

PARAMETRES ORGANIQUES ET POTENTIELS DE FORMATION DU CHLOROFORME D'EAUX DE SURFACE DE L'EST ALGERIEN

ORGANIC PARAMETERS AND CHLOROFORM FORMATION POTENTIALS OF EASTERN ALGERIAN SURFACE WATERS

S. GUERGAZI, N. HARRAT, S. ACHOUR

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface-LARHYSS
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Université de Biskra, BP 145 RP, 07000, Biskra, Algérie
E-mail : info@larhyss.net

RESUME

Le présent travail a pour objectif d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis d'eaux de surface de l'Est algérien de caractéristiques physico-chimiques variables. Les essais expérimentaux sont réalisés sur onze eaux de barrages pour lesquelles différents paramètres globaux et organiques sont déterminés. Les essais de chloration, réalisés en laboratoire, permettent de déterminer les potentiels de consommation en chlore et de formation de chloroforme. Les différences de réactivité observées sont apparues comme corrélables à la nature et aux teneurs en matières organiques, à la proportion en substances humiques ainsi qu'à certains éléments minéraux.

MOTS CLÉS : Eau de surface, matière organique, substances humiques, chloration, consommation en chlore, chloroforme.

ABSTRACT

The present work aims to contribute to the knowledge of the chlorine reactivity towards eastern algerian surface waters. These have various physico-chemicals characteristics and are sampled from eleven dams. Tests are performed to evaluate some global and organic parameters. Then, chlorination is applied to surface waters in order to determine chlorine consumption and chloroform formation potentials. The observed variations in reactivity seem to be well correlated with the nature and levels of organic matter, the proportion of humic substances and with some inorganic components as well.

KEY WORDS: Surface water, organic matter, humic substances, chlorination, chlorine consumption, chloroform.

1 INTRODUCTION

Les eaux susceptibles d'être utilisées comme eaux potables sont les eaux souterraines mais également, et de plus en plus, les eaux superficielles. Si les premières ne nécessitaient par le passé qu'un simple traitement de désinfection, il n'en est pas toujours ainsi actuellement. Quant aux secondes, elles ne sont rendues potables que par des traitements longs et coûteux (Degremont, 1989). En effet, les eaux de surface contiennent, à des concentrations très différentes, de nombreux composés organiques et minéraux dissous et en suspension.

En Algérie, les eaux de surface sont de plus en plus utilisées ces dernières années pour les besoins de

l'agriculture, de l'alimentation des populations et de l'industrie. Des investissements considérables ont été consacrés à la construction de barrages, notamment dans l'Est du pays. Cependant, ces eaux de surface sont vulnérables face aux diverses pollutions et sont souvent de qualité médiocre. Elles peuvent contenir des quantités non négligeables en matières organiques naturelles telles que les substances humiques mais aussi des composés organiques issus de divers rejets polluants ou de pratiques agricoles intensives (Achour, 2001). Toutes ces substances sont généralement fortement réactives vis-à-vis du chlore et leurs teneurs croissantes dans les eaux conduisent à augmenter de plus en plus les doses de chlore nécessaires à la désinfection (Achour et Guergazi, 2002) et à la formation de sous-produits halogénés potentiellement toxiques pour

l'homme (Meier, 1988 ; Le Curieux, 1998). Parmi ces derniers, le chloroforme (CHCl_3) est un composé volatil qui se forme majoritairement et à des teneurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de microgrammes par litre. Dans les eaux chlorées des barrages de Keddara et Souk El Djemâa , des teneurs variant de 62 à 93 $\mu\text{g/l}$ ont été décelées (Achour et Moussaoui, 1993) alors que des variations saisonnières dans les teneurs sont notées plus particulièrement pour les eaux de barrages du Sud (Achour, 2005).

L'objectif principal de notre étude est alors d'examiner les corrélations possibles entre la réactivité d'eaux de surface algériennes vis-à-vis du chlore et certaines caractéristiques physico-chimiques de ces eaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la charge organique et à son incidence sur la consommation en chlore ainsi qu'à la production de chloroforme dans des eaux prélevées de différents barrages de l'Est algérien.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 Echantillonnage

Les prélèvements d'eaux brutes de onze barrages ont été effectués au cours de la période allant de Novembre 2005 à Février 2006 (Tableau 1).

Tableau 1 : Lieux et dates de prélèvement des eaux de barrages testées

Eau de surface (Barrage)	Lieu	Date et heure de prélèvement
Barrage de Zardezas	Harrouche (wilaya de SKIKDA)	20/11/05 à 10h 20
Barrage de Beni Zid	Collo (Wilaya de SKIKDA)	08/12/05 à 11h 20
Barrage de Zit Amba	Azzaba (Wilaya de SKIKDA)	09/12/05 à 10h 15
Barrage de Hammam Debagh	Hammam Debagh (Wilaya de GUELMA)	04/01/06 à 10h 20
Barrage de Ain Dalia	Ain Dalia (Wilaya de SOUK AHRAS)	07/01/06 à 10h 25
Barrage de Guenitra	Oum Tob (Wilaya de SKIKDA)	08/01/06 à 10h 02
Barrage de Chefia	Chefia (Wilaya de TARF)	21/01/06 à 10h 42
Barrage de Mexa	Ain Assel (Wilaya de TARF)	21/01/06 à 12h 35
Barrage de Fontaine .des Gazelles	Wilaya de BISKRA	24/06/06 à 9h 45
Barrage de Foum El Gharza	Wilaya de BISKRA	26/01/06 à 10h 40
Barrage de Beni Haroun	Beni Haroun (Wilaya de MILA)	01/02/06 à 11h 05

2.2 Méthodes d'analyse physico-chimique

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites par Rodier (1996) et Tardat-Henry (1984) ou les catalogues de l'appareillage utilisé.

- Le dosage des substances humiques s'effectue par la méthode des ajouts dosés à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV-Visible de type « WPA LIGHT WAVE ». Les teneurs initiales en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substance humique pour chaque eau.
- Les matières organique ont été évaluées par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO_4) (RODIER, 1996), en milieu acide à chaud vue sa rapidité.
- Les mesures de l'absorbance en UV à 254 nm ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (WPA LIGHT WAVE) avec un trajet optique de 1 cm (cuve en quartz).
- Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique (Rodier, 1996) et permet de déduire la quantité de chlore consommé.
- L'analyse du chloroforme est effectuée par la méthode du Head Space, en chromatographique en phase gazeuse équipée d'un injecteur automatique et d'un détecteur à capture d'électrons.

2.3 Description des essais

Les principaux paramètres de qualité physico-chimique des eaux prélevées sont déterminés et notamment les paramètres organiques. La chloration est ensuite effectuée en laboratoire pour déterminer les demandes en chlore de ces eaux et leurs potentiels de formation de chloroforme. La quantité de chlore introduite est de 20 mg/l et le temps de contact est de 24 heures.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Qualité physico-chimique des eaux testées

3.1.1 Paramètres globaux de qualité

Le tableau 2 récapitule les valeurs des paramètres globaux de qualité des eaux de barrages testées.

Pour toutes les eaux, le pH est voisin de la neutralité. Par ailleurs, nos résultats ont montré que les conductivités enregistrées correspondent à une minéralisation moyenne pour les eaux du Nord alors que celles-ci dépassent 1000 $\mu\text{S/cm}$ pour les eaux du Sud (Foum El Gherza, Fontaine des gazelles). Les valeurs des turbidités sont apparues comme variables selon le point de prélèvement. Toutefois, les barrages de Beni Haroun, Mexa et Chefia ont présenté les plus fortes turbidités du fait que ces barrages sont situés dans des régions très boisées. Cette turbidité serait donc essentiellement de nature organique, ce qui peut induire une augmentation des doses de réactifs nécessaires à la préchloration en station de traitement.

Concernant les éléments minéraux, l'alcalinité est bicarbonatée puisque le pH est inférieur à 8,3. Les barrages de Beni Haroun, Fontaine des Gazelles et Fom El Gherza ont présenté des duretés dépassant 50 °F résultant probablement de la nature géologique des terrains. Pour ces mêmes barrages, nous notons les teneurs les plus élevées en chlorures et sulfates. Le barrage de Beni Haroun présente la plus forte teneur en nitrates et en azote ammoniacal, due essentiellement à une pollution de l'eau par des rejets d'eaux usées. Ce barrage est apparu comme le plus pollué du fait de la mauvaise qualité minérale de ses eaux.

Tableau 2 : Principaux paramètres globaux de qualité physico-chimique

Paramètres	Valeurs
pH	6,18 à 8,23
Conductivité (µS/cm)	210 à 1440
Turbidité (NTU)	4,2 à 23
TH (°F)	15 à 150
TAC (°F)	4,1 à 18,5
Cl ⁻ (mg/l)	42 à 274
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	39 à 185
Na ⁺ (mg/l)	33 à 172
NO ₃ ⁻ (mg/l)	1,3 à 29
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,04 à 1,31
Br ⁻ (mg/l)	0,01 à 0,48

3.1.2 Paramètres organiques des eaux testées

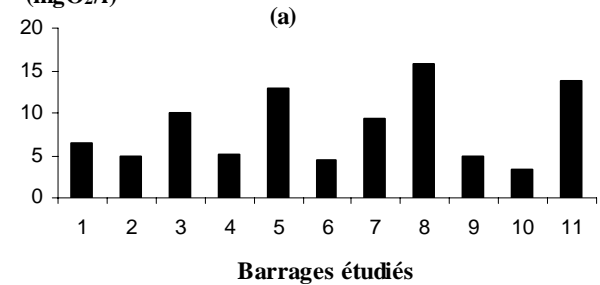
La charge organique (oxydabilité au KMnO₄, substances humiques, absorbance en UV) apparaît comme non négligeable, notamment pour les eaux du Nord du pays du fait d'une pollution naturelle (végétation en décomposition) mais aussi de pollutions d'origine exogène (rejets urbains et industriels, pratiques agricoles). La figure 1 récapitule les résultats obtenus concernant la charge organique des eaux de barrages testées, exprimée en oxydabilité au KMnO₄, en concentration de substances humiques et en absorbance en UV caractéristique de l'aromaticité de la matière organique.

Les plus fortes valeurs en matières organiques exprimées en oxydabilité au KMnO₄ (Figure 1.a) dépassent 10 mgO₂/l et sont enregistrées au niveau des barrages de Mexa, Beni Haroun, Chefia et Hammam Debagh.

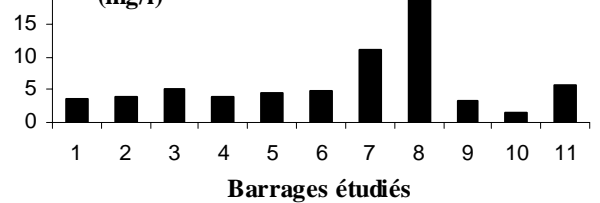
Les teneurs en substances humiques sont importantes (Figure 1.b), supérieures à 11 mg/l, dans les eaux des barrages de Chefia et Mexa indiquant que ces composés naturels pourraient constituer la majeure partie de la charge organique de ces eaux. Il en est de même pour les eaux des barrages de Fom El Gherza et Fontaine des gazelles, bien que les teneurs en substances humiques ne dépassent pas 3,5 mg/l. Par contre, la matrice organique des eaux des barrages de Beni Haroun et Hammam Debagh pourrait s'avérer plus complexe et comporter de nombreuses autres

substances organiques non humiques naturelles ou d'origine anthropique. Les valeurs de l'absorbance en UV (Figure 1.c) indiquent la présence de composés organiques à structure aromatique en quantité appréciable, en particulier pour les eaux des barrages de Beni Haroun, Mexa, Hammam Debagh et Chefia.

Oxydabilité au KMnO₄ (mgO₂/l)



Substances humiques (mg/l)



Absorbance en UV

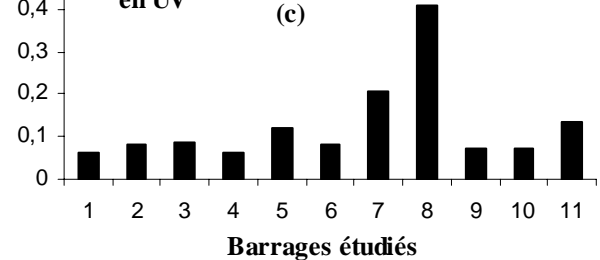


Figure 1 : Paramètres organiques des eaux de barrages testées

1. Zardezas, 2. Beni Zid, 3. Zit Emba, 4. Ain Dalia, 5. Hammam Debagh, 6. Guenitra, 7. Chefia, 8. Mexa, 9. Fontaine des gazelles, 10. Fom El Gherza, 11. Beni Haroun

Par ailleurs, les mesures de l'absorbance en UV semblent montrer une bonne corrélation (Figure 2) avec celles des substances humiques pour la majorité des eaux étudiées. L'absorbance en UV est donc principalement due à la présence des substances humiques et notamment à leur structure polyphénolique.

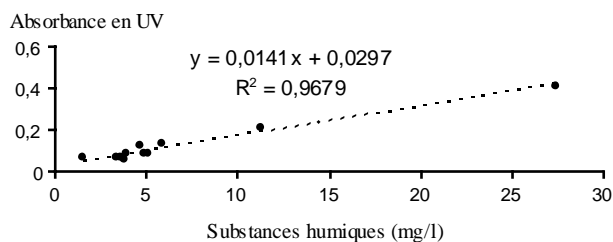


Figure 2 : Corrélation entre l'absorbance en UV et la teneur en substances humiques pour les différentes eaux des barrages testées

3.2 Potentiels de consommation en chlore et de formation de chloroforme

Les potentiels de consommation en chlore (PCCl_2) et de formation de chloroforme (PFCHCl_3) correspondent à la capacité maximale de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore pour des conditions extrêmes (temps de contact de 24 heures et dose de chlore de 20 mg/l). Le tableau 3 présente les valeurs des potentiels de consommation en chlore pour chaque eau de barrage en les mettant en parallèle avec la formation de chloroforme et le pourcentage d'abattement de l'UV représentant la dégradation de l'aromaticité de la matière organique après 24 heures.

Tableau 3 : Potentiels de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore et abattement de l'UV

Barrages	PCCl_2 (mgCl_2/l)	PFCHCl_3 ($\mu\text{g/l}$)	Abattement UV (%)
Zardezas	10,41	80,10	22,58
Beni Zid	7,22	48,00	35,36
Zit Emba	7,54	85,00	32,55
Ain Dalia	9,35	42,00	21,31
Hamman	10,46	97,60	60,33
Debagh	7,93	51,40	24,39
Guenitra	10,06	62,00	20,67
Chefia	12,54	102,00	22,44
Mexa	6,19	45,00	50,00
Fontaine des gazelles	5,80	39,00	71,83
Foum El Gherza	16,66	95,00	30,88

Après 24 heures de temps de contact, nous pouvons constater que les consommations en chlore des eaux de barrages étudiées sont considérables et varient de 5,80 mgCl_2/l à 16,66 mgCl_2/l . Cette dernière valeur est enregistrée au niveau de l'eau du barrage de Beni Haroun qui présente des concentrations élevées en composés consommateurs de chlore (matières organiques, ammoniacque, bromures). Par ailleurs, les eaux comportant des charges organiques de type humique importantes, telles que celles des barrages de Chefia et Mexa, présentent des demandes en chlore plus élevées que les eaux à faible teneur en substances humiques (Foum El Gherza, Fontaine des gazelles, Beni Zid).

Pour la majorité des eaux, on note également une bonne

corrélation (Figure 3) entre l'oxydabilité au permanganate de potassium des eaux brutes et le potentiel de consommation en chlore. Ceci confirme l'importance de la présence de la matière organique sur la réactivité des eaux de surface au cours de la chloration.

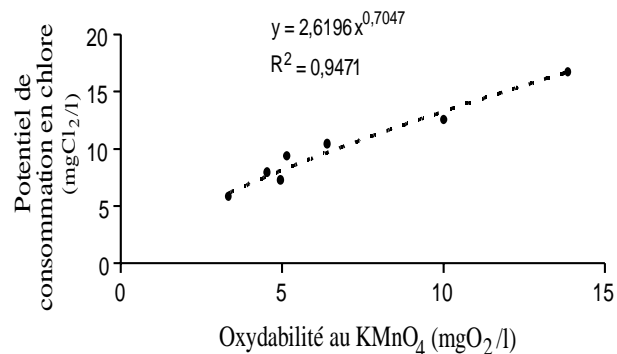


Figure 3 : Corrélation entre les potentiels de consommation en chlore et l'oxydabilité au permanganate de potassium

De plus, une remarquable corrélation est apparue entre les potentiels de formation de chloroforme et les teneurs initiales en substances humiques pour les eaux dont la charge organique est essentiellement naturelle (Beni Zid, Chefia, Mexa, Ain Dalia, Guenitra, Foum El Gherza et Fontaine des gazelles). La figure 4 traduit cette corrélation.

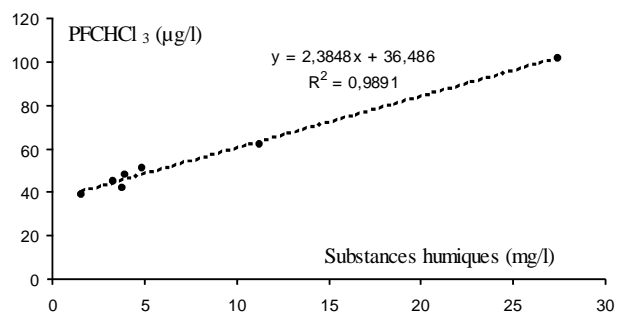


Figure 4 : Corrélation entre la formation de chloroforme et les teneurs en substances humiques

L'évolution de l'absorbance en UV après 24 heures, caractéristique de l'aromaticité, indique qu'une fraction de la matière organique présente a pu être dégradée en structures aliphatiques parmi lesquelles le chloroforme. Le rôle clé des substances humiques, riches en noyaux aromatiques, est confirmé par l'observation que la consommation en chlore et la formation de chloroforme s'accompagnent d'une diminution de l'absorbance en UV (Cf. tableau 3).

Les différences de réactivité observées entre les eaux testées peuvent être attribuées à la variabilité de la qualité de l'eau et notamment à la proportion de matières organiques ainsi qu'à la présence de certains éléments

minéraux pouvant conditionner aussi bien les consommations en chlore que la formation de chloroforme.

Ainsi, la présence d'éléments minéraux réducteurs tels que l'ammoniacal, les bromures, le fer ou le manganèse peut conduire à de nombreuses réactions entrant en compétition avec les réactions chlore/matières organiques (Doré, 1989 ; Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi et Achour, 2004). Par ailleurs, à teneurs voisines en matières organiques et en azote ammoniacal, les eaux à fortes teneurs en chlorures et sulfates présentent des demandes en chlore plus faibles (Guergazi, 2006).

De plus, les eaux à forte turbidité organique peuvent créer une demande importante en chlore, ce qui pourrait entraîner une réduction notable du chlore résiduel libre protégeant les réseaux de distribution d'eau potable contre une éventuelle recontamination bactérienne. Otson et al. (1981) et Morris et Johnson (1976) ont observé un lien étroit entre l'accroissement de la turbidité et l'augmentation des doses nécessaires à la préchloration. Le lien est apparu positif également entre la turbidité de l'eau non traitée et la concentration en chloroforme dans des réseaux de distribution d'eau. Concernant les eaux que nous avons étudiées, cette corrélation a pu être mise en évidence (Figure 5) entre la turbidité et les potentiels de consommation en chlore pour les eaux présentant à la fois de fortes valeurs en turbidité et en matières organiques de type humique.

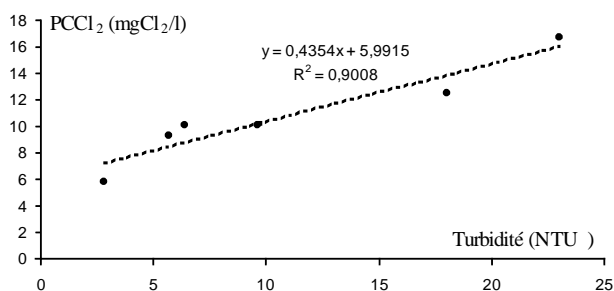


Figure 5 : Corrélation entre la consommation en chlore et la turbidité des eaux de barrages

En présence d'une forte turbidité d'origine essentiellement organique, l'augmentation de la consommation en chlore en station de traitement peut entraîner une production substantielle de composés organohalogénés dont le chloroforme.

Les différentes réglementations et notamment celles de l'OMS (1998) recommandent que les concentrations en trihalométhanes soient réduites à un niveau aussi bas que possible mais sans compromettre l'efficacité de la désinfection de l'eau. Dans une perspective d'une prévention globale, il s'agit donc de garantir la qualité microbiologique des eaux en pratiquant une désinfection efficace mais aussi de minimiser les risques de toxicité chronique liés à la formation de composés organohalogénés dont le prototype est le chloroforme.

4 CONCLUSION

L'objectif de notre étude a été d'examiner la réactivité du chlore vis-à-vis de quelques eaux de barrages de l'Est algérien de qualité physico-chimique variable et caractérisées par des charges organiques importantes.

Le chlore est efficace en tant que désinfectant mais il présente l'inconvénient de réagir avec la matière organique des eaux de surface en induisant la formation de sous produits de la chloration parmi lesquels le chloroforme. Les risques toxiques à long terme doivent être pris en considération du fait que les potentiels de réactivité de ces eaux vis-à-vis du chlore sont appréciables.

Les différences de réactivité observées ont pu être attribuées à la variabilité de la qualité physico-chimique des eaux. Les proportions relatives en matières organiques de type humique ou non humique ainsi que celles d'éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs de la consommation en chlore mènent à des schémas de réactions compétitives complexes. Ces schémas sont difficiles à prévoir sur la seule base de la qualité physico-chimique initiale des eaux de surface. Cependant, l'application du procédé de chloration aux eaux de barrages étudiées a permis de vérifier que leur réactivité pouvait être corrélée à certaines caractéristiques physico-chimiques et en particulier aux paramètres organiques.

Les substances humiques, lorsqu'elles sont majoritaires dans la composition de la matrice organique, seraient les principales responsables des forts potentiels de consommation en chlore et de formation de chloroforme.

Pour les eaux exposées à des pollutions d'origine anthropique, leur réactivité vis-à-vis du chlore peut être accrue par la présence de substances minérales ou organiques de structures diverses. Ceci a pu être mis en évidence à travers les différentes corrélations établies à l'issue de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ACHOUR S., MOUSSAOUI K. (1993). Effet de la chloration sur quelques types d'eaux algériennes, Tribune de l'eau, N° 564/ 4, 31-34.
- [2] ACHOUR S. (2001). Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou, 231 p.
- [3] ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 641-660.
- [4] ACHOUR S. (2005). Les trihalométhanes dans les eaux de surface chlorées algériennes, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, p. 149, Marrakech, 14-17 Novembre.
- [5] DEGREMONT (1989). Mémento technique de l'eau, 9^{ème} Ed., Ed. Lavoisier, Paris.

- [6] DORE M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- [7] GUERGAZI S., ACHOUR S. (2004). Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques, Larhyss Journal, n°3, 143-156.
- [8] GUERGAZI S. (2006). Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, 184 p.
- [9] LECURIEUX F., ERB F., MARZIN D. (1998). Identification de composés génotoxiques dans les eaux de boisson, Rev. Sci. Eau, 11, 103-118.
- [10] MEIER J. R. (1988). Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, Mutat. Res., 196, 211-245.
- [11] MORRIS R.L., JOHNSON L.G. (1976). Agricultural runoff as a source of halomethanes in drinking water, J. Am. Water Works Assoc., 68, 492-508.
- [12] OMS (1998). Guidelines for drinking water quality, 2nd Edition, Vol. 2, Health criteria and other supporting information-trihalomethanes, Geneva.
- [13] OTSON R., WILLIAMS D.T., BOTHWELL P.D. (1981). Comparison of trihalométhane levels and other water quality parameters for three treatment plants on the Ottawa River, Environ. Sci. Technol., 15, 1075-1087.
- [14] RODIER J. (1996). L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 8^{ème} Edition, Paris.
- [15] TARDAT-HENRY M., BEAUDRY J. (1984). Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.