RAPPORT DE STAGE DE FIN D'ETUDES
Licences sciences et techniques
Eau et L'Environnement
LST – EE

Impact des engrais sur les eaux Souterraines dans la zone d'El Kelaa des Sraghna

Réalisé par

Chadia HOUSNI

Soutenu, le 16 juin 2015

Encadrant
Khalid AL AMARI *(FST- Marrakech)*

Parrain
Mohamed BOUTAIB *(ONEE)*

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2014-2015

Remerciements

Au terme de ce travail, je saisie cette occasion pour exprimer mes vifs Remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin à la Réalisation de ce travail.

J'adresse mes profonds respects et mes salutations les plus distinguées à mon Encadrant Monsieur Mr. Khalid EL AMARI Professeur à la faculté des sciences et techniques Marrakech.

Je tiens à remercier mon parrain « Mr. BOUTAYIB» pour ces efforts qu'il m'a fournis pendant la période du stage au sien du laboratoire je la remercie pour ses conseils.

J'exprime également ma gratitude aux membres du jury, qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Je tiens à également remercier le responsable BOURGEOINI Yamina et L'ensemble du corps enseignant et technique du département des sciences de la terre de la FSTG pour la formation qu'ils m'ont disposé, leur disponibilité, leurs aides et leurs conseils.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail en premier lieu à mes Chers parents qui n'ont rien épongé quant à mon éducation et ma formation.

Je dédie aussi à tous mes frères et sœurs pour leur aide durant mon période de stage.

Je le dédie aussi à mes professeurs de la FSTG de Marrakech,

Une spéciale dédicace est adressée à tout le personnel ayant participées au bon déroulement de mon stage.

Et enfin à tous, j'adresse mes salutations et ma haute considération.

Sommaire

Remerciement 5
Dédicaces 6
INTRODUCTION GENERALE 7
PARTIE I : « *REVUE BIBLIOGRAPHIQUE* » 8
Chapitre I: Description de La zone d'étude : EL KELAA DES SRAGHNA 9
1. Introduction 9
2. Présentation de L'ONEE – Branche eau 9
3. Situation de la zone d'étude 12
4. Climatologie 14
5. Conclusion 15
Chapitre II : Généralités sur les engrais 16
1. Introduction 16
2. Type et compositions des engrais 16
a) Type des engrais 16
b) Composition des engrais 17
3. Impact des engrais sur, la sante, la nappe phréatique et le sol 20
4. Le Traitement spécifique 24
5. Conclusion 26
Partie II : Travail pratique 27
Chapitre III : Technique de dosage du nitrate 28
1. Dosage des nitrates 28
2. Réduction des nitrates 31
Chapitre IV : Suivi de l'évolution des nitrates dans les eaux d'El kelaa des sraghna 35
1.Introduction 35
2. Suivi de la qualité des eaux en nitrates dans la zone d'El kelaa des sraghna 35
3. Conclusion 40
Conclusion générale 41
Références Bibliographique et webliographie : 42

Liste de figure

Figure 1:Organigramme générale de l'ONEE 11
Figure 2:Position géographique de la province d'EL kelaa des sraghna et carte de situation des trois forages suivis dans l'étude..... 12
Figure 3: schéma des forages alimente la zone d'EL KELAA DES SRAGHNA..... **13**
Figure 4: Evolution de la température et la précipitation durant 2012 à d'ELKLAA DES SRAGHNA 14
Figure 5: Exemple d'étiquette d'un engrais 17
Figure 6:le cycle de l'azote dans le sol 19
Figure 7:les symptômes de La méthémoglobinémie..... 21
Figure 8: schéma de la pollution de la nappe phréatique par les engrais..... 22
Figure 9: Mécanisme de la pollution de la nappe phréatique par les nitrates 23
Figure 10: photo du spectrophotomètre du laboratoire de l'ONEE-Branche eau..... 30
Figure 11: la colonne de réduction de nitrate en nitrite. 31
Figure 12: Courbe d'étalonnage de NO3..... 33
Figure 13: Variation annuelle de la concentration des nitrates (NO_3) au niveau des 3 forages durant la période 2004-2011. 36
Figure 14: La variation mensuelle des nitrates dans les forages : 1935-45, 1938-45 et le Forage chtaiba est identique à la variation annuelle. 37
Figure 15: la moyenne annuelle de la concentration des nitrates (NO_3) au niveau des 2 forages 4417- 44 et 4427-44durant la période 2008-2011 dans la zone de Benguerir 38
Figure 16: Variations mensuelles des teneurs en nitrates au niveau des deux forages 4427-44 et le forage 4417-44 durant la période 2008-2012..... 38

Liste des tableaux

Tableau 1 : Normes concernant les nitrates dans l'eau potable 20
Tableau 2: valeurs de l'absorbance de la lumière des solutions filles mesurée par le spectrophotomètre. 32
Tableau 3:des volumes totaux solutions filles les volumes en eau distillée et Volume de en ml. 34
Tableau 4: la moyenne annuelle de la concentration des nitrates (NO3) au niveau des 3 forages durant la période 2004-2011. 35

INTRODUCTION GENERALE

D’année en année, quelques centaines de milliers de tonnes d’azote s’infiltrent dans les eaux Sous forme de nitrate ou d’ammonium. Une grande part provenant des transports, des Ménages, de l’industrie et de l’artisanat est lessivée dans les plans et cours d’eau. Une autre Part est lessivée avant tout sous forme de nitrate de l’agriculture dans les eaux souterraines qui vient notamment de substances minérales nécessaires à la croissance des plantes (engrais). Enfin, le reste provient des forêts, des jardins, des installations sportives etc. Aujourd’hui, la Qualité de l’eau dont on dispose se dégrade. Dans certaines régions l’eau peut être injectée Directement dans le réseau public d’alimentation en eau potable après une simple Désinfection. Cependant ces régions se font de plus en plus rares avec notamment pour cause L’azote dans l’eau qui atteint parfois ses seuils inquiétants. Dans ce cas les traitements de l’eau Sont beaucoup plus lourds, il nécessite donc des installations modernes et des capitaux Importants.

Le présent de ce travail a pour objectif d’étudier l’impact des engrais sur les eaux souterraines dans le secteur d’El kelaa des sraghna, pour éteindre cet objectif, mon travail s’est composé de deux parties :

- Une partie bibliographique, lors de laquelle j’ai fais une description de zone d’étude, puis j’ai concentré l’étude sur les engrais, j’ai montré leurs effets négatifs sur la santé ; la nappe phréatique et l’environnement.
- Une partie pratique dans laquelle j’été initiée à la réalisation des dosages des nitrates dans l’eau, méthode essentielle pour le suivi de la qualité des eaux potable d’Elkelaa des sraghna , ensuite j’ai traiter les données des trois forages en vue de suivre leur qualité , mensuelle et annuelle et j’ai proposée des solutions afin de limiter les teneurs élevées des nitrate.

PARTIE I : « REVUE BIBLIOGRAPHIQUE »

Chapitre I: Description de La zone d'étude : EL KELAA DES SRAGHNA

1. Introduction

EL KELAA DES SRAGHNA est une ville du Maroc située dans la région du Haouz (figure 2). Cette ville est d'une grande réputation agricole, particulièrement pour la culture de l'olivier dont elle est la première classe de la production au niveau national.

2. Présentation de L'ONEE – Branche eau

L'Office Nationale de l'Eau Potable (ONEP) a été crée en 1972 par le dahir 1-72-103 du safar 1392, cet office est devenu après sa fusion avec l'Office National de l'Electricité (ONE), l'Office National d'Electricité et de l'Eau potable (ONEE-Branche eau), le projet de fusion à été matérialisé par un décret le 12 Avril 2012 et entré en vigueur le 23/04/2012.

L'ONEE est un établissement semi-public à caractère commercial et industriel, il est doté de L'autonomie financière et soumis au contrôle du ministère e des finances et sous la tutelle du Ministère de l'équipement. L'ONEE-branche eau est un acteur principal dans le secteur de l'eau potable et de L'assainissement au Maroc.

Les missions assurées par l'ONEE-Branche eau sont :

- Planification de l'approvisionnement en eau potable (AEP) à l'échelle nationale
- Production de l'eau potable
- Distribution de l'eau potable pour le compte des collectivités locales
- Gestion de l'assainissement liquide
- Contrôle de la qualité des eaux

Les Axes Stratégiques ONEE :

- Pérenniser, Sécuriser et renforcer l'AEP en milieu urbain
- Généraliser l'accès à l'eau potable en milieu rural
- Rattraper le retard en matière d'Assainissement l

Organisation et l’organigramme de L’ONEE :

La direction générale de l’ONEE se trouve à rabat (DG), chaque région à une Direction Régionale (DR). Les différentes directions régionales sont :

DR1 : Direction Régionale Agadir ;

DR2: Direction Régionale Tensift Al Haouz à Marrakech ;

DR3: Direction Régionale à Khouribga ;

DR4: Direction Régionale Nord Ouest à Kenitra ;

DR5: Direction Régionale Centre Nord à Fès ;

DR6 : Direction Régionale à Oujda ;

DR7: Direction Régionale Centre Sud à Meknès ;

DR8: Direction de Province Saharienne a Layaune.

Organigramme générale ONEE-Branche eau :

L'organigramme présente les quatre divisions régionales de l'ONEE et les différents services :

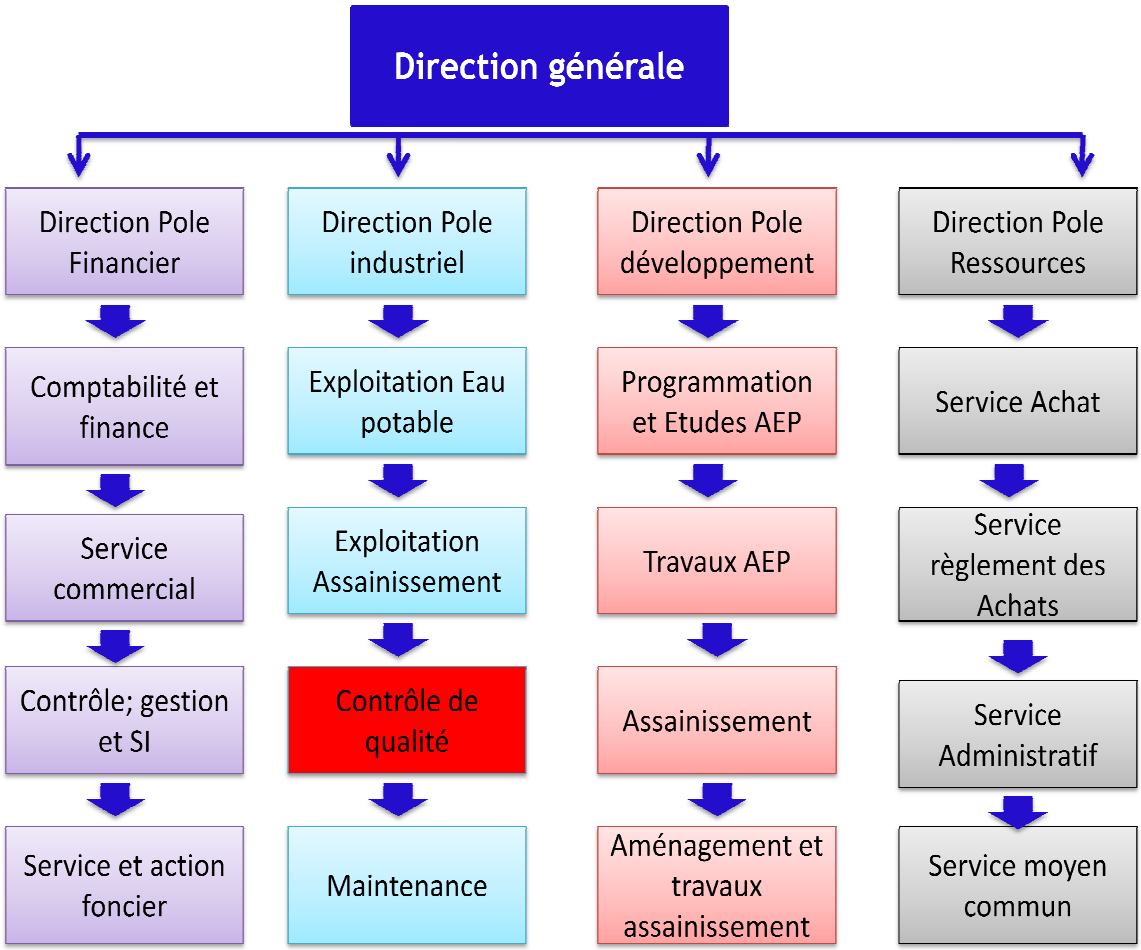

Figure 1:Organigramme générale de l'ONEE

3. Situation de la zone d'étude

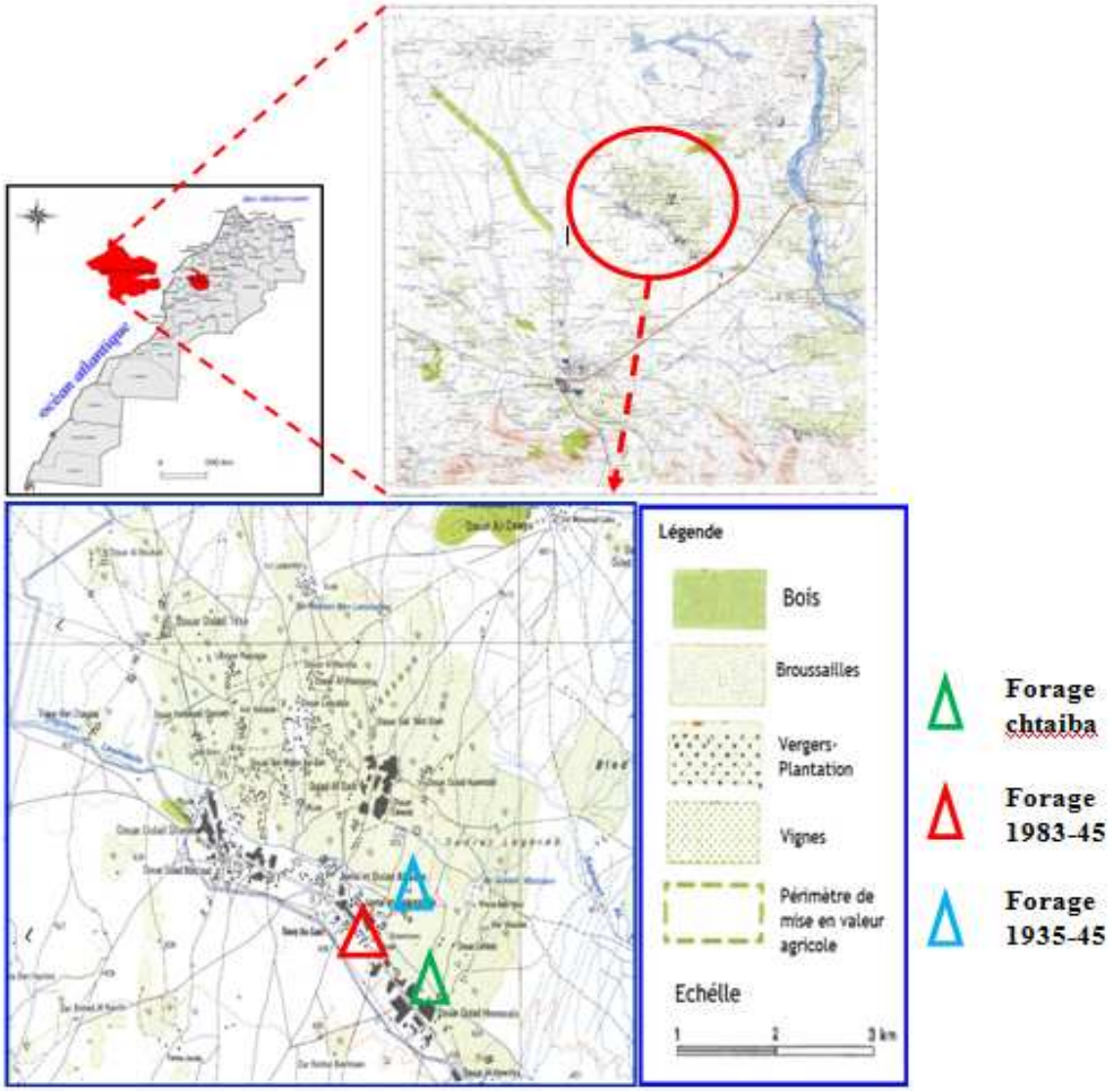

Figure 2:Position géographique de la province d'EL kelaa des sraghna et carte de situation des trois forages suivis dans l'étude.

Le secteur de lwnasda est situé dans la région d'EL kelaa des sraghna à environ 5 km à l'Est du centre du région, contient 3 forages : Forage Chtaiba, Forage 1938-45 et le Forage 1935-45(figure 2) .cette zone est caractérisée par une activité agricole du vigne.

La zone d El kelaa est alimentée par è forages 7 forages regroupée et mélangée dans une bâche de 100m^{3}et une partie passe au station de reprise de old yaagoub l'autre partie arrive au réservoir de station de l ONEE (figure3).

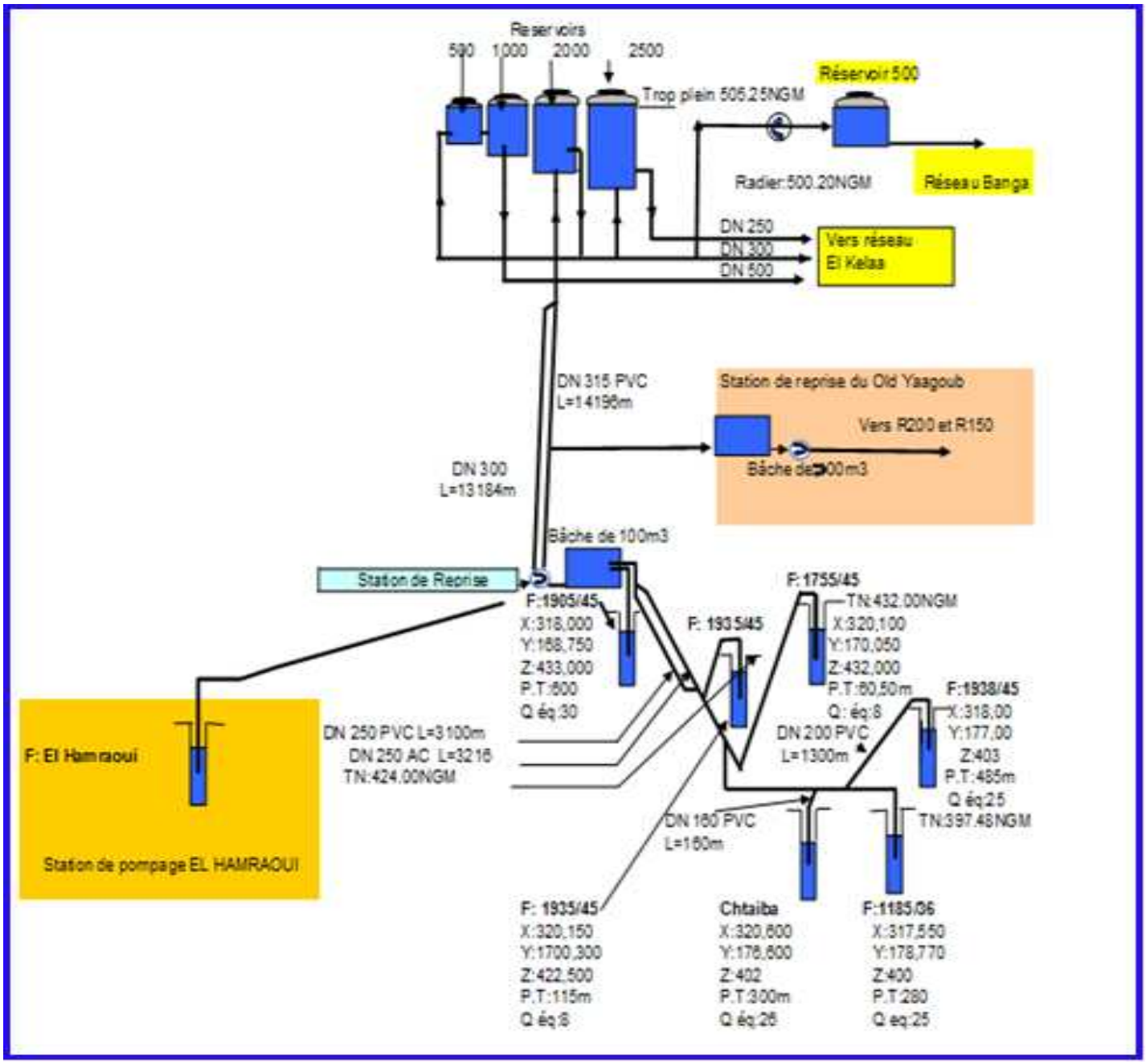

Figure 3: ***schéma des forages alimente la zone d'EL KELAA DES SRAGHNA***

4. Climatologie

✓ Précipitation, Température

Le climat d'EL KELAA DES SRAGHNA est tout au long de l'année, caractérisé par des précipitations rares et une température moyenne de 19.1°C. La moyenne des précipitations annuelles atteignent 278 mm. La figure 4, présente l'évolution mensuelle des températures et de la pluviométrie entre 1982 et 2012.

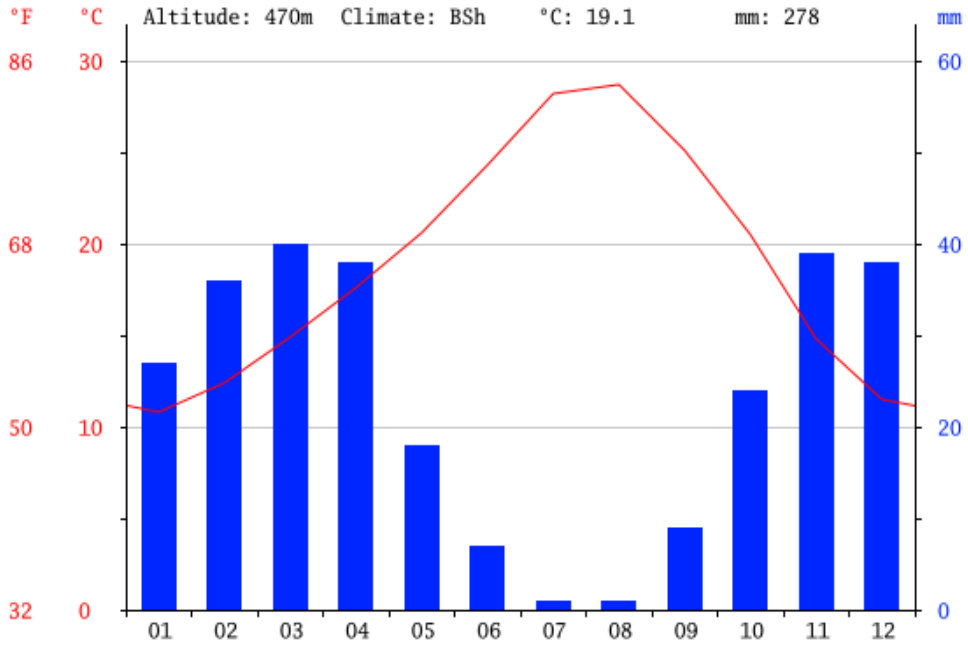

Figure 4: Evolution de la température et la précipitation à El KELAA DES SRAGHNA

Il ressort de cette figure que Les précipitations moyennes les plus faibles sont enregistrées en Juillet et Aout avec 1 mm seulement. Les précipitations record sont enregistrées en Mars. Elles sont de 40 mm en moyenne. Avec une température moyenne de 28.7 °C, le mois d'Aout est le plus chaud de l'année. Le mois de janvier est le mois le plus froid de l'année avec une température moyenne de 10.8 °C

5. Conclusion

Le contexte climatique d'El kelaa des sraghna est un contexte sévère caractérisé par une température élevée et une précipitation faible, en plus de ces contraintes l'eau peut confronter des enjeux comme la dégradation de sa qualité qui vient des teneurs élevées des nitrates vient de l'utilisation des engrais en agriculture.

Chapitre II : Généralités sur les engrais

1. Introduction

Les engrais, sont des substances organiques ou minérales, souvent utilisées en mélanges, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures, ces engrais sont composés essentiellement par des éléments azotés qui prennent trois formes :Ammoniac (NH4), nitrate (NO3) et urée CO(NH2).Parmi ces composés, les nitrates sont considérés comme les principales causes de dégradation de la qualité des eaux souterraines.

2. Type et compositions des engrais

a) Type des engrais

Il existe déférents types d'engrais dont on peut citer :

Engrais chimiques

Les engrais chimiques sont utilisées en vue d'augmenter le rendement des cultures, il existe trois principaux types d'engrais chimiques : les azotés, les phosphatés et les potasses. Ils apportent les éléments nutritifs dont les plantes ont besoin pour se développer et qui peuvent manquer dans les sols exploités, cependant ils sont responsables d'une pollution massive des sols, mais sont surtout la cause majeure de pollution des eaux souterraines, principaux réservoirs d'eau potable.

Engrais naturel

Sont Les matières extraites directement de sites minéraux et qui n'ont subi que des traitements mécaniques comme le concassage et le séchage. Ils peuvent être décrits Comme étant dérivées de sources ou de gisements naturels.

Engrais simple

Ayant une teneur déclarée en un seul élément nutritif majeur : l'azote pour les engrais simples azotés, le phosphore pour les engrais simples phosphatés et le potassium pour les engrais simples potassiques.

Engrais complexe

Engrais obtenu par des réactions chimiques (engrais complexe) ou par pression mécanique (engrais compacté) ou par mélange (engrais de mélange), ayant des teneurs déclarées en deux (engrais binaire) ou en trois (engrais ternaire) des éléments nutritifs majeurs :

- azote et phosphore, pour les engrais NP
- phosphore et potassium, pour les engrais PK
- azote, phosphore, azote et potassium, pour les engrais NK

b) Composition des engrais

Quel que soit le type de conditionnement des engrais, trois nombres figurent sur l'emballage, parfois précédés des lettres N, P ou K (figure 5). Ils correspondent au pourcentage des trois principaux éléments nutritifs entrant dans la composition de l'engrais : azote, phosphore et potassium.

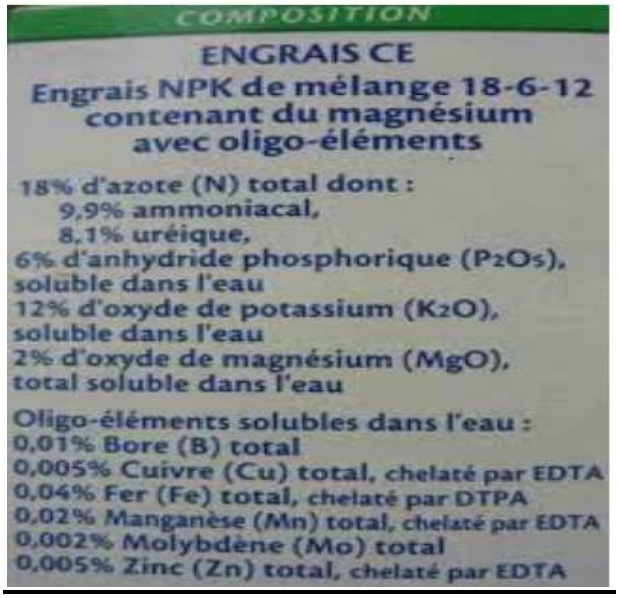

Figure 5: ***Exemple d'étiquette d'un engrais***

Le phosphore

Le phosphore (P) : est associé au développement racinaire, stimule la floraison et la fructification. Si les plantes manquent de phosphore, leur feuillage est foncé, rouge ou

marqué de taches rouges, la floraison est peu abondante et la maturation des fruits est longue.

Le phosphore est l'élément principal de certains engrais destinés à favoriser la reprise des plantes ou des jeunes boutures peu racinées. En dehors de ce cas, le phosphore est rarement utilisé seul ou comme élément majoritaire. Il est plus généralement associé dans des engrais équilibrés ou azotés. Exemple de formule.

Le potassium :

Le potassium (K) est utile à la circulation de la sève et à l'assimilation des éléments nutritifs par les plantes. Il améliore leur résistance aux maladies, la couleur et la qualité gustative des fruits, ainsi que la conservation des légumes racines**.**

Le potassium est présent de façon importante dans les engrais pour plantes fleuries, ou pour les engrais spécialisés qu'on trouve dans le commerce comme les engrais à rosiers, à géraniums, à agrumes ou pour les arbres fruitiers. Il peut être utilisé en alternance avec un engrais azoté, à l'approche et pendant la période de floraison des plantes ou pour améliorer la fructification ou la production de légumes. A titre D'exemple comme formule d'engrais majeur: K_2O.

L'azote

Facteur important pour la maturation des fruits et la germination des graines, Le potassium est essentiel pour une bonne floraison et une bonne fructification. L'azote se trouve sous forme d'Ammoniac (NH_4), nitrate (NO_3) et urée $CO(NH_2)$. Ces formes se transforment à des vitesses variables, déterminées par l'activité microbiologique du sol. La forme uréique se transforme par hydrolyse en forme ammoniacale (figure 6) Celle-ci peut être adsorbée et retenue temporairement sur le complexe argilo-humique du sol ou utilisée par les micro-organismes du sol ou par la plante. La forme ammoniacale peut aussi évoluer rapidement vers la forme nitrique selon la réaction suivantes : $2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$

Dès que la nitrification est active dans un sol chaud, aéré et humide, la forme nitrique est entièrement libérée dans la solution du sol et alimente préférentiellement la plante. Ensuite les nitrites sont dégradés en nitrates par des bactéries aérobies (Nitrosoma)

Selon la réaction suivante et la Figure 6.

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

Le cycle de l'azote

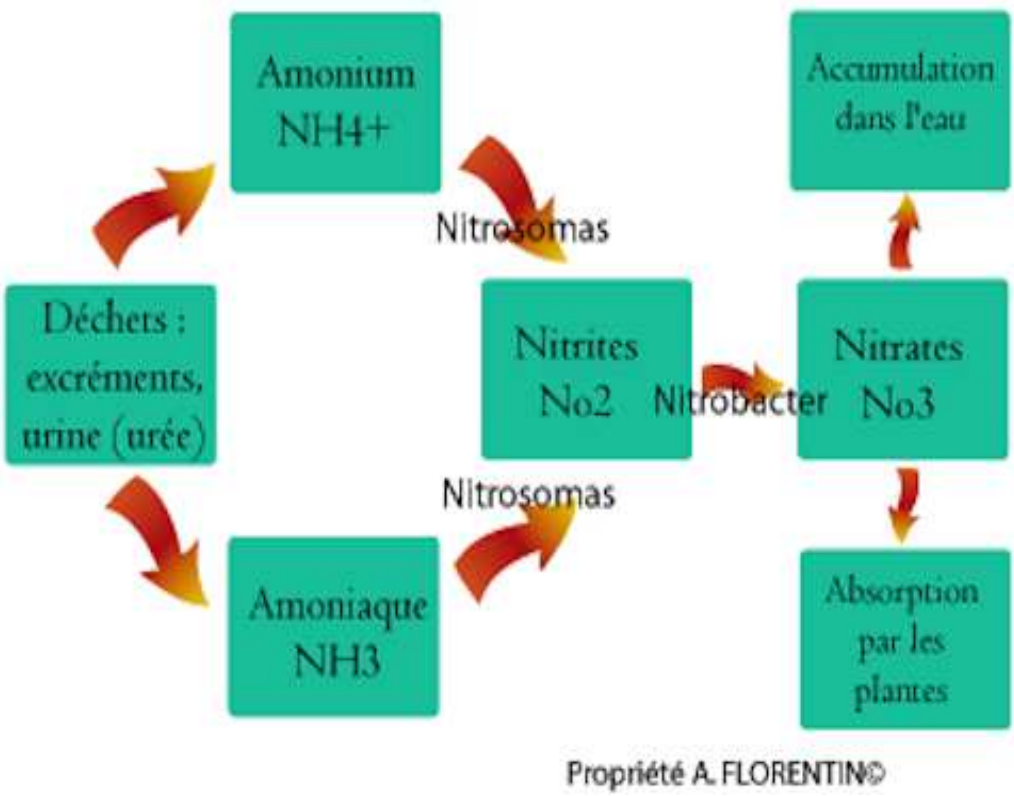

Figure 6:le cycle de l'azote dans le sol.

Parmi les formes de l'azote, Le nitrate est le plus toxique dès qu'il est réduit en nitrite car il a des impacts néfastes sur la qualité des eaux souterraines. Des normes ont été élaborées par le comité technique de normalisation des eaux d'alimentation humaine, Service de Normalisation Industrielle Marocaine (SNIMA), concernant les nitrates et les nitrites sont présentés dans le tableau 1,

Tableau 1 : Normes concernant les nitrates dans l'eau potable

PARAMETRES	valeur maximale acceptée	COMMENTAIRES
Nitrites ($NO_{2)}$	0,5	Somme des rapports : $(NO_3)/50 + (NO_2)/3$ ne doit pas dépasser 1. 0,1mg/l de NO_2 doit être respectée au départ des installations de traitement.
Nitrates ($NO_{3)}$	50	

3. Impact des engrais sur, la sante, la nappe phréatique et le sol

- Risques pour la santé

Une consommation à court-terme de l'eau potable avec un niveau de nitrate supérieur à la norme est potentiellement dangereuse pour la santé, notamment pour les nourrissons. Ces derniers boivent de fortes quantités d'eau comparativement à leur poids, spécialement si l'eau est utilisée pour mélanger les poudres ou les recettes ou les jus concentrés , ce qui entraine La maladie de la méthémoglobinémie, cette maladie résulte de la réduction des nitrates en nitrites par les microorganismes du système digestif, suivie de l'oxydation par les nitrites du fer ferreux (Fe2+) de l'hémoglobine en fer ferrique (Fe3+), qui engendre la méthémoglobine. Cette méthémoglobine contrairement à l'hémoglobine, est incapable de fixer l'oxygène, ce qui contribue à réduire le transport de l'oxygène des poumons vers les tissus (Fanet al, 1987).

Les premiers symptômes de méthémoglobinémie peuvent apparaître lorsque le niveau de méthémoglobine dans le sang excède 10 % et consistent principalement en une cyanose une coloration bleue de la peau et de la bouche) (figure 7). La méthémoglobinémie peut aussi conduire à des problèmes respiratoires et neurologiques (55 % à 60 %) et même à la mort lorsque le niveau de méthémoglobine sanguin est supérieur à 70 % (Bryson, 1996; Curry, 1982). on trouve des cas de décès au niveau des enfants (Johnsonet et al., 1987).

Figure 7:les symptômes de La méthémoglobinémie

(Institut Lao-Luxembourgeois du Cœur 2004),

- Risque pour Les nappes phréatiques

Les nappes phréatiques, qui sont situées seulement de quelques mètres à une centaine de profondeur, sont les principales réserves d'eau que nous consommons. Elles sont alimentées par l'eau de pluie qui s'infiltre dans le sol. L'eau de pluie (figure 8) emporte avec elle des particules de terre, de sels minéraux, d'engrais ou de produits chimiques répandus sur le sol. Et lorsque les terres agricoles sont saturées en engrais (figure 9) (GOUDOT Sébastien), l'eau transporte les NKP (nitrate, potassium et le phosphore), qui polluent ces réserves en eau, les rendant impropres à la consommation. Les fleuves et rivières, étant alimentés par les nappes phréatiques, peuvent aussi être pollués. Cette pollution touche au final plusieurs écosystèmes ; les mers, les océans, les fleuves et les forêts.

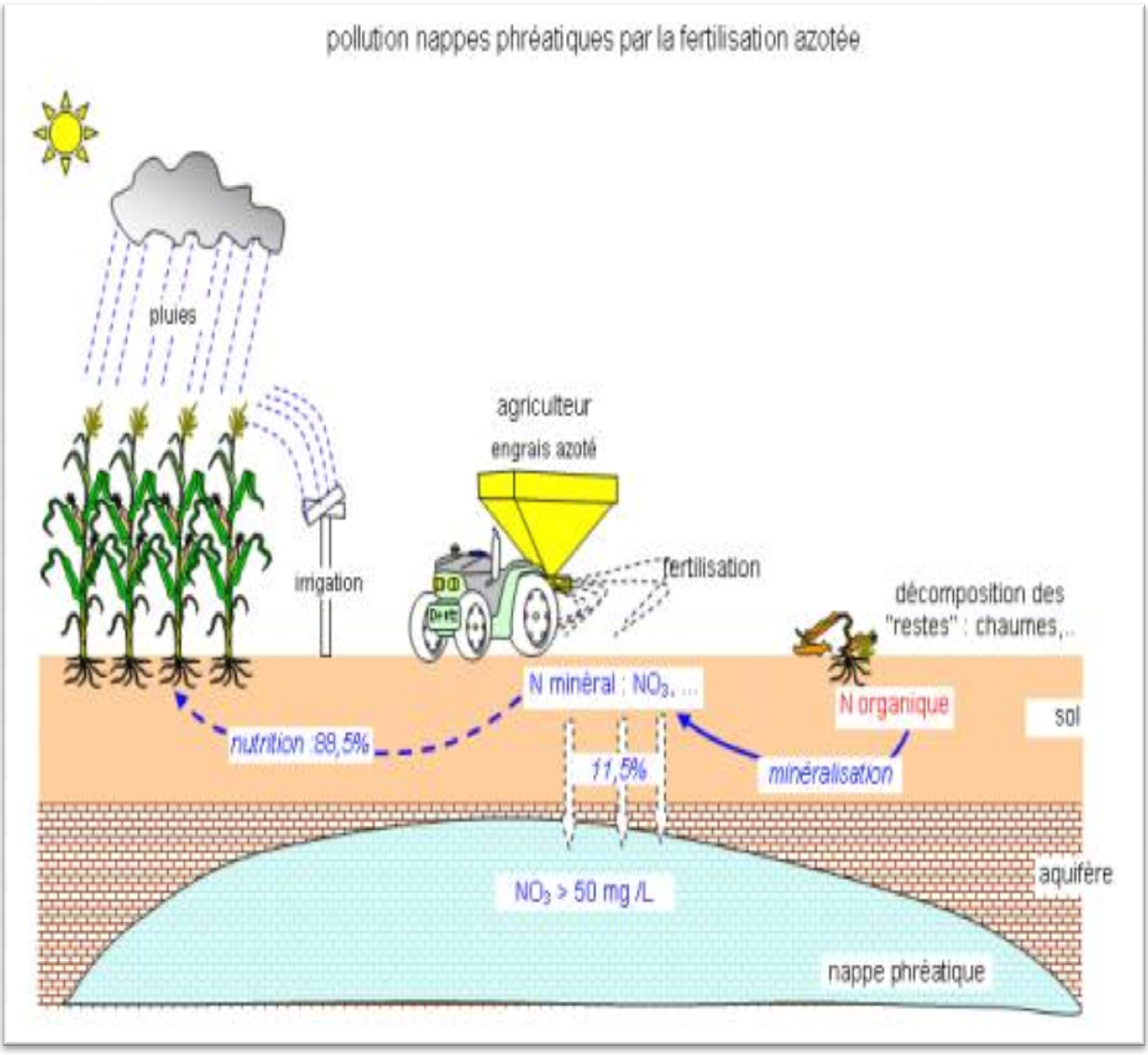

Figure 8: schéma de la pollution de la nappe phréatique par les engrais (Alain 2008)

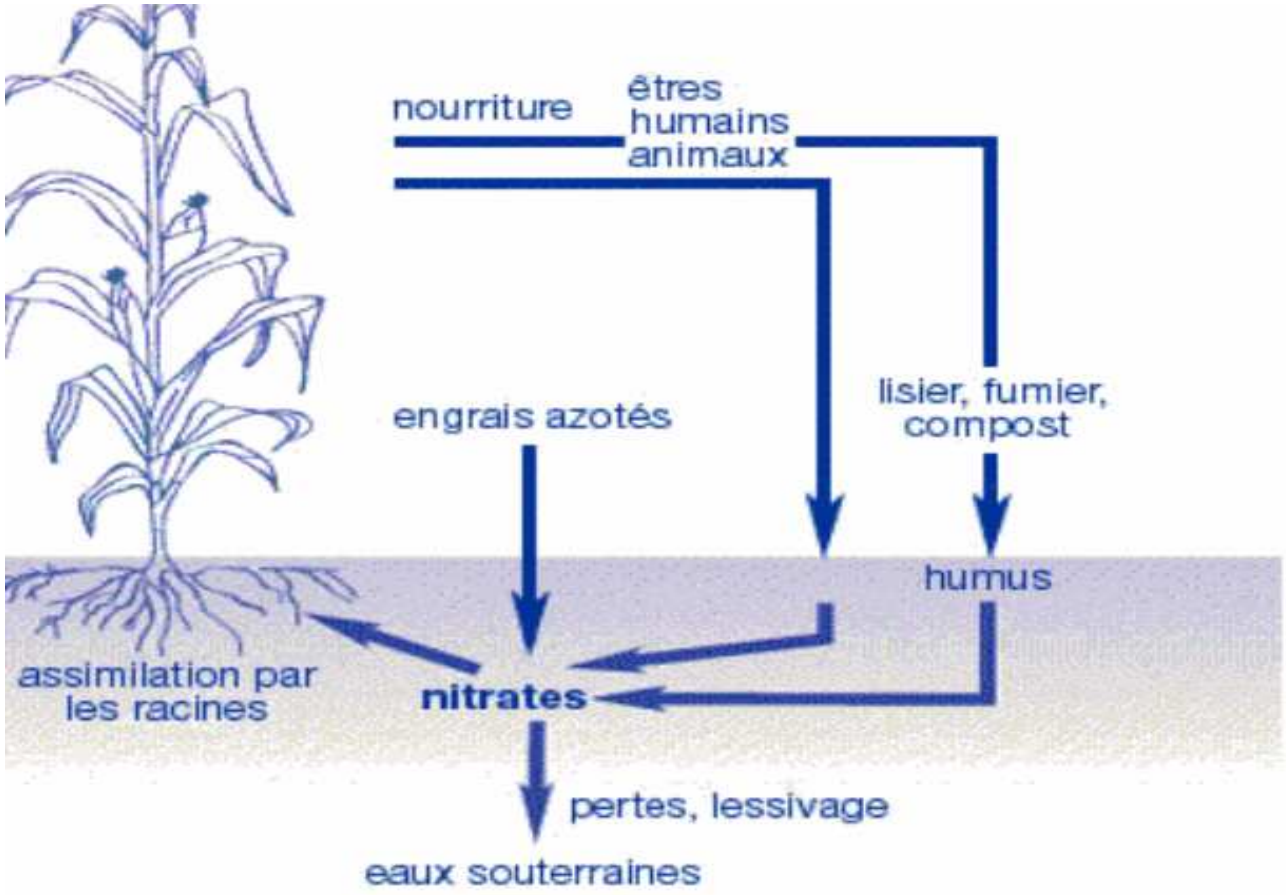

Figure 9:Mécanisme de la pollution de la nappe phréatique par les nitrates

- Les conséquences sur l'environnement.

Pour améliorer la qualité et la croissance de sa récolte, un agriculteur est aujourd'hui obligé d'utiliser des engrais. Les engrais les plus utilisés par les agriculteurs. Sont les engrais minéraux, notamment à cause de leurs prix qui sont moins élevés que les autres types d'engrais, et parce qu'ils augmentent considérablement le rendement par hectare, beaucoup plus que tout autre engrais. Leur teneur en azote, nitrate et potasse étant très élevé, ils peuvent donc nourrir les plantes jusqu'à leur capacité d'absorption maximale.

Cependant, une fois que la plante a absorbé les nutriments nécessaires à sa croissance. les éléments qui restent non-absorbés, ces éléments sont néfastes à tout l'écosystème entourant la plante, amoindrissant la quantité de verset de micro-organismes (bactéries, champignons…) dans le sol, essentiels à la croissance de la plante. Cette destruction entraîne alors une dépendance aux engrais : plus le sol est pauvre en matière organique, plus les cultures ont besoin d'apports externes...

En outre, la stérilisation des sols par les engrais, couplée à un mauvais drainage, comme l'irrigation gravitaire qui consiste à remplir le bassin, font que cette technique est fréquemment utilisée (*AZOUGGAGH)*.emploi intensif d'engrais risque la salinisation des zones trop arrosées, provoquant ainsi la stérilisation des sols et leur désertification.

Il existe un traitement pour éliminer les nitrates et limiter leur teneur dans l'eau par conséquent les dégâts qu'ils causent :

4. Le Traitement spécifique

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes, mais c'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés (nitrosamines et nitrosamines) qui peut provoquer des troubles caractéristiques, pour cela des traitements spécifique sont mise en

- **Procédé de dénitrification biologique**

Dénitrification hétérotrophes : c'est la réaction la plus utilisée dans les procèdes de traitement biologique mise en œuvre a l'échelle industrielle :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2$$

Il existe une vingtaine des bactéries dénitrifiantes, généralement non sporulées à gram et anaérobies facultatives ; elles appartiennent notamment au genre de bacilles, paracoccus, pseudomoneas. Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie un substrat carbonaté organique.

Dénitrification autotrophes : cette méthode utilisent une source de carbone minérale et tient leur énergie de l oxydation d'un substrat inorganique tel que l'hydrogène ou soufre**.**

Dénitrification avec hydrogène : c'est l'oxydation de l'hydrogène qui fournit aux bactéries l'énergie suffisante à la réduction des nitrates en azote gazeux

$$2NO_3^- + 5H_2 \rightarrow 4H_2O + N_2 + 2\,OH^-$$

Dénitrification sur support soufrée : les bactéries impliquées sont du genre bactéries thiobacillus :

$$5S + 6NO_3 + 6H_2O \rightarrow 3\,N_2 + 5SO_4^{2-} + 4\,H_3O^+$$

Dénitrification par fer métallique : Cette dénitrification est autotrophe avec le fer un accepteur d'électrons métallique, En faisant passer l'eau dans un réacteur contenant du fer

métallique, puis sur un filtre sable pour éliminer les nitrates, l'ammoniaque et le fer générés lors de la Dénitrification.

❖ **Procédée de dénitrification physico-chimique**

- Echange d'ions : l'échange d'ions consiste à transférer les ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble appelé échangeur d'ions qui les capte et libère en contre partie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante l'échangeur d'ions est d'une capacité limite de stockage sur son support et doit être régulièrement régénère par une solution fortement concentre d'ions choisi.

- Osmose inverse : L'osmose est un phénomène naturel qui se produit lorsqu'on sépare par une membrane semi-perméable un liquide dilué tel que l'eau et un liquide plus concentré ce qui crée une différence de niveau (pression osmotique), L'écoulement se fera inversement et la perméabilité sélective de la membrane agit comme barrière à la molécule du sel.

- Electrodialyse : consiste à faire circuler l'eau salée dans les compartiments séparés par des membranes perméables aux ions positifs et négatifs une électrode positive et négative sont placées de part et d'autres de la cellule lors de l'application dune tension continue. Elle on consiste une migration des ions positifs vers La cathode et les ions négatifs vers l'anode, d'ou la diminution du sel.

La dénitrification biologique a l'avantage de procéder à la décomposition totale des nitrates, et d'être peu sensible à le teneur en MES de l'eau à traiter. Par contre, son exploitation est très contraignante, car non automatisable, et sensible aux variations de débit et de température ; elle nécessite en outre un personnel spécifiquement formé. Le procédé utilisant les résines échangeuses d'ions est automatisable. Ses performances sont indépendantes des variations des débits ; par contre, l'eau à traiter doit présenter une faible teneur en MES et ne pas comporter d'oxydants. En outre, les éluats, qu'il faut éliminer, sont concentrés en nitrates et sulfates. Enfin, la nano-filtration peut être envisagée si l'eau nécessite d'autres traitements que celui de la seule élimination des nitrates

5. Conclusion

Les engrais ont une fonction principale d'apporter aux plantes des éléments directement utiles à leur croissance en revanche, ils entrainent des impacts très dangereux sur la nappe phréatique, la sante et l'environnement ce qui donne la nécessité de suivre l'évolution des nitrates dans les eaux souterraines.

Partie II : Travail pratique

Chapitre III : Technique de dosage du nitrate

Dans le cadre de ce travail, ma tâche consistait à me familiariser avec la technique de dosage des nitrates dans l'eau potable. Cette technique me permettra de suivre l'évolution de la qualité des eaux, en nitrates, des différents forages à partir desquels l'ONEE pompe l'eau. En cas de teneurs très élevées par rapport aux normes, une procédure est déclenchée pour trouver une solution adéquate.

1) Dosage des nitrates

Principe

Les nitrates sont presque quantitativement réduits en nitrites sur une colonne contenant du cadmium amalgamé. Les nitrites produits forment avec l'acide sulfanilique un composé diazoïque lequel couplé avec la (1-Naphtyl EtyléneDiamine) donne une coloration caractéristique dont l'intensité est proportionnelle la quantité de nitrates.

Réactifs

*Plusieurs réactifs sont utilisés dans le protocole de dosage des nitrates au sein du laboratoire de l'ONEE - Branche eau : le chlorure d'ammonium l'acide sulfanilique, la di-chlorhydrate de 1-Naphtyl Etyléne Diamine, le sulfate de cuivre à 2% et enfin la solution mère de nitrates. A partir de ces réactifs, des solutions diluées, qui serviront dans le protocole de dosage, sont préparées

Pour le chlorure d'ammonium : 100g de NH_4Cl sont d'abord dissous dans un volume 500ml d'eau distillée. Ensuite, 25ml de cette solution concentrée, est diluée dans 1000 ml de l'eau distillée.

Pour l'acide sulfanilique : dans une fiole jaugée de 500 ml on dissout une quantité de 5g d'amide d'acide sulfanilique (sulfanilamide) $C_6H_8N_2O_2$ dans un volume de 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré et un volume de 300ml d'eau distillée. Après, compléter à un volume de 500ml de l'eau distillée. Cette solution est stable pendant six mois.

Pour la solution de di-chlorhydrate de 1-Naphtyl Etyléne Diamine (NED) : On dissout une quantité de 500 mg de NED dans un volume de 500 ml d'eau distillée. Après on stocke la solution à l' abri de la lumière. Cette solution doit être renouvelée tous les mois où au début de développement de coloration brune.

Pour la solution de sulfate de cuivre à 2% : cette étape consiste à dissoudre une quantité de 20 g ($CuSO_4$, $5H_2O$) dans un volume d'eau distillée de 1 litre. Cette solution est utilisée pour le lavage de la colonne de la réduction de nitrates en nitrites.

Pour la solution mère étalon de nitrates : Sa préparation consiste à dissoudre dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée de 1 litre, une quantité de 0.1630 g du nitrate de potassium (KNO_3) (poudre) à 105 °C, ensuite, compléter le volume de 1000 ml avec l'eau distillée. Pour trouver la valeur de la masse d'étalon mère, on a fait le calcul suivant, a partir de la réaction suivante :

$$K\,NO_3 \rightarrow \quad K^+ + NO_3^-$$

$$n\,(NO_3^-) = n\,(K\,NO_3) \Leftrightarrow m\,(K\,NO_3) = m(NO_3^-) * M(K\,NO_3)/M(NO_3^-)$$

$$\rightarrow \; m\,(K\,NO_3) = (100 * 101.10)/62.01$$

$$\rightarrow m\,(K\,NO_3) = 0.1630g$$

n : nombre de moles (mol)

m : masse (g)

M : masse molaire (g/mol)

- Appareillage

L'appareil utilisé pour la mesure des nitrates au sein du laboratoire de l'ONEE est un spectromètre (figure 10). C'est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux.

$$A_\lambda = log_{10}\frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda * l * C$$

Avec :

- ✓ $\frac{I}{I_0}$: La transmittance de la solution.
- ✓ A_λ : La fonction de la concentration C de la solution.
- ✓ ε_λ : Le coefficient d'absorption molaire.
- ✓ l :La longueur de solution à traverser.

Dans notre cas la longueur d'onde des nitrites est de l'ordre de 540 nm et la longueur de la cuve est égale 1cm.

Figure 10: photo du spectrophotomètre du laboratoire de l'ONEE-Branche eau.

Mode opératoire:

Le mode d'opératoire de dosage de nitrates se compose de trois étapes:

- ❖ **Préparation de la colonne de cadmium**

La colonne de cadmium (figure 11) est une colonne de réduction de nitrate en nitrite. On peut la préparer par un placement d'un tampon de laine de verre au bas de la colonne, puis un remplissage de la colonne avec l'eau et un versement de garnissage (cadmium amalgame) par des petites doses de (CdCl), puis Rinçage de la colonne avec 400ml de la solution tampon diluée. On garde la colonne remplie avec 50ml de la solution tampon diluée pour que la colonne reste humide.

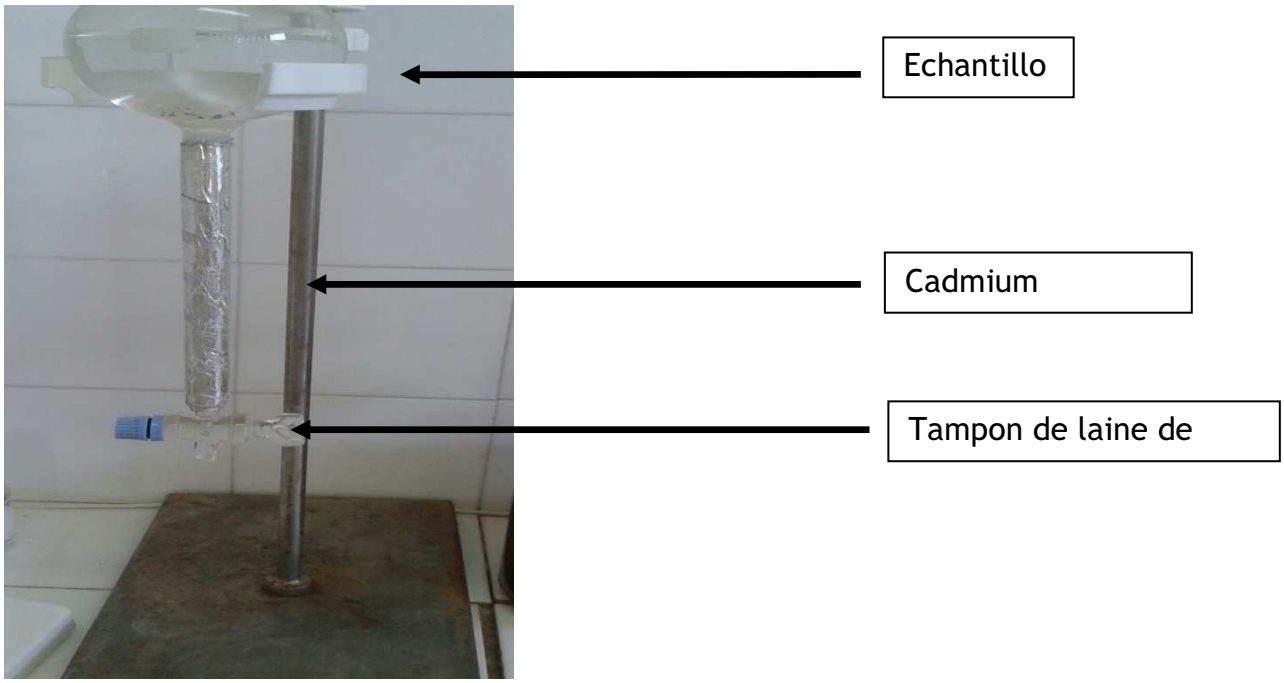

Figure 11: la colonne de réduction de nitrate en nitrite.

2) Réduction des nitrates

Cette étape de réduction des nitrates consiste à mettre un volume de 50ml d'échantillon dans un erlenmyer, ajouter un volume de 1 ml de NH_4-Cl concentré et homogénéisé puis introduire la solution dans la colonne.

La deuxième étape consiste à récupérer un échantillon de 25 ml à partir de la solution introduite dans la colonne, dans un premier temps le premier volume de 25ml est récupéré et jeté pour éviter la contamination par les échantillons précédents et s'assurer de la séparation des échantillons entre eux et le lavage de la colonne. Dans un deuxième temps on récupère le reste de l'échantillon (soit 25ml).

La troisième étape consiste à ajouter rapidement après la réduction un volume 1 ml du réactif sulfanilique, laisser agir pendant 2 à 8 minutes, ajouter ensuite 1 ml de NED. Finalement on attend 10 à 120 minutes avant d'effectuer la lecture au spectrophotomètre vu que la coloration reste stable pendant 2heures. Les ions nitrates NO_3^- sont réduits en ions nitrites NO_2^-selon la réaction suivante :

$$NO_3^- + H_2O + 2\ e^- \leftrightarrow NO_2^- + 2\ OH$$

3. Lecture des résultats :

a. Courbe d'étalonnage

Comme pour toute analyse chimique, il y a besoin dans notre cas de faire correspondre les signaux captés par le spectromètre aux teneurs en nitrates recherchées. Pour cela, une courbe d'étalonnage est nécessaire. Cette courbe, en se basant sur la loi de Beer Lambert, permet de mesurer les signaux relatifs à des concentrations connues de la solution mère. Le résultat est une droite sur laquelle vont être projetés les signaux relatifs aux concentrations des échantillons inconnues pour déterminer leurs valeurs exactes. Cette technique n'est valable que dans le domaine des concentrations pour lesquelles la courbe d'étalonnage est droite. Quand les concentrations à doser sont au-delà, il faut diluer.

Tableau 2: valeurs de l'absorbance de la lumière des solutions filles mesurée par le spectrophotomètre.

Absorbance	**Concentration (mg/l)**
0.12	0
0.12	0.2
0.254	0.4
0.348	0.6
0.487	0.8
0.616	1

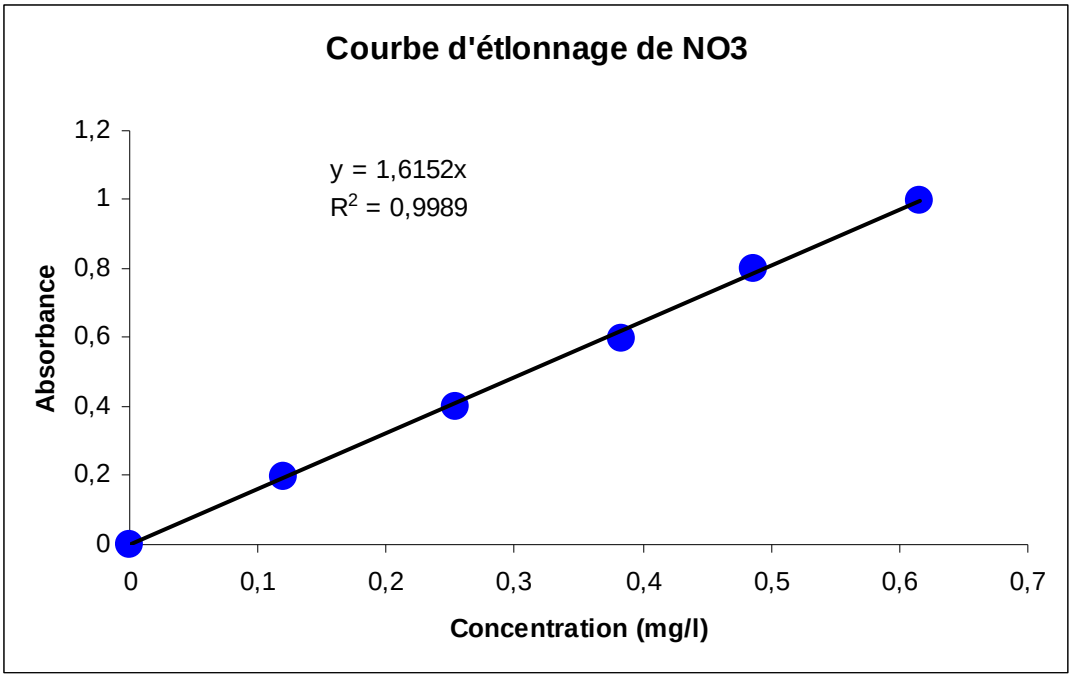

Figure 12:Courbe d'étalonnage de NO_3^-

D'après cette figure on peut dire que la courbe d'étalonnage est linéaire dans le domaine de concentration considérée : de 0 à 0.7 mg/ml en NO_3.

b. Dilution de l'échantillon :

Dans notre cas, le dosage des nitrates ne peut se faire que sur des solutions dont la concentration en nitrates est inférieure à 2.5 mg/l. Quand les solutions sont plus concentrées, on peut diluer au :

- au 1/10 pour les concentrations en nitrates comprises entre 0 et 10 mg/l
- au 1/ 20 pour les concentrations entre 10 et 25 mg/l
- au 1/50 pour la concentration supérieure.

Et on prépare des concentrations des solutions filles :

Tableau 3:des volumes des solutions filles.

Concentration des Solution filles en NO_3 (mg/l)	Eau distillée (ml)	Volume de 1mgNO3/l (ml)	Volume total (ml)
0.2	40	10	50
0.4	30	20	50
0.6	20	30	50
0.8	10	40	50
1.0	0	50	50
E.D	50	0	50

Chapitre IV : Suivi de l'évolution des nitrates dans les eaux d'El kelaa des sraghna

1.Introduction

Dans un objectif de suivre la variation spatiotemporelle de la qualité des eaux, en nitrates des forages alimentant la zone d'el kelaa des sraghna, parmi 7 forages regroupée et mélangée que compte le secteur, trois ont été choisis dans le cadre de ce travail, ces forages sont de la même région Lwnasda : forage 1935-45,forage 1938-45 et le forage Chtaiba les données traitées concernant les années 2004-2012. Cette étude concerne le suivi de l'évolution annuelle et mensuelle de la concentration en nitrate de ces trois forages. Ce suivi permettra de montrer les zones à fortes teneurs d'une part et l'origine de la pollution d'autre part.

Les choix de ces forages est dû que l'un d'eux se trouve à proximités d'une ferme qui utilise intensément les engrais, et les deux autres dans une zone plutôt loin de toute pollution nitratée.

1) Suivi de la qualité des eaux en nitrates dans la zone d'El kelaa des sraghna

Les concentrations des trois forages en nitrates entre 2004-2012 sont présentées dans le tableau 4 et la figure 13.

Tableau 4: la moyenne annuelle de la concentration des nitrates (NO3) au niveau des 3 forages durant la période 2004-2011.

Année	Forage 1935-45	Forage 1938-45	Forage Chtaiba
2004		10,72	9,83
2005	24,27	12,94	
2006	24,40	13,99	
2007	23,68	12,58	
2008	23,92	16,39	
2009	23,67	16,20	11,48
2010	24,68	13,63	11,39
2011	19,85	15,53	14,88

+-

Mesure non effectué

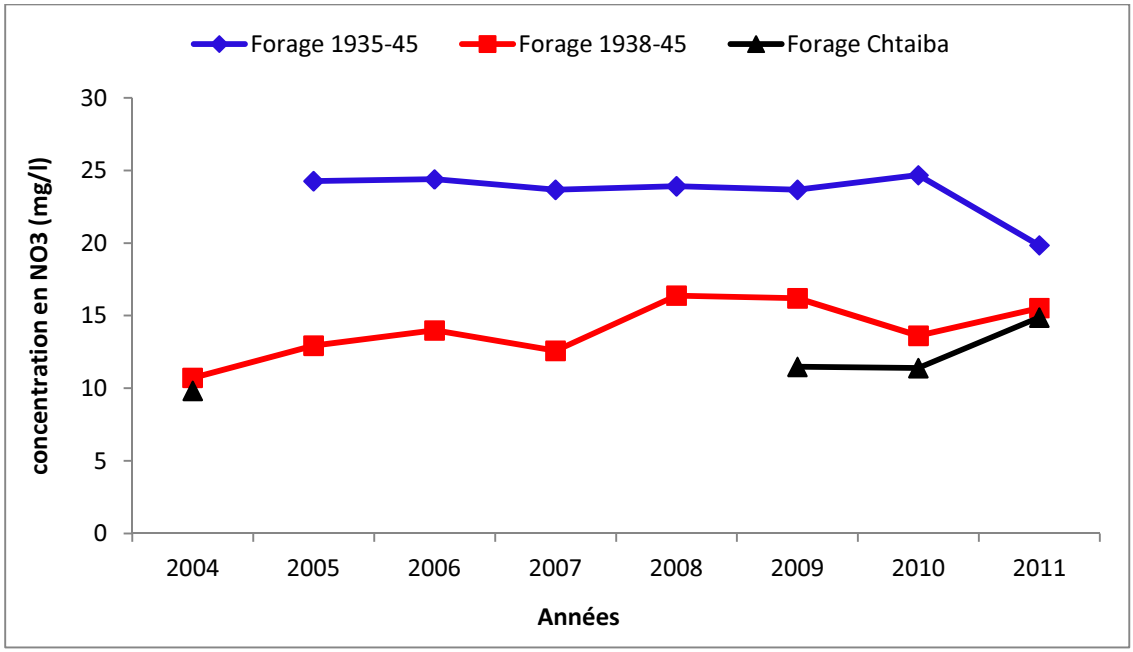

Figure 13:Variation annuelle de la concentration des nitrates (NO_3) au niveau des 3 forages durant la période 2004-2011.

Il ressort de ces données que les moyennes annuelles entre 2004 et 2011 sont variables, les fortes valeurs sont enregistrées au niveau du forage 1935-45 et les faibles valeurs sont enregistrées au niveau du forage Chtaiba,

La présence des fortes teneurs en nitrate dans le forage 1935-45 peut être expliquée par le fait que ce forage est présent dans une ferme où on a essentiellement une activité agricole caractérisée par une plantation de vigne où ils utilisent des engrais. Le suivi de la variation mensuelle (fig14) montre que :

Les fortes concentrations en nitrates sont enregistrées dans le forage 1935-45 avec des concentrations maximales proche de 25mg/l. Ces variations mensuelles en nitrate au niveau du forage 1935-45 ne présentent pas une évolution sensible même si l'utilisation des engrais durant la période du printemps, essentiellement au mois de mars. Ceci peut être expliquée par le type d'engrais utilisé dont la composition NPK est riche en potassium (K), type NPK 3-6-12 et NPK 12-7-18.

* Pour les autres forages les concentrations des nitrates ne dépassent pas 15 mg /l. Ceci montre que les forages alimentent El kelaa en eau potable sont toujours conformes aux normes.

Comparativement à ces résultats, le suivi de deux autres forages de l'ONEE, le forage 4417-44 et le forage 4427-44, alimentant la ville de Benguerir (figure 16 et 17) montre que le

forage 4427-44 dépasse la norme des nitrates en 2008 et 2009 respectivement 54mg/l et 65mg/l.

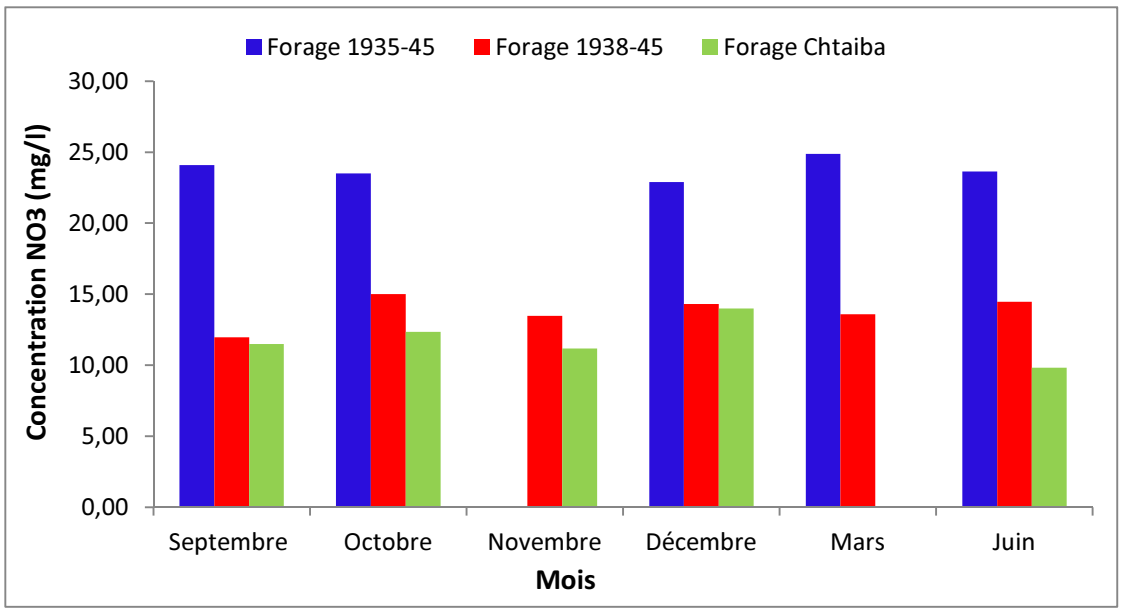

Figure 14: La variation mensuelle des nitrates dans les forages : 1935-45,1938-45 et le Forage chtaiba est identique à la variation annuelle.

En effet, les fortes concentrations en nitrates sont enregistrées dans le forage 1935-45 avec des concentrations maximales proche de 25mg/l, donc les variations mensuelles en nitrate au niveau du forage 1935-45 ne présentent pas une évolution préférentielle même si l'utilisation des engrais durant la période du printemps, essentiellement au mois de mars pour améliorer la fructification. Ceci peut être expliquée par le type d'engrais utilisé dont la composition NPK est riche en potassium (K), type NPK 3-6-12 et NPK 12-7-18.

Les autres forages les concentrations des nitrates ne dépasse pas 15 mg /l.ceci montre que les forages alimentent El kelaa en eau potable est toujours conformes aux normes.

Comparativement aux ces résultats, le suivi de deux forages de l'ONEE le forage 4417- 44 et le forage 4427-44 alimentent la ville de Benguerir figure et figure montre que les forages dépassent la norme des nitrate en 2008 et 2009 respectivement 54mg/l et mg/l.

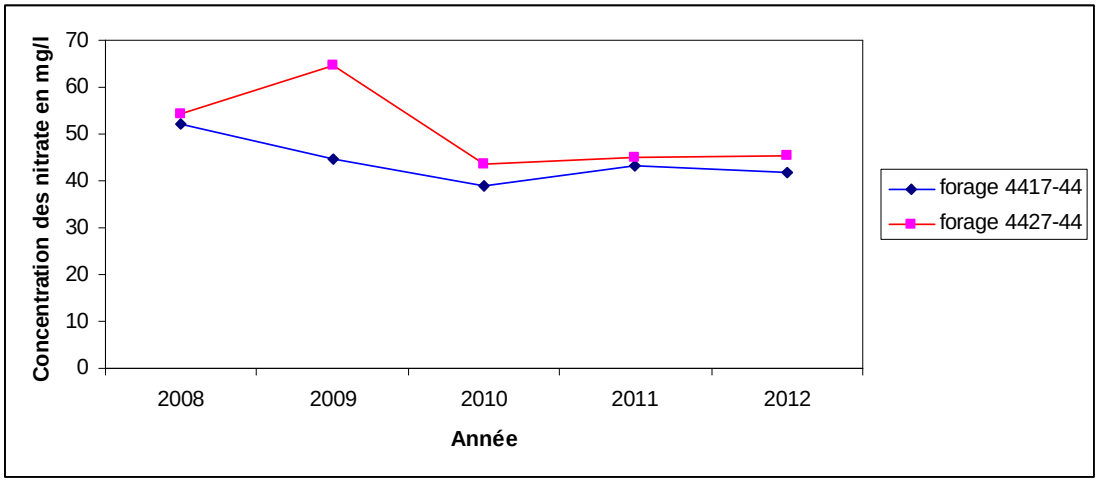

Figure 15: la moyenne annuelle de la concentration des nitrates (NO_3) au niveau des 2 forages 4417- 44 et 4427-44durant la période 2008-2011 dans la zone de Benguerir

La figure montre la moyenne annuelle de la concentration des nitrates (NO_3) au niveau des 2 forages durant la période 2008-2011 dans la zone de Benguerir

Montre Des fortes valeurs en nitrates au niveau des 2 forages essentiellement dans le forage 4417-44 où la valeur maximale est d'ordre 64mg/l durant l'année 2009.

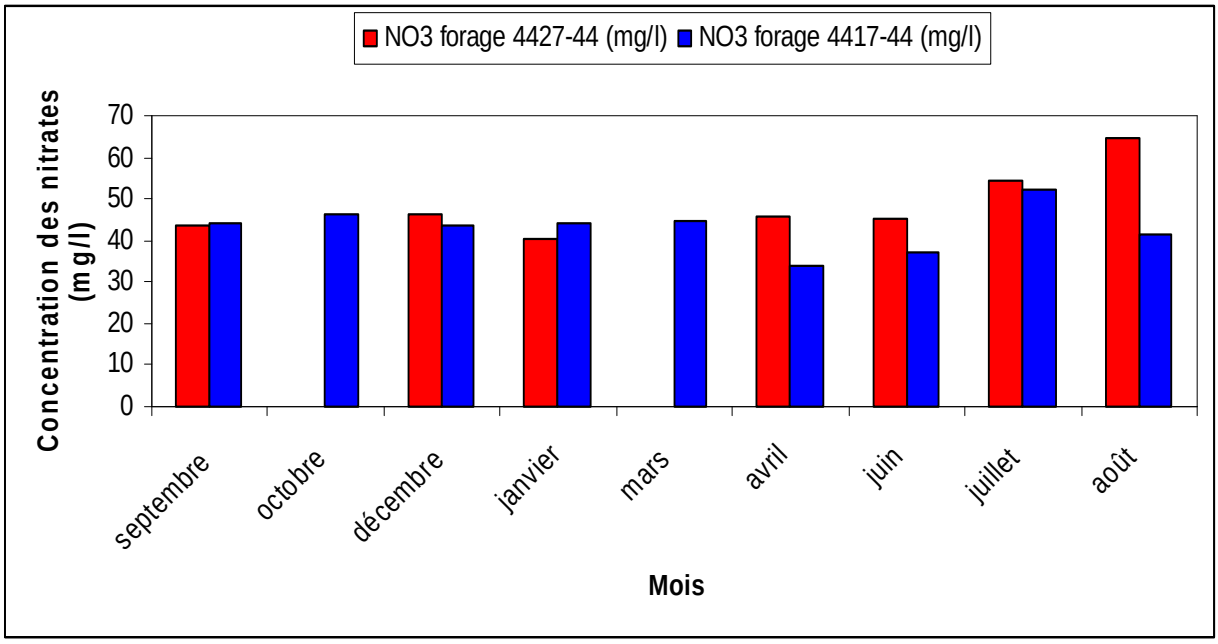

Figure 16: Variations mensuelles des teneurs en nitrates au niveau des deux forages 4427-44 et le forage 4417-44 durant la période 2008-2012

Les variations mensuelles des concentrations des nitrates dans la zone de Benguerir

(figure 16) montrent fortes valeurs au niveau des deux forages dont la gamme de variation est située dans l'intervalle 40 et 50 mg/l. les fortes valeurs sont enregistrées durant le mois de juillet et Aout, ces valeurs peuvent s'expliquer par l'infiltration des engrais utilisés dans l'activité agricole durant le mois de mars.

Pour limiter les teneurs élevées des nitrates, il faut suivre un traitement spécifique tel que le Procédé de dénitrification biologique. Cependant, ces traitements étant coûteux, il convient de faire une dilution des eaux des forages polluées par les eaux des forages à teneurs très faibles en nitrates, de façon à alimenter la ville de Benguerir en eau qui répond aux normes en nitrates. Il faut également limiter les apports d'engrais aux besoins des cultures dans le respect de l'équilibre entre les besoins des cultures, les apports en fertilisants azotés et les fournitures des sols. Enfin, il faut utiliser des engrais naturels pour protéger le sol.

3. Conclusion

La comparaison entre les eaux des deux secteurs, El Kalaa des Sraghna et Benguerir, indique que les eaux des forages de la zone de Bengruerir, pendant la période étudiée, dépassent le seuil fixé par les normes marocaines des nitrates. Ceci à cause des activités agricoles intenses, dont la canne du sucre et le maïs qui nécessitent l'utilisation des engrais. Cette utilisation intensive des engrais menace les citoyens de Bengruerir. Une stratégie de lutte contre les teneurs élevées des nitrates s'avère très important.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail consiste de suivre la qualité des eaux en nitrate dans la zone d'El kelaa des Sraghna afin d'étudier l'impact des engrais sur les eaux souterraines dans ce secteur.

Le suivi de la qualité des eaux des forages étudiés d'Elkalaa des Sraghna a montré que durant la période 2004 -2011, l'évolution annuelle des nitrates dans les trois forages reste nettement inférieure aux normes de potabilité fixées par les normes marocaine. Cependant, le forage 1935-45, situé à proximité de la ferme à vignoble contient le plus de nitrates.

L'évolution mensuelle de ces mêmes forages en nitrates montre également que leur qualité est conforme aux normes marocaines.

En revanche, le suivi des deux autres forages de l'ONEE (le forage 4417- 44 et le forage 4427-44) alimentant la ville de Benguerir montre que leurs eaux dépassent la norme des nitrates en 2008 et 2009, à cause de l'intense activité agricole (canne à sucre et maïs) qui nécessite d'énormes quantités d'engrais. Cette situation nécessite l'utilisation des engrais naturels qui provoquent le mois de dégâts à l'environnement.

Références Bibliographique et webliographie :

Johnson, C. J., Bonrud, P. A., Dosch, T. L., Kilness, A. W., Senger, K. A., Busch, D. C.

Meyer, M. R. (1987), Fataloutcome of methemoglobinemia in an infant, Jama,257 (20), 2796-2797.

Fanet al, 1987). Fan, A. M., Willhite, C. C. et Book, S. A. (1987), Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity, Regul Toxicol Pharmacol,7(2), 135-148.

Gouvernement du Canada, Agence canadienne d'inspection des aliments, Circulaire à la profession, T-4-106, septembre 2005 Martin Trépanier, Ph.D., agr. Centre de Recherche en Horticulture)

- Livre: Bio piraterie.
- http://www.jardinerie-baobab.com.
- www.anpea.com/partie-1.../1.../1-1-termes-relatifs-aux-engrais.htm
- . http://www.jardinerie-baobab.com
- http://www.lenntech.fr/procedes/nitrates/nitrates/nitrate.htm#ixzz3axYVykJF
- http://sr.photos2.fotosearch.com/bthumb/CSP/CSP990/k9881422.jpg
- image: http://www.omafra.gov.on.ca/french/engineer/facts/05-074f1.gif