26.800	2216153	0.50	570514	Oleic Acid	55.05
59	27.118	425968	0.10	107841	Octadecanoic acid	43.00
60	27.300	255507	0.06	106578	1 β ,4 β -epoxy-6-hydroxy-a-homo-5,7,9-estratrien-17-one	298.20
61	27.522	8275016	1.88	2082588	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
62	27.617	7674274	1.74	1345395	Hexatriacontane	57.05
63	27.693	5750837	1.30	983355	Nonacosane	57.05
64	28.161	261409	0.06	58551	2-Amino-4-hydroxy-6,7-bis(3-phenylpropyl)pyridine	217.10
65	28.355	283814	0.06	112153		295.20
66	28.448	30458679	6.90	14533551	Nonacosane	57.05
67	28.526	921972	0.21	303901	Decane, 1,1'-oxybis-	57.05
68	28.592	339042	0.08	117263		57.05
69	28.666	398689	0.09	95134	7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene	298.25
70	28.806	254143	0.06	138889	Tricosane	57.05
71	29.137	2233312	0.51	1064569	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
72	29.351	2844104	0.64	1451767	Hexatriacontane	57.05
73	29.767	957019	0.22	233153		105.10
74	29.819	884706	0.20	254335	Tetracontane	57.05
75	30.196	1946563	0.44	443682	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	69.10
76	30.257	2055506	0.47	372492	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	81.10
77	30.638	2815765	0.64	947883	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.05
78	30.824	68859825	15.61	22910807	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	149.10
79	30.980	155788704	35.31	31889710	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	69.05
80	31.201	165253	0.04	74421	Cholesteryl benzoate	147.15
		441246840	100.00	129060898		

Tableau 49 : Composés détectables par GCMS de l'extrait du site 3 obtenu par SPE lors de la 4^{ème} campagne.

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Name	Base m/z
1	2.094	5165547	1.09	540629	1-Nitro-2-acetamido-1,2-dideoxy-d-mannitol	43.05
2	18.454	894914	0.19	384050	Hexadecane	57.05
3	19.208	2247782	0.47	350238		229.20
4	19.275	2021484	0.42	478566		43.00
5	19.517	12611454	2.65	1168712	Pentadecanoic acid	73.05
6	19.676	2899912	0.61	342713		119.10
7	20.124	1455587	0.31	697026	Hexadecane	57.05
8	21.617	1614585	0.34	647412	Heptadecane	57.05
9	22.189	53453082	11.23	4359813	6-Octadecenoic acid, (Z)-	55.05
10	23.021	135315630	28.43	10290456	n-Hexadecanoic acid	73.05
11	23.545	1059886	0.22	387458	1-Nonadecene	43.05
12	23.699	2082013	0.44	461322	Oleic Acid	43.05
13	23.908	9742249	2.05	1423229	Eicosanoic acid	73.05
14	24.067	2024328	0.43	396444	3-Eicosene, (E)-	69.05
15	24.285	14980586	3.15	2376460	Oleic Acid	55.05
16	24.442	1732353	0.36	418585	Oleic Acid	69.05
17	24.508	3570084	0.75	410535	Oleic Acid	55.05
18	24.743	9155042	1.92	1961808	Octadecanoic acid	43.05
19	24.816	6372263	1.34	1152337	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	73.05
20	24.997	4112024	0.86	756864	Heptadecanoic acid, heptadecyl ester	83.10
21	25.204	2210107	0.46	288465	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	55.05
22	25.375	1320145	0.28	203801	Oleic Acid	55.05
23	25.467	1187174	0.25	195214		43.00
24	25.790	11648868	2.45	1235517	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	67.05
25	26.062	83107331	17.46	8858754	Oleic Acid	55.05
26	26.251	3726493	0.78	944422	9-Octadecenamide, (Z)-	59.00
27	26.463	32481245	6.82	6002268	Octadecanoic acid	43.05
28	26.705	2415955	0.51	595288	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	67.05
29	26.806	6374171	1.34	1124758	Oleic Acid	55.05
30	26.983	1440805	0.30	439491	1-Nonadecene	97.10

31	27.111	2080291	0.44	404098	Sulfurous acid, octadecyl 2-propyl ester	57.00
32	27.183	962669	0.20	179752		107.10
33	27.321	973481	0.20	254865	Oleic Acid	55.05
34	27.725	1740597	0.37	326254	Nonadecanoic acid	43.00
35	28.016	837599	0.18	293841		83.10
36	28.109	1241017	0.26	325269	Cyclotrisiloxane, 2,4,6-trimethyl-2,4,6-triphenyl-	315.05
37	28.221	1880770	0.40	312045		43.00
38	28.342	1539549	0.32	362200	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	67.05
39	28.430	2932577	0.62	1088343	Tetracosane	57.05
40	28.502	2253217	0.47	573205		59.00
41	28.577	3591697	0.75	590756	Oleic Acid	55.05
42	28.833	2281026	0.48	286783		69.05
43	28.944	3713913	0.78	812221	Eicosanoic acid	43.05
44	29.216	1513399	0.32	371198	Undecyl sulfide	187.10
45	29.356	2867854	0.60	309591		57.05
46	29.567	431109	0.09	179378	Tetracosane	57.05
47	30.386	2602461	0.55	354791	(1S-(1Alpha,2alpha,4beta))-1-isopropenyl-4-methyl-1,2-cyclohexanediol	43.05
48	30.623	21477631	4.51	8560081	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	149.05
49	30.797	1367384	0.29	380910	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	149.10
50	31.099	1270409	0.27	309740	Docosanoic acid	43.05
		475983749	100.00	65167956		

I-4-3-2) Par méthodes de comparaison :

Dans les mêmes conditions opératoires de l'analyse de nos échantillons, nous avons pu déterminer les temps de rétention de quelques composés étalons d'alcane. Le chromatogramme du mélange étalon est représenté dans la figure 47 et les temps de rétention sont regroupés dans le tableau 50.

Par comparaison des chromatogrammes des extraits de la 1^{ère}, la 2^{ème} et la 6^{ème} campagne nous n'avons pas trouvé des alcanes. Durant la 3^{ème} campagne, nous avons identifié l'heptadecane dans l'extrait du site 1 obtenu par chloroforme et aucun alcane du mélange étalon n'a été trouvé dans les autres extraits de cette campagne. Le même composé a été identifié aussi dans l'extrait du site 3 obtenu par chloroforme durant la 4^{ème} campagne. Pour la 5^{ème} campagne, nous avons identifié le undecane, le dodecane, le tridecane et le tetradecane dans les extraits des sites 1, 2 et 3 obtenus par l'hexane en plus, le pentadecane a été trouvé dans l'extrait du site1 obtenu par hexane.

Ces résultats ont été confirmés par GC-MS.

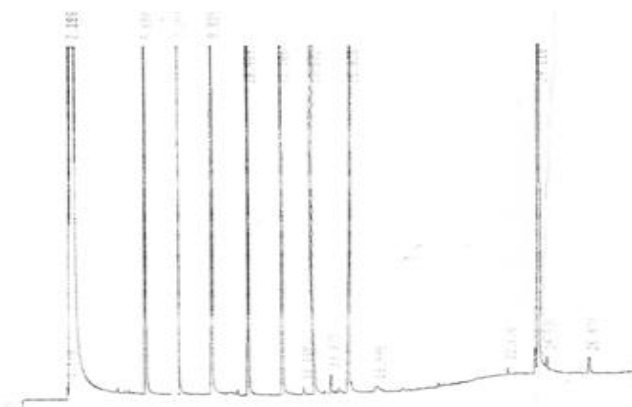


Figure 47: Chromatogramme du mélange étalon d'alcane.

Tableau 50: Temps de rétention du mélange étalon d'alcane.

Composés étalons	Tr (mn)
C11	5,685
C12	7,204
C13	8,828
C14	10,484
C15	12,106
C16	13,672
C17	15,023

I-4-4) Quantification des micropolluants organiques :

D'après le tableau 51, nous remarquons que le pic qui sort à tr égale à 6,67 min est présent dans tous les sites durant la première et la quatrième campagne. Sa concentration est plus élevée durant la première campagne. Nous notons aussi que le pic dont le tr égal à 9,56 min est présent dans ces deux campagnes et dans tous les sites étudiés. Pour la 1^{ère} campagne, sa concentration est plus élevée dans le site 2 que dans le site 3. Pour la 4^{ème} campagne, le site 2 aussi présente la concentration la plus élevée. Une concentration importante est enregistrée dans le site3, alors que le site 1 présente une faible concentration de ce composé.

Les composés dont les tr égal à 12,44 et 15,09 min sont présents aussi dans les mêmes campagnes et dans tous les sites. Pour les deux campagnes, la concentration la plus élevée est signalée dans le site 2. Le pic sortant à tr égal à 17,97 est présent dans la 2^{ème} et la 3^{ème} campagne, pour la 2^{ème} campagne il est présent dans tous les sites à des concentrations légèrement différentes d'un site à l'autre, alors que pour la 3^{ème}, il est uniquement présent dans l'extrait du site2 obtenu par hexane. La concentration de ce composé dans le site2 lors de la 3^{ème} campagne est plus élevée que celle obtenue lors de la 2^{ème} cela peut être expliqué par le phénomène de concentration, sachant que la 3^{ème} campagne a été effectuée au mois de juillet (période sèche). Pour les mêmes campagnes nous notons la présence d'un composé qui sort à tr égal à 18,38 min. Ce composé est présent dans tous les sites échantillonnés lors de la 2^{ème} campagne à des concentrations légèrement différentes. La concentration la plus élevée est signalée dans le site 2. Pour la 3^{ème} campagne, ce composé est détecté uniquement

dans le site 2. Sa concentration est plus élevée que celle obtenue lors de la 2^{ème} campagne (0,147 mg/l).

Les pics sortant à des tr égal à : 15,38, 18,001, 18,52, 26,45 sont détectés durant la 5^{ème} et la 6^{ème} campagne dans tous les sites étudiés. Les concentrations les plus élevées de ces composés ont été enregistrées dans le site 3. Elles sont légèrement différentes. Le composé dont le tr égal à 21,71 à été détecté dans le site 1 et le site 2 durant la 5^{ème} et la 6^{ème} campagne. Pour les deux campagnes, sa concentration est plus forte dans le site 1.

Le tableau 51 représente les taux des micropolluants organiques détectés lors des différentes campagnes.

Tableau 51 : Taux des micropolluants organiques détectés lors des différentes campagnes.

campagne	Tr (mn)	Site1/ chloro	Site1/ hex	Site2/ chloro	Site2/ hex	Site3/ chloro	Site3/ hex
1^{ère} campagne	4,409			0,084	0,36	0,021	0,067
	6,67			0,126	0,496	0,051	0,115
	7,238			0,022		0,021	0,021
	9,56			0,134	0,617	0,027	0,118
	12,44			0,076	0,339	0,015	0,066
	15,09			0,046	0,173	0,009	0,037
	24,733			0,13	0,183		
	26,60			0,168		0,063	0,053
2^{ème} campagne	9,42		0,017	0,031		0,039	0,036
	10,415		0,019	0,015	0,015		
	12,30		0,013			0,029	0,030
	15,26	0,063	0,102	0,097	0,110	0,044	0,070
	17,970	0,029	0,040	0,042	0,046	0,020	0,028
	18,38	0,064	0,064	0,102	0,077	0,040	0,047
	19,141	0,029			0,008		
	20,384	0,044		0,020	0,011		
	21,58	0,063		0,030	0,018		
	22,864	0,018		0,043	0,021		
	24,30	0,085	0,023	0,056	0,029		0,027
	25,989			0,043			

	26,017	0,082			0,020		
	26,215	0,011	0,023		0,013		
	28,087	0,076			0,035		
	30,65	0,032	0,020	0,040	0,019		
3^{ème} campagne	9,935					0,050	0,024
	12,839					0,038	0,020
	15,233			0,104	0,173		
	15,498		0,041			0,059	0,034
	15,849	0,062	0,094			0,139	0,054
	15,970		0,037			0,047	0,019
	17,045	0,119					0,009
	17,49		0,018				
	17,953				0,090		
	18,371			0,147	0,134		
	18,417	0,029	0,044			0,045	0,009
	18,717	0,077	0,029				0,024
	19,005	0,096	0,115			0,145	0,043
	19,338	0,173					
	19,724	0,074				0,034	0,012
	20,098		0,054			0,536	0,032
	20,887			0,126			
	20,975	0,114				0,043	0,018
	21,555			0,092		0,067	
	22,234	0,152	0,016			0,078	0,106
	22,462	0,031					
	23,611	0,179	0,022			0,068	0,030
	24,284			0,081		0,089	
	25,191	0,176	0,023				0,052
	25,381			0,380			
	26,229				9,276		
26,465		0,055				0,153	
27,357		1,701					
27,521	12,72				32,153		

	28,065			0,176			
	29,371	0,177	0,019			0,096	
	30,635			0,241			
	31,660			2,070			
	32,185					0,159	
	32,301		0,078				
	32,552			0,293			
	33,864			0,278			
4^{ème} campagne	6,633	0,069	0,094	0,067	0,093	0,078	0,057
	9,541	0,139	0,2	0,138	0,186	0,156	0,118
	10,695					0,03	
	12,434	0,083	0,117	0,087	0,109	0,095	0,072
	15,082	0,043	0,053	0,062	0,057	0,058	0,036
	16,589						0,03
	17,389	0,032	0,045	0,038	0,041		0,03
	17,725					0,139	
	18,537	0,024	0,026			0,04	
	19,457		0,037		0,035	0,035	0,029
	20,130			0,052		0,249	
	21,362				0,188		0,025
	21,720			0,105		0,087	
	23,333		0,079		0,028		0,024
	24,519					0,277	
	25,635			0,122	0,035	0,286	
	26,58						13,551
	31,037					0,188	
	32,067						0,192
	32,267					0,308	
34,363					0,245		
5^{ème} campagne	7,205				0,026		
	8,834				0,03		0,021
	10,485				0,051		0,042
	15,381	0,045		0,05	0,06	0,083	0,079

	15,483			0,011			
	18,001	0,026		0,017	0,03	0,041	0,027
	18,097	0,034		0,023	0,046		0,038
	18,519	0,054		0,05	0,064	0,122	0,06
	20,496	0,011					
	21,033			0,016		0,056	
	21,711	0,022		0,008			
	23,013	0,02		0,009			
	23,537						0,084
	24,491	0,029		0,015	0,195		
	26,458		0,106	0,153		0,055	3,05
	28,359	0,031		0,01			
	30,997	0,028					
	34,326	0,033		0,006			
6^{ème} campagne	15,383	0,056		0,049	0,014	0,07	
	17,002				0,026		
	18,001	0,018		0,016		0,022	
	18,100	0,024					
	18,262	0,024			0,017		
	18,524	0,046		0,042		0,066	
	21,719	0,018			0,013		
	23,025	0,016					
	24,500	0,022					
	24,971						0,01
	26,458	0,101		0,043	0,052	0,037	0,025

En conclusion de cette dernière partie de notre étude, les analyses chromatographiques ont permis de mettre en évidence la présence à l'état de traces de quelques micropolluants organiques dissous dans l'eau de l'oued Djendjen et dans les eaux du port de pêche de la ville de Jijel Boudis. Il s'agit des hydrocarbures linéaires, des phénols, des phtalates et des chlorobenzènes. Ces eaux présentent une forte pollution organique. Ceci est un résultat un peu illogique compte tenu de ce qui a été trouvé lors des analyses précédentes, à savoir la DCO et

la DBO5. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que ces paramètres offrent une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes.

Conclusion

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre générale de l'évaluation de la pollution des eaux, a eu pour objectif la contribution à l'analyse des micropolluants organiques et minéraux dissous dans l'eau de l'oued Djendjen ainsi que les eaux du port de pêche de la ville de Jijel Boudis. Six campagnes de prélèvement d'échantillons sur trois sites différents ont été effectuées.

Les teneurs des différents polluants organiques et inorganiques varient en fonction de la charge polluante contenue dans les eaux usées domestiques et industrielles et dans les eaux de lessivage des terres agricoles, et des décharges publiques.

La comparaison des teneurs en métaux lourds enregistrées dans les eaux étudiées et celles fixées par l'organisation mondiale de la santé montre que les taux des éléments cadmium, chrome et plomb contenus dans nos échantillons, dépassent les limites pour les eaux destinées à l'alimentation.

Les concentrations du cuivre, du manganèse et du zinc sont inférieures aux normes fixées pour l'alimentation.

Les analyses préliminaires, à savoir les mesures de la DCO et de la DBO5 ont montré que les eaux de l'oued Djendjen ainsi que les eaux du port de pêche de la ville de Jijel Boudis sont de qualité « bonne » à « moyenne » et qu'elles sont peu chargées en matières organiques en tenant compte que ces deux paramètres offrent une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes.

La préparation des échantillons pour l'analyse des micropolluants organiques a été réalisée en utilisant deux techniques d'extraction : l'extraction liquide-liquide (LLE), utilisant le chloroforme (polaire) et l'hexane (apolaire) comme solvants d'extraction, et l'extraction en phase solide (SPE) utilisant une silice greffée comme adsorbant solide.

Les différentes analyses réalisées par CPG capillaire et GC-MS sur les échantillons concentrés ont permis de montrer la présence d'un grand nombre de micropolluants organiques mais à des teneurs variables. Il s'agit surtout d'hydrocarbures linéaires, de phénols, de chlorobenzènes et de phtalates.

D'une manière générale, il apparaît que le site 2 qui reçoit les eaux usées provenant des habitations proches, des déchets ménagers et des rejets industriels, est le plus contaminé à la fois par les micropolluants organiques et minéraux.

L'ensemble des données acquises au cours de ce travail nous a permis de constater que l'oued Djendjen connaît une faible pollution minérale et une pollution organique importante due probablement aux installations urbaines, industrielles et agricoles implantées dans la région.

Sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de ce travail indiquent que les méthodes d'analyse utilisées, comme l'absorption atomique et les couplages CPG-SPE et CPG-MS peuvent constituer des techniques intéressantes pour l'analyse de micropolluants dissous dans l'eau.

Enfin, des études complémentaires sont nécessaires et concernent en particulier :

- La réalisation d'autres campagnes de prélèvement au niveau d'autres sites stratégiques plus éloignés les uns des autres.
- La réalisation des tests biologiques.
- L'identification et la quantification des composés organiques détectés par les méthodes chromatographiques et de leur sous produits de dégradation, après une étape de concentration d'un volume d'eau brute plus important.
- L'étude de la toxicité de ces composés.
- L'analyse de ces micropolluants dans les sédiments.

Références bibliographiques

- [1]- **M. Marchand** ; la contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques ; revue des sciences de l'eau, 2(1989) 229-264.
- [2]- **M. Eleskens** ; analyse des eaux résiduaires-mesure de la pollution, techniques de l'ingénieur; P4200 ; 2010
- [3]- **J. Margat, V. Andréassian** ; idées reçues : L'eau, éditions le cavalier bleu, P 9.
- [4]- **C, Faurie ; Ce ferra ; P, medort ; J, Déveaux.** Ecologie approche scientifique et pratique ; 1998 ; 4ème édition.
- [5]- **C. Bliefert, R.Perraud**, chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ; 2^{ème} édition De Boeck
- [6]- **J, Bernard**, Mémento de technique de l'eau tome 1, 1989, édition du cinquantenaire, P 2.
- [7]- Les eaux souterraines : Une ressource naturelle et un patrimoine à protéger ; Direction de l'eau; 75302 Paris 07 SP.
- [8]- **A. Boudjadja, M. Messahel, H. Pauc** ; Ressources hydriques en Algérie du Nord ; Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science, vol. 16, n° 3, 2003, p. 285-304.
- [9]- **J.H. Schoeller** ; La pollution des eaux souterraines ; actes du Colloque de Moscou, 1971, IAHS-AISH Publ. No. 103, 1975.
- [10]- I. Lundberg, E. Kreuger, A. Johnson ; Pesticides et eaux de surface ; édition ISBN, 1995. P 11.
- [11]- **E, Gilli ; C, Mangan ; J, Mudry** ; Hydrogéologie objets méthodes, applications ; 2004 ; édition DUNOD.
- [12] **R, François** ; Dictionnaire encyclopédique des pollutions ; 2000 ; édition Ediscience international, Paris
- [13]- **C. Sibieude ; T. Sibieude**, les rouages économiques de l'environnement, 1993, P 100.
- [14]- **G. COPIN-MONTÉGUT** ; Propriétés physiques de l'eau de mer ; techniques de l'ingénieur, K170. 2002
- [15]- **C. Tansakul** ; Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse ; thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, 2009 ; université de Toulouse.
- [16]- **J.A.Ternisien** ; Les pollutions et leurs effets. Collection Sciences Vivantes – PUF 1968.
- [17]- **J.C. Boeglin**, Analyse des eaux résiduaires : Mesure de la pollution ; Techniques de l'Ingénieur ; PE 4 200.
- [18]- **Champoux, André, C. Toutant** ; Éléments d'hydrologie. 1988, éditions Le Griffon d'argile.

- [19]- **B. Genin; C. Cauvin; F.M. Educagri**; Cours d'eau et indice biologique, Pollution, Méthodes IBGN ; 2003, édition educagri.
- [20]- **C.Pinnet** ; L'ISO 14001 facile : réussir sa démarche de certification, volume 1, planifier et mettre en œuvre la démarche ; 2011, éditions LEXITIS ; P22.
- [21]- **G.Touré** ; La Politique de l'environnement dans les capitales africaines : le cas de la ville d'Abidjan en Côte d'Ivoire, éditions Publibook, P 159.
- [22]- Premier cours national post-graduate sur l'irrigation, le grainage et la gestion des ressources hydriques 1987, P 143.
- [23]- **S. Hebert, S. Légaré** ; Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement ; 2000 ; rapport n° QE-123, 24 p.
- [24]- Programme des nations unies pour l'environnement, L'avenir de l'environnement mondial 2000, P 42.
- [25]- **D. Levet**; Guide pratique des Substances Toxiques dans les Eaux Douces et Littorales du Bassin Seine-Normandie; 2008 ; éditions AESN
- [26]- **C. Charlon, D. Leroy, J.P.Thome, A. Goffart, B. Bastin, V. Brahy** ; Les micropolluants dans l'eau.
- [27]- **J. Rodier** ; Analyse de l'eau naturelle et des eaux résiduaires et eaux de mers; 2009 ; 9^{ème} édition DUNOD, Paris
- [28]- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Dosage des hydrocarbures pétroliers C10 à C50 dans les eaux : Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008,14 p.
- [29]- **G. Lefebvre** ; chimie des hydrocarbures ; éditions technip, Paris ; 1978, P 13.
- [30]- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008, 28 p.
- [31]- **A. Abarnou, J. Duchemin**; Distribution et devenir de contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux : comparaison manche ouest-manche est ; 2005.
- [32]- **C. Gourlay** ; biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropiques ; thèse de doctorat en géosciences et ressources naturelles ; 2004 ; Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts Centre de Paris
- [33]- **M.L. Lee, M.V. Novotny, K.D. Bartle** ; Analytical chemistry of polycyclic aromatic compound, 1981, Academic Press, London.

[34]- **A. Bjorseth** ; Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons ; 1983, Marcel Dekker, New York.

[35]- **T.A.T Aboul-Kassim, B.R.T. Simoneit** ; Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications ; 1995 ; Environmental Science and Technology ; 29 ; 2473-2483.

[36]- **J. Denis, J. Briant, J.C. Hipeaux** ; physico-chimie des lubrifiants : analyses et essais ; 1997, éditions technip-Paris.

[37]- **J.C. Colombo, E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil , J.A. Catoggio** ; Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Science and Technology ; 1989 ; 23 ; 888-894.

[38]- **P. Baumard.** ; Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin. Thèse de Doctorat, 1997 ; Université de Bordeaux I, France.

[39]- **M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H Mitchell, D.Goyette, S. Sylvestre** ; PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry ; 2002 ; 33 ; 489-515.

[40]- **H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard , P. Garrigues** ; Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* ; 1997 ; 58 ; 85-97.

[41]- **T.A.T. Aboul-Kassim, B.R.T. Simoneit** ; Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Marine Chemistry* ; 1996 ; 54 ; 135-158.

[42]- **M.G. Commendatore, J.L. Esteves, J.C. Colombo.** ; Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin* ; 2000 ; 40 ; 989-998.

[43]- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec ; Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique ; Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008, 20 p.

[44]- **A. Vermeulen, K. Welvaert, J. Vercammen** ; Evaluation of a dedicated gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of phenols in water ; *Journal of Chromatography A*, 1071 (2005) 41–46

[45]- **B.Lemière, J.J.Seguin, C.Guyonnet, Ph. Baranger** ; Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes ; édition BRGM 2001.

[46]- **M.E.M.Bettah** ; introduction à la chimie organique ; 2^{ème} édition 1982.

[47]- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec ; Détermination des phénols dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines; Dosage par chromatographie en phase gazeuse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 403 – Phé 3.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2000, 21 p.

- [48]- **C. Aprea, coll.** Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods. *Journal of Chromatography B*. 2002; 769: 191-219.
- [49]- U. S. Environmental Protection Agency. National Survey of Pesticides in Drinking Water Wells, Phase I Report : Office of Water and Office of Pesticides Programs. U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1990 ; EPA-570/9-90-015.
- [50]- Commission of the European Communities, EEC. Drinking Water Guideline ; 80/779/EEC, EEC No. L229/11-29 ; EEC : 1980, Brussels.
- [51]- **B. Ellis, B. Chocat, S. Fujita, W. Rauch, J. Marsalek ;** 2004, Urban Drainage: A Multilingual Glossary. IWA Publishing, United Kingdom. 512p.
- [52]- : **F. Ramade.** Dictionnaire encyclopédique d'écologie et de science de l'environnement ; 2002, 2^{ème} édition Dunod Paris.
- [53]- **A. Parriaux ;** Géologie, base pour l'ingénieur ; 2^{ème} édition 2009. P 544
- [54]- **A.M. Pietri ;** l'aliment le plus complet de la planète : l'algue bleu-vert A.F.A ; 2011 éditions LANORE, p 91.
- [55]- **B. Lemièrre ; J.J. Seguin ; G. Le. Guern ; D. Guyonnet ; Ph. Branger ;** Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes ; 2000, édition BRGM.
- [56]- **C. Bliefert ; R. r Perrot ;** Chimie de l'environnement Air. Eau. Sol ; 2003, édition de beoeck.
- [57]- **C. Boucheseiche ; E. Cremille ; T. Pelte ; K. Pojer ;** Quand les toxiques se jettent à l'eau ; Guide technique n° 7 – Pollution toxique et écotoxicologie - Notions de base ; 2002.
- [58]- **B. Am;** Effects of heavy metals in the environment on human health in contaminated soil 3rd international conference on the biochemistry of trace elements; 1997, Paris France INRA. pp 21- 34.
- [59]- **A. Baulig, S. Blanchet, A. Baeza-Squiban, F. Marano ;** Rôle des particules atmosphériques (PM<2,5µm) dans l'induction des pathologies respiratoires d'origine inflammatoire. Comparaison avec les particules diesel. *Air Pur*, 66, Les particules, 47-48.
- [60]- **A.D. Wright, P. Welbourn ;** Environmental toxicology. Cambridge Environmental Chemistry ; 2002 ; series 11. Cambridge University Press, Cambridge, p 630.
- [61]- **F. Marlière, N. Bocquet, M. Rouez ;** Métaux-Mercure. INERIS. Rapport final, 2002, LCSQA. Convention 31/2001. Rapport, <http://www.lcsqa.org>.
- [62]- **INRS, 2004.** Bases de données : fiche toxicologiques de l'INRS. Rapport, <http://www.inrs.fr>.
- [63]- **A. Tremel-Schaub, I. Feix ;** contamination des sols : transfert des sols vers les plantes ; 2005, éditions ADEME, P 57.
- [64]- **B. L. Vallee; D.D. Ulmer; W.E.C. Wacker;** Arsenic toxicology and biochemistry; 1960, *Arch. Ind. Health*, vol 21, pp 132- 151.

- [65]- Environmental Protection Agency ; Agence américaine pour la protection de l'environnement (E.P.A.) ; Risk assessment forum. Special report on ingested inorganic arsenic Skin cancer; nutritional essentiality; 1987.
- [66]- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des métaux à l'état de trace en conditions propres dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 21 p.
- [67]- **J. Mendham, Denney, Barnes, Thomas** ; Analyse chimique de Vogel 6^{ème} édition ; pp 214-215
- [68]- **S.S. Albaseer, R. N. Rao, Y.V. Swamy, K.Mukkanti** ; A review : An over view of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil.; Journal of chromatography A, 1217 (2010) 5537–5554.
- [69]- **P. Scribde, S. Irace**: analyse de la matière organique des milieux aquatiques : Prétraitement des échantillons.
- [70]- **Y. Picó, M. Fernández, M.J. Ruiz, G. Font** ; J. Biochem. Biophys. Methods 70 (2007) 117.
- [71]- **L. Humbert** ; Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications ; Ann Toxicol Anal. 2010; 22(2): 61-68
- [72]- **M. Thomason ,M. Shoults. , W. Bertsch, G.J. Holzer**, Chromatographia, 1975 ; 158,437.
- [73]- **M.B. Woudneh, D.R. Oros, J. Agric.** Food Chem. 54 (2006) 6957.
- [74]- **E.Turiel , A.M. Esteban** ; Analysis of pesticides in food and environmental samples.; 2008 ; édition CRC Press, P 45.
- [75]- **V. Hout, V. Egmond , JP. Franke , RA. Zeeuw, GJ. Jong.** Feasibility of the direct coupling of solid-phase extraction-pipette tips with a programmed-temperature vaporiser for gas chromatographic analysis of drugs in plasma. Journal of Chromatography B, 2002; 766:37–45.E
- [76]- **F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché** ; Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes ; 2004 ; 6^{ème} édition Dunod, Parie.
- [77]- **L. Humbert, M. Lhermitte**; Molécules indétectables par chromatographie en phase gazeuse ; Annales de Toxicologie Analytique, vol. XVR, n° 1, 2005.
- [78]- **J. TRANCHANT** ; Chromatographie en phase gazeuse ; technique de l'ingénieur ; P1485 ; 1996.
- [79]- **A.Skoog, M.West, F.Holler** ; chimie analytique ; 7^{ème} édition ; p 619, 694
- [80]- **S.Bouchonnet, D. Libong** ; Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse ; Ecole Polytechnique 91128 PALAISEAU Cedex

- [81]- **P. ARPINO**, Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse, Techniques de l'ingénieur, P1490.
- [82]- **G.R. Van der Hoff, P.van Zoonen** ; Trace analysis of pesticides by gas chromatography, Journal of chromatography A, 843 (1999) 301-322.
- [83]- **I. Liska, J. Slobodnik**, comparaison of gas and liquid chromatography for analysing polar pesticides in water samples ; Journal of chromatography A, 733 (1996) 235-258.
- [84]- **F.J. Santos, M.T. Galceran** : The application of gas chromatography to environmental analysis. Trends in Anal. Chem., 21 (2002) 672-685.
- [85]- **Hoffmann, Charrette, Strooban**, Spectroscopie de masse, éditions Masson, 1994.
- [86]- **G. Bouchoux, M. Sablier**, spectrométrie de masse-principe et appareillage, Techniques de l'ingénieur, 2005, P-2645.
- [87]- **R. Botter, G. Bouchoux** , Spectrométrie de masse, Techniques de l'ingénieur. P 2 615, 1995.
- [88]- **P.Raymond, W. Scott** : Chromatographic Detectors : design, function, and operation ; Chromatographic science series ; volume 73.
- [89]- **Tranchant**, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^{ème} édition, 1995.
- [90]- **J.Vandegans, A. Kersabiec, M. Hoenig** ; spectrométrie d'absorption atomique. Techniques de l'ingénieur, PE 2 825.
- [91]- **L. Ebdon , E.H. Evans, A.S. Fisher, S.J. Hill** ; An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry ; ISBN 1998, P 17.
- [92]- **A.Skoog, F.Holler, A. Nieman** ; principes d'analyse instrumentale ; 5^{ème} édition ; P 210.
- [93]- **S. Degallaix, B. Ilschner** ; caractérisation expérimentale des matériaux : propriétés physiques, thermiques et mécaniques
- [94]- **J.Lynch** ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation ; éditions TECHNIP, Paris 2001 ; p 36.
- [95]- **M. Gavrilovic, M.J. Maginot, C. Gavrilovic, J. Wallach** ; manipulations d'analyse biochimique ; 3^{ème} édition 1996 ; p 262.
- [96]- **V. Desauziers** : Extraction sur phase solide pour échantillonnage de micropolluants, techniques de l'ingénieur, 2004, **P 3 850**.
- [97]- **C.Deok-Hee, K. Sung-Ho, O.Seong-Geun** ; Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography ; Water Research 37 (2003) 402-408
- [98]- **L.Wolska , M. Wierowski , K.GaIer, T. Goreki, J. Namiesnik** ; sample preparation for GC analysis of selected pesticides in surface water ; Chemosphere, Vol. 39, No. 9, pp. 1477-1486, 1999.

- [99]- **M. Jiping, R. Xiao, L. Jinhua, Y. Junbao, Y. Zhang, C. Lingxin** ; Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry ; *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 5462–5469
- [100]- **A. Vermeulen, K. Welvaert, J. Vercammen** ; Evaluation of a dedicated gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of phenols in water ; *Journal of Chromatography A*, 1071 (2005) 41–46.
- [101]- **L. Yongtao, J. E. George, C. L. McCarty** ; Online in situ analysis of selected semi-volatile organic compounds in water by automated microscale solid-phase extraction with large-volume injection/gas chromatography/mass spectrometry ; *Journal of Chromatography A*, 1176 (2007) 223–230
- [102]- **J. Regueiro, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela** ; Development of a solid-phase microextraction–gas chromatography–tandem mass spectrometry method for the analysis of chlorinated toluenes in environmental waters ; *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 2816–2824.
- [103]- **T. Pena, C. Casais, C. Mejuto, R. Cela** ; Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples ; *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 6356–6364.
- [104]- **E. Concha-Grana, G. Fernandez-Martinez, V. Fernandez-Villarrenaga, M.I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahia, D. Prada-Rodriguez** ; A study of large-volume on-column injection GC–ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water, *Talanta* 78 (2009) 764–771.
- [105]- **B. Karl-Heinz, T. P. Knepper, A. Maes, V. Schatz, M. Voihsel** ; Analysis of polar organic micropollutants in water with ion chromatography–electrospray mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 837 (1999) 117–128.
- [106]- **C. Kan-Jung, H. Shang-Da** ; Simultaneous derivatization and extraction of primary amines in river water with dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometric detection ; *Journal of Chromatography A*, 1103 (2006) 158–161.
- [107]- **K.J. Bisceglia, J.T. Yua, M. Coelhanb, E.J. Bouwera, A. R. Lynn** ; Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry ; *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 558–564.
- [108]- Agence Nationale des Ressources hydrauliques (ANRH).
- [109]- Guide technique : le prélèvement d'échantillons en rivières, techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques, 2006.
- [110]- **N.L. Nemoraw** ; Stream lake Estuary and ocean pollution Van Nostrand Reinhold company inc newyork; 1985.

- [111]- **T.H, Debieche** ; Évolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution agricole et industrielle, Thèse de doctorat en hydrogéologie de l'environnement, l'Université de Franche-Comté ; 2002.
- [112]- **G. Leynaud, J .Verrel** : Modification du milieu aquatique sous l'influence des pollutions. Edition Gauthier-Villars, 1980, P : 285.
- [113]- **C. Tuffery** : Incidences écologiques de la pollution des eaux courantes Révélateurs biologiques de la pollution. Edition Pesson, 1980,P: 185, 198.
- [114]- **H.B.N. Hynes**: Chemistry of natural waters, fundamental relationships water research. Edition Elsevier science, 1970, p: 305.
- [115]- **D. Gaujous** : La pollution des milieux aquatiques.2^{ième} Edition Technique et documentation. Paris, 1995, PP: 40- 57.
- [116]- **R. Bremond, R. Nuichard** : Les paramètres de la qualité des eaux. Edition La documentation française, 1973, P : 173.
- [117]- **D, Gaujou** Pollution des milieux aquatiques : aide mémoire ; 1995 ; 2ème édition TEC et DOC.
- [118]- **Y. M. N'GUESSAN** ; dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne ; thèse de doctorat en Agrosystèmes, Ecosystèmes et Environnement; université de Toulouse, 2008.
- [119]- **A. Martin-Garin, O.Simon** ; fiche radionucléide, Cadmium 109 et environnement 2004.
- [120]- **P.Degobert** ; automobile et pollution ; éditions technip-Paris 1992. P 43.
- [121]- **Keith, L.H., Telliard, W.A., 1979.** Priority pollutants I-A perspective view. Environmental Science and Technology 13, 416-423
- [122]- **Gómez, V., Callao, M.P., 2006.** Chromium determination and speciation since 2000. Trends in Analytical Chemistry 25, 1006-1015.
- [123]- **B. Fjällborg, G. Dave** : Toxicity of copper in sewage sludge. Environment International 2003, 28,761-769.
- [124]- **J.C. Amiard, F. Queguiner, Y. Camus**; Variations spatiales des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb) des eaux de la mer d'Iroise. Oceanologica Acta, 1991 ,14 (2), p. 141-150.
- [125]- **G. Bordin** : Distribution et évolution saisonnière du cuivre dissous dans un écosystème estuarien macrotidal d'Europe occidentale (estuaire de l'Aulne, France). Oceanologica Acta, 1991, 14 (5), p. 445-456.

- [126]- **A. Montiel, B. Welte** ; Le manganèse dans l'eau - Elimination du manganèse dans l'eau par traitement biologique ; *Journal of Water Science*, vol. 3, n° 4, 1990, p. 469-481.
- [127]- **B.Ouddane, J. C. Fischer., M. Wartel** : Evaluation statistique de la répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire. *Oceanologica Acta*, 1992, 15 (4), p. 347-354.
- [128]- **B.L. Gulson** : Lead isotopes in mineral exploration. Elsevier Amsterdam, 1986, pp. 245
- [129]- **D. J. FAVA**, Spéciation des métaux lourds dans les ordures ménagères et leur produit de traitement par digestion anaérobie. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1992.
- [130]- **K. HOLMEN** : The global carbon cycles. In : *Global biogeochemical Cycles*. Eds. Butcher S.S. et al. Academic Press, Londres, 1992, 379 p.
- [131]- **A. Bruchet** : Recent methods for the determination of volatile and nonvolatile organic compounds in natural and purified drinking water. *Journal of Chromatography*, 1991, 562 : 469-480.
- [132]- **A. Saliot, T. Tronczynski, P.Scribe, R. Létolle** : The application of isotopic and biogeochemical markers to the study of the biochemistry of organic matter in a macrotidal estuary, the Loire, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1988, 27 : 645-669.
- [133]- **M.C.Hennion, P.Scribe** ; Sample handling strategies for the analysis of organic compounds from environmental water samples. In : *Environmental analysis. Techniques. Applications and Quality Assurance*. Ed. D. Barcelo. Elsevier Science Publishers, 1993, 23-77.
- [134]- **E.M.Thurman** : *Organic geochemistry of natural waters.*, 1985, 497 p.
- [135]- control et suivi de la qualité des eaux usées ; protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques ; guide 2007.
- [136]- **C. Berthe**; Etude de la Matière Organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés ; thèse de Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, université de Limoges, 2006.
- [137]- **A. Pichard**, 1,4-dichlorobenzène : fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Edition INERIS, 2006.
- [138]- **R. Angerville** ; Evaluation des risques écotoxicologiques liés au déversement de Rejets Urbains par Temps de Pluie (RUTP) dans les cours d'eau : Application à une ville française et à une ville haïtienne ; thèse de doctorat en Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain ; 2009.
- [139]- **J.M. Brignon**, chlorobenzene : Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Edition INERIS, 2006.

[140] **M.G. Rubin, J.S.Dover, M .Alam** ; peelings chimiques, édition Elsevier Masson SAS, 2006.

Annexes

Annexe 01

Chromatogrammes des différents échantillons obtenus par CPG-FID

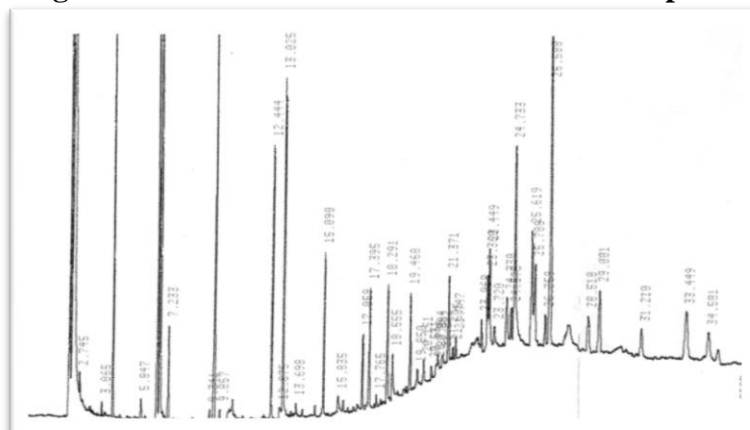


Figure 1: Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par le chloroforme lors de la 1^{ère} campagne.

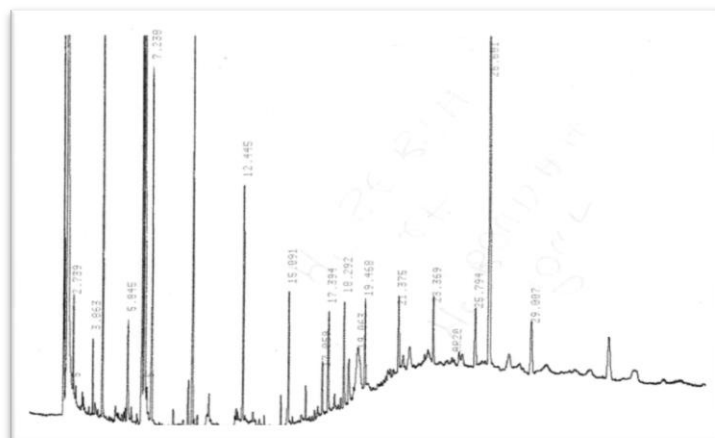


Figure 2: Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par le chloroforme lors de la 1^{ère} campagne.

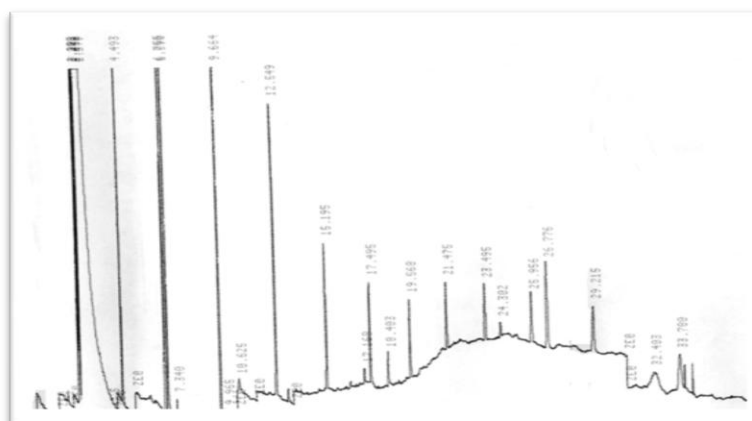


Figure 3 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par l'hexane lors de la 1^{ère} campagne.

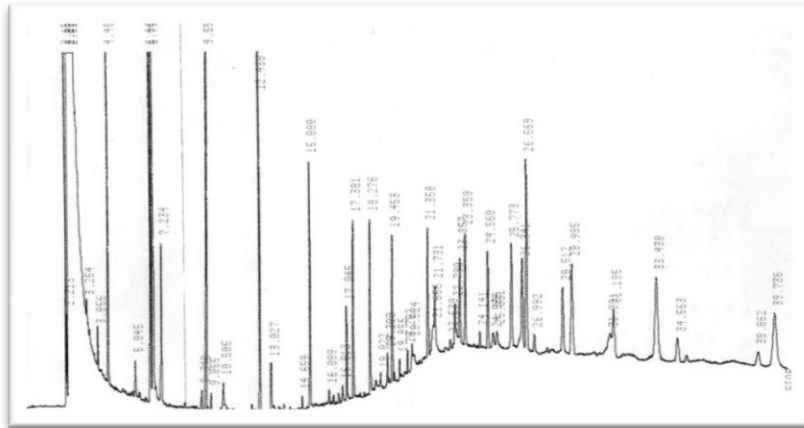


Figure 4 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par l'hexane lors de la 1^{ère} campagne.

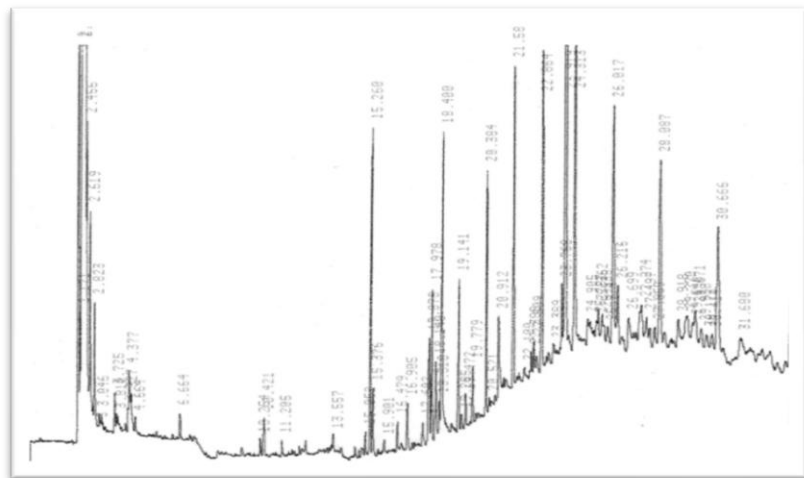


Figure 5 : Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par chloroforme lors de la 2^{ème} campagne.

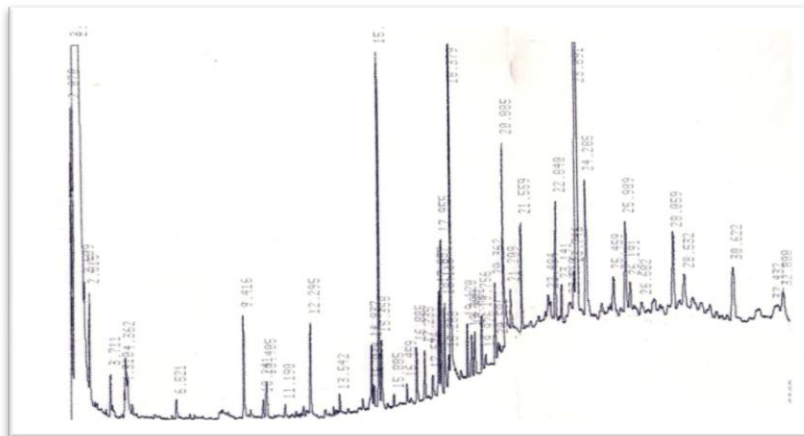


Figure 6 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par chloroforme lors de la 2^{ème} campagne.

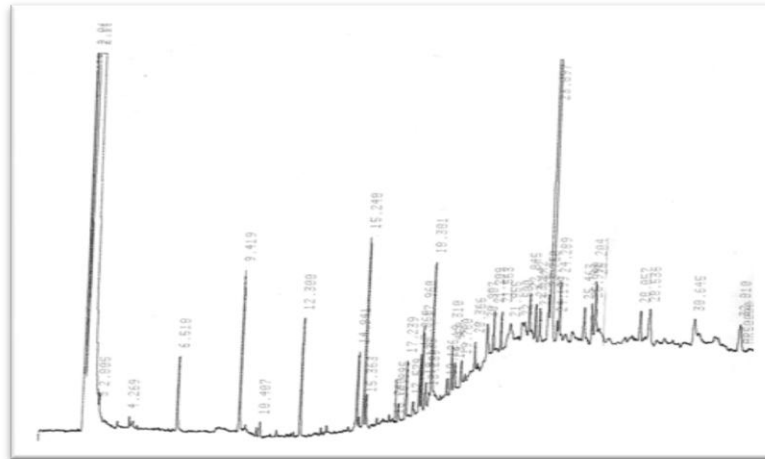


Figure 7 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par chloroforme lors de la 2^{ème} campagne.

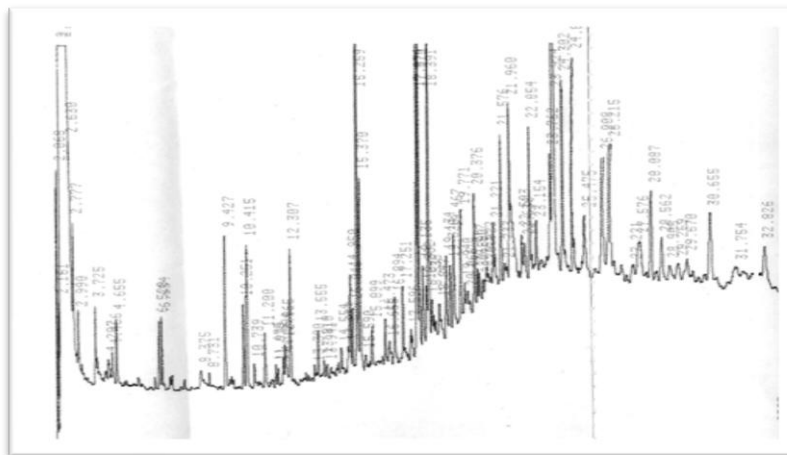


Figure 8 : Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par l'hexane lors de la 2^{ème} campagne.

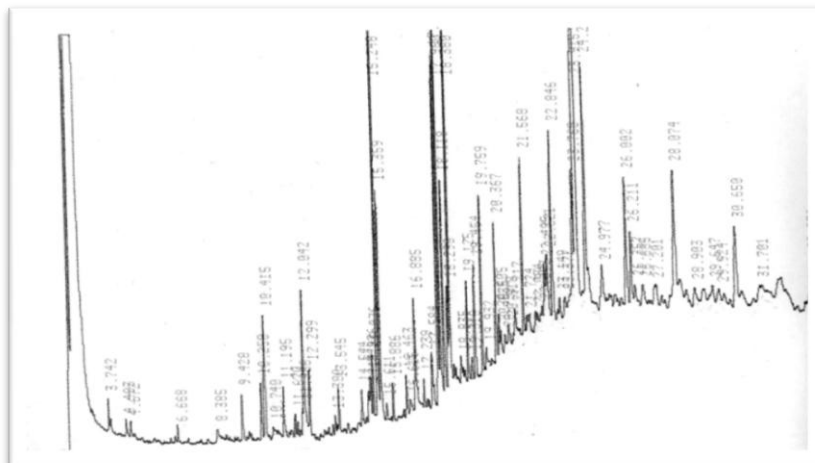


Figure 9 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par l'hexane lors de la 2^{ème} campagne.

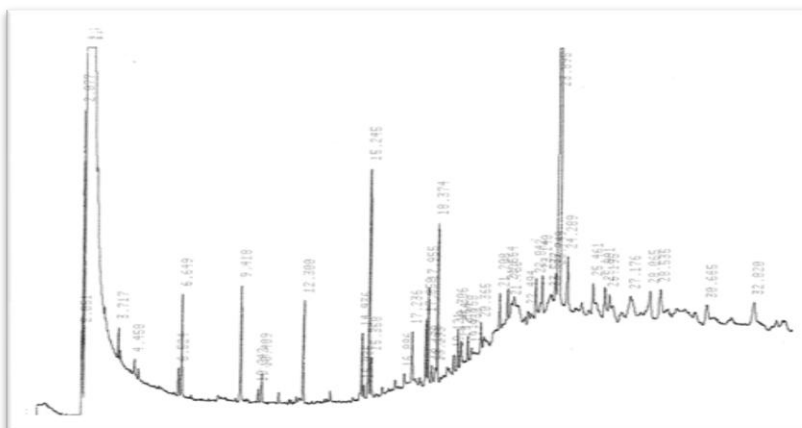


Figure 10: Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par l'hexane lors de la 2^{ème} campagne.

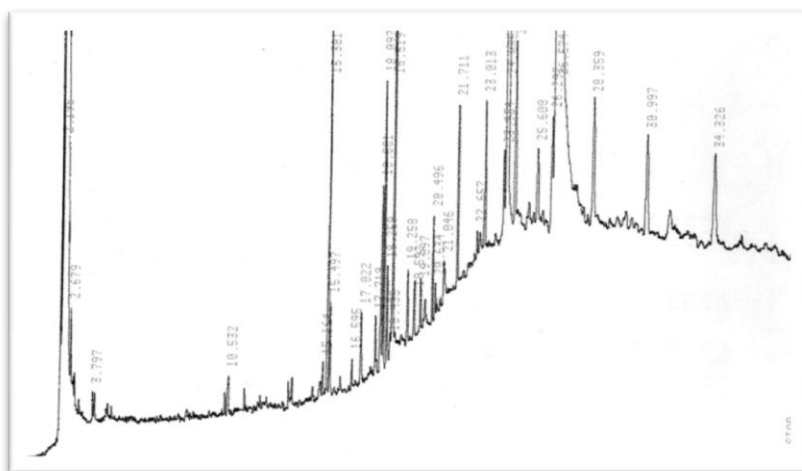


Figure 11 : Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par chloroforme lors de la 5^{ème} campagne.

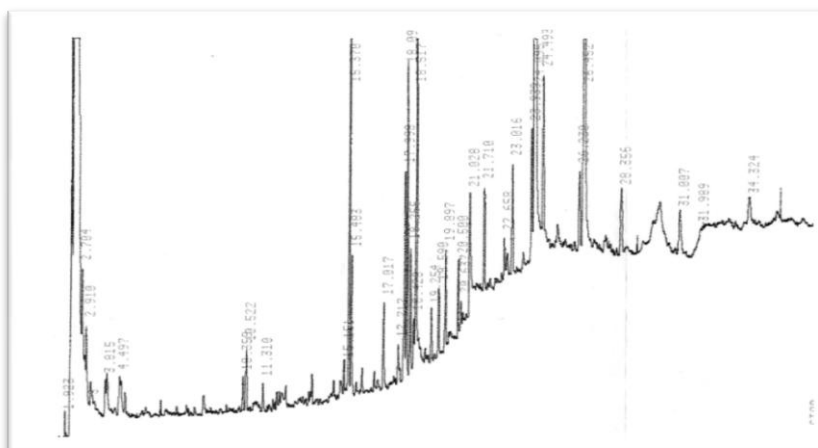


Figure 12 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par chloroforme lors de la 5^{ème} campagne

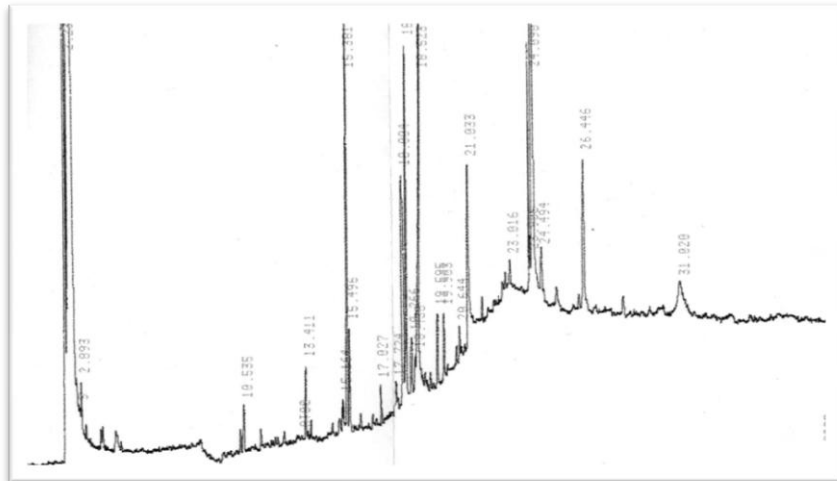


Figure 13 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par chloroforme lors de la 5^{ème} campagne.

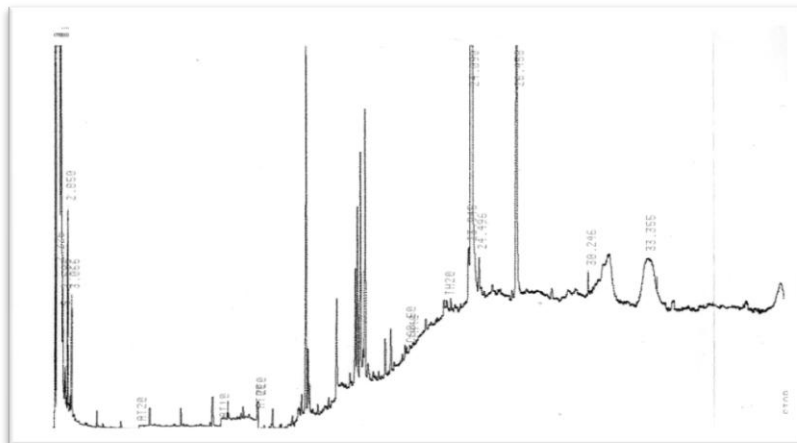


Figure 14 : Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par l'hexane lors de la 5^{ème} campagne.

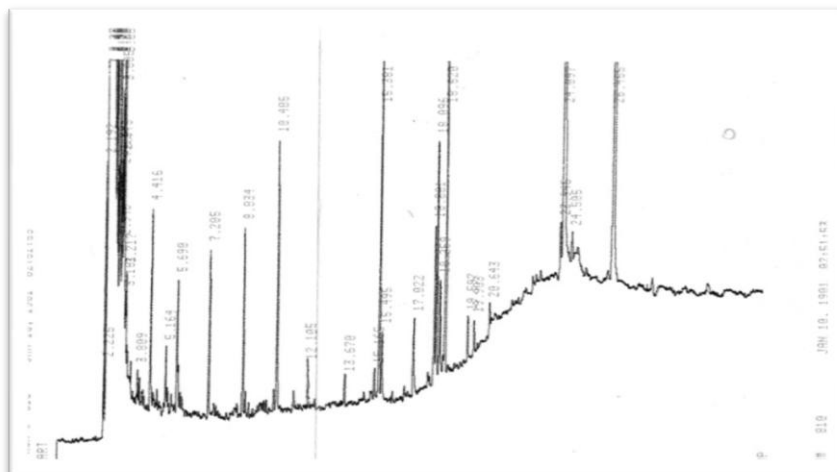


Figure 15 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par l'hexane lors de la 5^{ème} campagne.

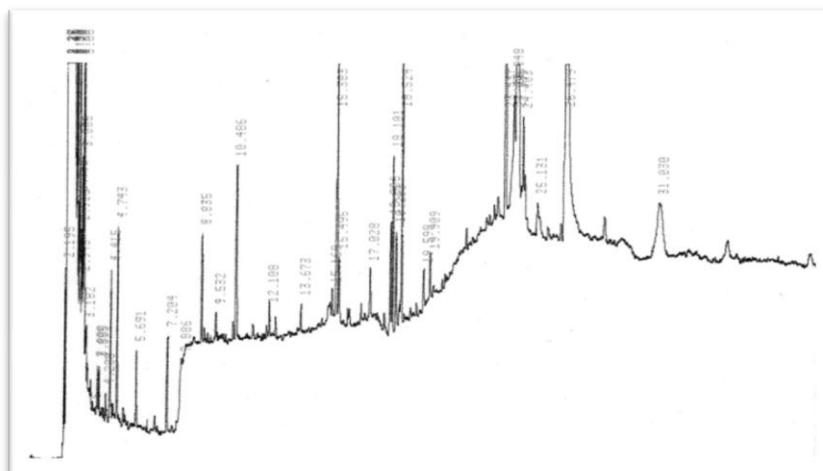


Figure 16 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par l'hexane lors de la 5^{ème} campagne.

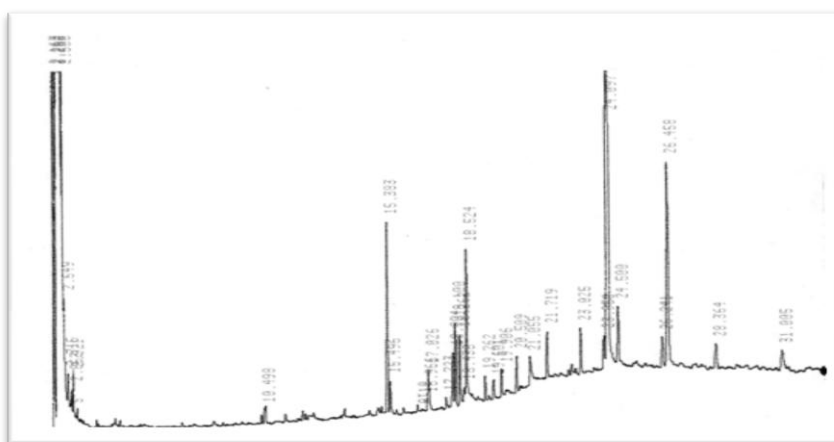


Figure 17 : Chromatogramme de l'extrait du site 1 obtenu par chloroforme lors de la 6^{ème} campagne.

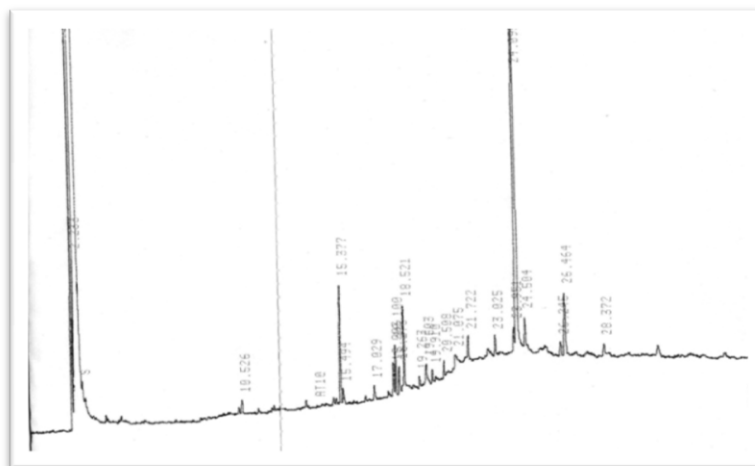


Figure 18 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par chloroforme lors de la 6^{ème} campagne.

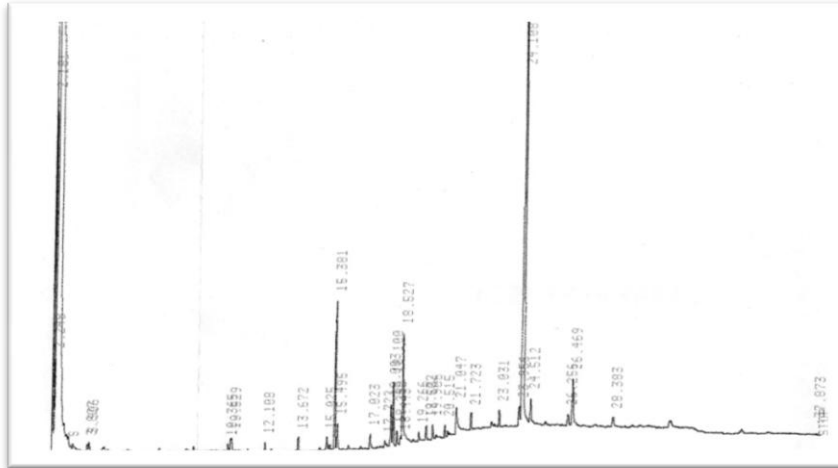


Figure 19 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par chloroforme lors de la 6^{ème} campagne.

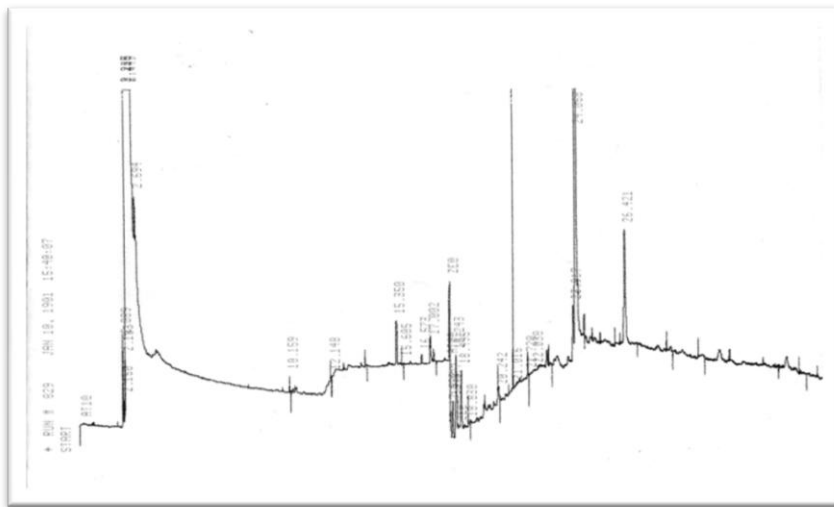


Figure 20 : Chromatogramme de l'extrait du site 2 obtenu par l'hexane lors de la 6^{ème} campagne.

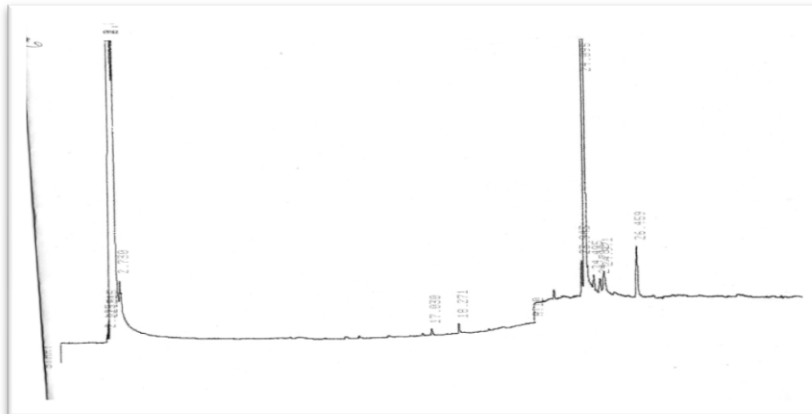
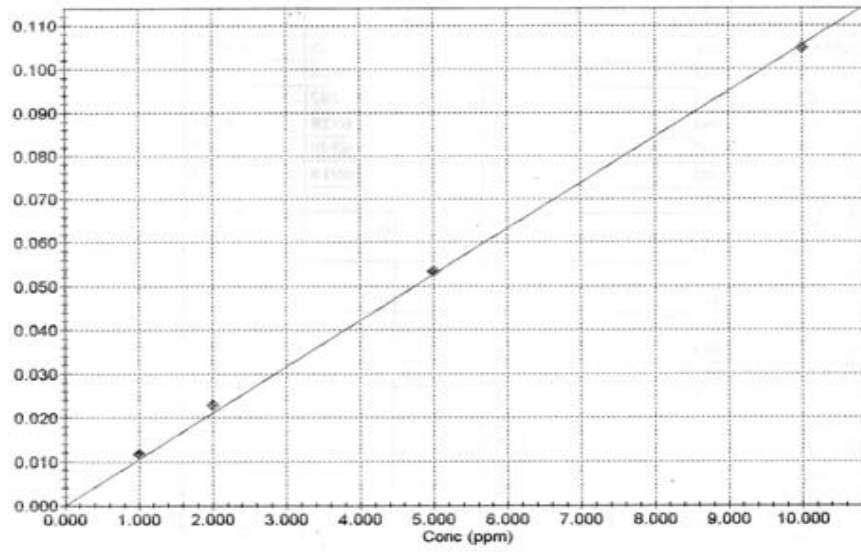
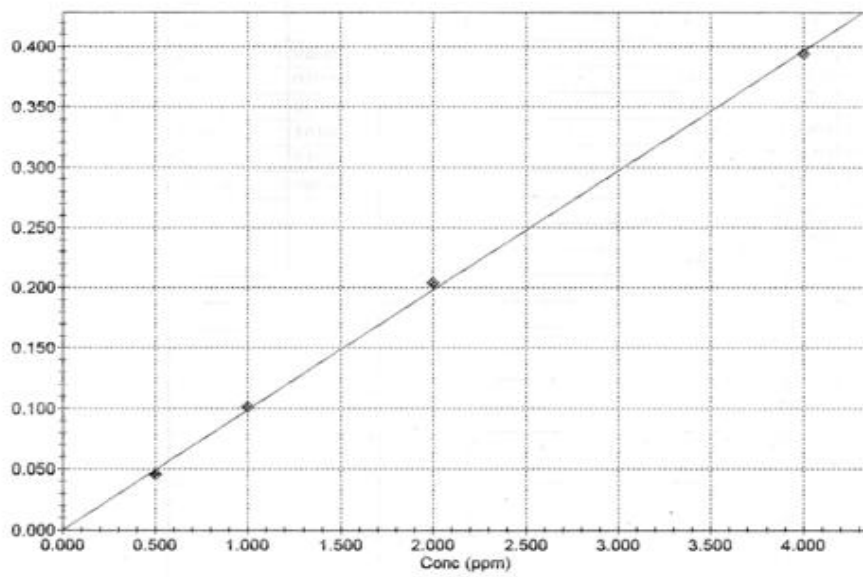


Figure 21 : Chromatogramme de l'extrait du site 3 obtenu par l'hexane lors de la 6^{ème} campagne.

Annexe 02 : Courbes d'étalonnage

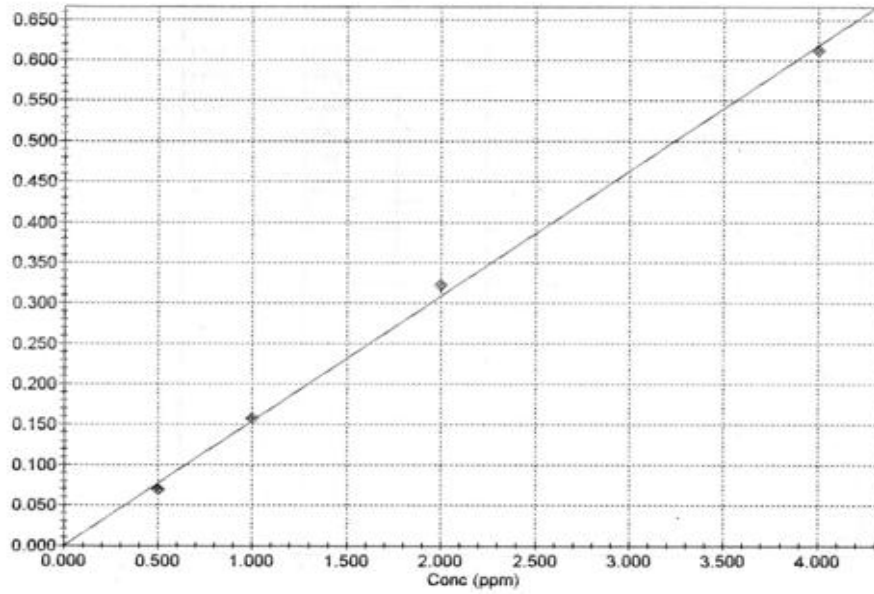


1) Courbe d'étalonnage du plomb

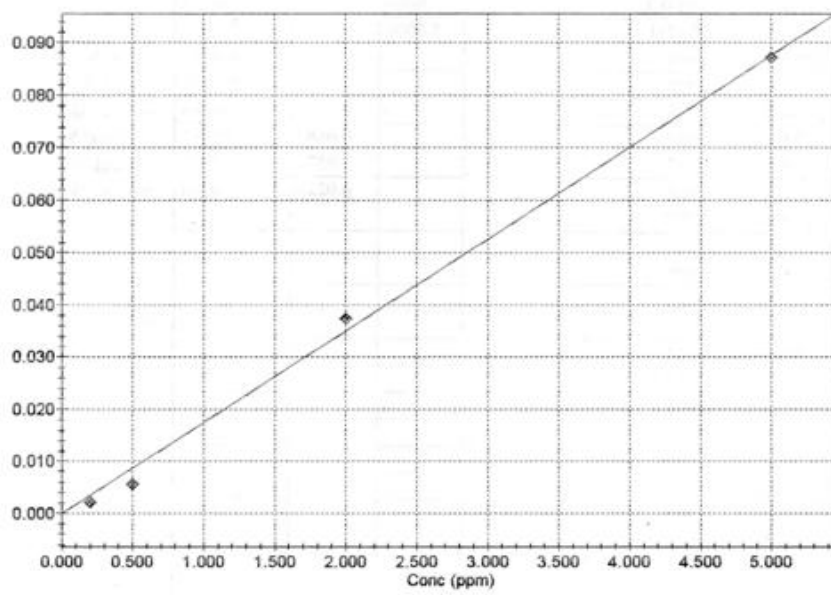


$$\text{Abs} = 0.0991294 \text{Conc} + 0 \quad r = 0.9996$$

2) Courbe d'étalonnage du cuivre

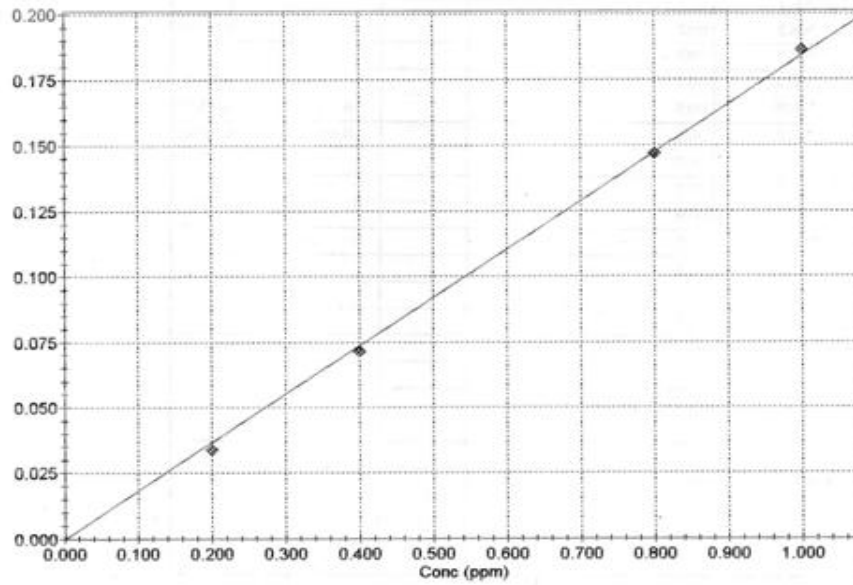


3) Courbe d'étalonnage du manganèse



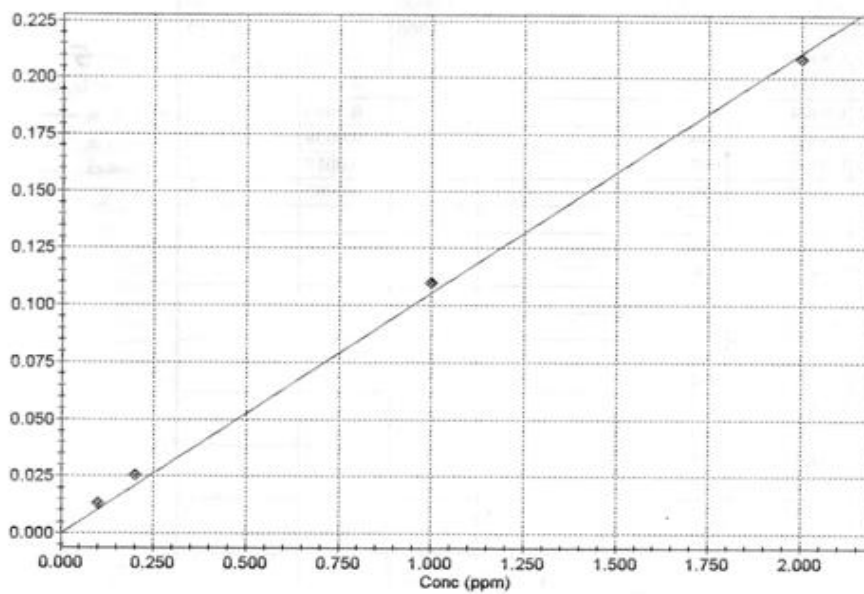
$$\text{Abs} = 0.0175347 \text{Conc} + 0 \quad r = 0.9986$$

4) Courbe d'étalonnage du chrome



$$Abs = 0.184152Conc + 0 \quad r = 1.0000$$

5) Courbe d'étalonnage du zinc



6) Courbe d'étalonnage du cadmium

Soutenue publiquement le 19/06/2012 par : Meriem Acila

Directeur de thèse : Soulimane Boudah

Analyse de micropolluants dissous dans l'eau : cas des eaux de l'oued Djendjen et du port de pêche de Jijel

RESUME

Cette étude a eu pour but la contribution à la détermination et l'analyse des micropolluants organiques et minéraux dissous dans l'eau de l'oued Djendjen et les eaux du port de pêche de la ville de Jijel (Boudis). Pour atteindre cet objectif, plusieurs campagnes de prélèvement d'échantillons ont été effectuées, durant la période avril-décembre 2010, au niveau de trois sites choisis selon des critères bien définis. Les échantillons des eaux prélevées ont fait l'objet d'une mesure *in situ* de la température et du pH, d'analyses au laboratoire des paramètres DBO5, DCO et des teneurs en Plomb, Cadmium, Chrome, Cuivre, Manganèse et Zinc.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la DBO5, de la DCO, du Mn, Zn, Cu, sont inférieures aux normes de potabilité alors que les teneurs des éléments Cd, Cr, Pb, sont supérieures.

Les différentes analyses réalisées par CPG capillaire sur les échantillons concentrés ont permis de montrer que l'oued Djendjen connaît une forte pollution organique qui se diffuse jusqu'au port de pêche Boudis.

Les analyses par couplage GC-MS et GC-SPE ont permis l'identification des micropolluants dissous présents à l'état de trace. Leur quantification a été effectuée par étalonnage interne.

Mots clés : micropolluants organiques, métaux lourds, oued Djendjen, CPG, GC-MS, étalonnage interne.

ABSTRACT

The aim of this study was the contribution to the determination and the analysis of the organic and mineral micropollutants dissolved in water of the Djendjen river and water of the fishing port of the town of Jijel (Boudis). To achieve this goal, The samples of water were taken during the period April to December 2010 at three sites chosen according to well defined criteria.

The samples of collected water were subject of *in situ* measure of temperature and pH, and were analyzed in the laboratory (DBO5, DCO, Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn).

The results obtained show that the values of the DBO5, the DCO, Mn, Zn, Cu, are lower than the standards of potability whereas the contents of the elements Cd, Cr, Pb, are higher.

The various analyses carried out by capillary GC on the concentrated samples made it possible to show that the Djendjen river knows a strong organic pollution which is diffused to the fishing port Boudis.

The analyses by coupling GC-MS and GC-SPE allowed the identification of the micropollutants dissolved present at the state of trace. Their quantification was carried out by internal calibration.

Key words: organic micropollutants, heavy metals, Djendjen river , CPG, GC-MS, internal calibration

ملخص

الهدف من إجراء هذه الدراسة هو المساهمة في تحديد و دراسة الملوثات المجهرية العضوية و المعدنية المنحلة في مياه وادي جن جن و مياه ميناء الصيد البحري بوديس بجيجل. لتحقيق هذا الهدف قمنا بخرجات خلال المدة (أفريل- ديسمبر 2010) لأخذ عينات من ثلاثة أماكن مختارة وفقا لمعايير محددة . اجرينا نوعين من القياسات : في الميدان (درجة الحرارة , درجة الحموضة) و آخري في المخبر (المادة العضوية و المعادن الثقيلة).

النتائج المتحصل عليها أظهرت أن قيم العناصر التالية : BDO5, DCO, Mn, Zn, Cu لم تتجاوز مقاييس المنظمة العالمية للصحة للمياه الصالحة للشرب اما بالنسبة لقيم العناصر Cd, Cr, Pb فقد تجاوزتها.

ان مختلف الدراسات التي اجرينا بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية على العينات المركزة اظهرت أن وادي جن جن يعاني من تلوث عضوي ينتشر الى غاية ميناء الصيد بوديس. سمحت تقنية الربط بين الكروماتوغرافيا الغازية و المطيافية الكتلية من تحديد الملوثات العضوية المنحلة أما تراكيذها فقد تم حسابها بطريقة المعايرة الداخلية.

الكلمات المفتاحية: الملوثات العضوية , المعادن الثقيلة , وادي جن جن , الكروماتوغرافيا الغازية , المعايرة الداخلية

