

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME D'INGÉNIEUR EN SCIENCES DE LA MER**

Option : Environnement Marin

Thème:

**Évaluation de la vulnérabilité bio-morpho-sédimentaire de la baie de
Bou Ismail face à une pollution potentielle par les hydrocarbures**

Présenté par :

AIOUAZ Amira

Soutenu le 28/09/2017 devant le jury composé de :

M. AIT SAIDI. A	Maître de conférences B	ENSSMAL	Président
Mme HOUMA.BACHARI. F	Professeur	ENSSMAL	Examinatrice
Mme KHELIFA. N	Maître de conférences B	ENSSMAL	Examinatrice
M. BOUGHRIRA. A	Maître Assistant A	ENSSMAL	Promoteur
M. KADA. M	Maître Assistant A	ENSSMAL	Co-Promoteur

Année universitaire : 2016 – 2017

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME D'INGÉNIEUR EN SCIENCES DE LA MER**

Option : Environnement Marin

Thème:

**Évaluation de la vulnérabilité bio-morpho-sédimentaire de la baie de
Bou Ismail face à une pollution potentielle par les hydrocarbures**

Présenté par :

AIOUAZ Amira

Soutenu le 28/09/2017 devant le jury composé de :

AIT SAIDI. A	Maître de conférences B	ENSSMAL	Président
Mme HOUMA.BACHARI. F	Professeur	ENSSMAL	Examinatrice
Mme KHELIFA. N	Maître de conférences B	ENSSMAL	Examinatrice
M. BOUGHRIRA. A	Maître Assistant A	ENSSMAL	Promoteur
M. KADA. M	Maître Assistant A	ENSSMAL	Co-Promoteur

Année universitaire : 2016 – 2017

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je tiens à remercier mon encadreur: Mr BOUGHRIRA pour ses précieux conseils, orientations, encouragements et sa patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené à bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je voudrais remercier mon Co-encadreur Mr KADA, d'avoir encadré ce travail. Mes années d'apprentissage à ses côtés m'ont beaucoup appris et vont m'aider pour l'avenir.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'examiner mon mémoire et de l'enrichir par leurs propositions et remarques.

Je remercie Mr AIT SAIDI, Maître de conférences et président du jury.

Je remercie également Mmes HOUMA BACHARI et KHELIFA, membres du jury.

Je tiens à remercier aussi les ingénieurs du laboratoire de l'ENSSMAL (Mme GUERROUMI et Mme CHIOUKH), sans elles, je ne pouvais jamais réussir ma pratique.

Un grand merci au personnel de la Bibliothèque, pour leurs aides et conseils durant la réalisation de ce mémoire et surtout lors de la recherche bibliographique.

Je remercie aussi Mr ZERROUKI et les marins de l'embarcation Baba Arouj pour l'aide durant les sorties, ainsi que Mr AIT KACI pour ses explications sur le dosage de l'oxygène dissous.

Je remercie tous les membres du CRAPC, d'avoir accepté d'analyser mes échantillons, surtout Mme BOUDJEMAA, Mr ABOU MUSTAPHA et Mme DJAMAI.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail au premier lieu à mes parents, qui m'ont tant soutenu durant toutes mes années d'études. Vous êtes une source de vie, car sans vos sacrifices, votre tendresse et votre affection, je ne pourrais arriver jusqu'au bout.

Je le dédie aussi à mes deux chères sœurs, qui ont été toujours là à mes côtés, pour me soutenir et m'encourager. Merci à toi Nihad et Ahlem.

Ce mémoire est dédié aussi à mes cousins que j'adore Nada et Eyad, ainsi que leur maman.

à Sohaib qui m'a beaucoup aidé.

À Khalida, qui a fait preuve d'amie fidèle et serviable.

À mes amis, avec qui j'ai partagé les moments les plus agréables.

À tous ceux qui sont chères, proches de mon cœur.

Table des matières

LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES ABRÉVIATIONS	
INTRODUCTION.....	2
I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1 Hydrocarbures	5
I.1.1 Définition.....	5
I.1.2 Classification	5
I.1.3 Propriétés physico-chimiques.....	7
I.1.4 Origines	10
I.1.5 Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu marin	11
I.1.6 Toxicité.....	14
I.1.7 Impact des hydrocarbures	15
I.1.8 Lutte contre la pollution par les hydrocarbures	16
I.2 Matrices ciblées par l'étude.....	17
I.2.1 Sédiments.....	17
I.2.2 Rouget : <i>Mullus barbatus</i> Linnaeus, 1758.....	19
II. ZONE D'ETUDE.....	22
II.1 Présentation de la baie de Bou Ismail	22
II.1.1 Situation géographique.....	22
II.1.2 Sédimentologie.....	22
II.1.3 Hydrologie.....	23
II.1.4 Infrastructures.....	24
II.1.5 Sources potentielles de pollution par les hydrocarbures	24
III. MATÉRIEL ET MÉTHODES	27
III.1 Préparation et conditionnement du matériel, des cartouches et des adsorbants	27
III.2 Travaux effectués à bord de l'embarcation	28
III.2.1 Choix et localisation des stations du prélèvement	28
III.2.2 Prélèvement d'eau.....	29
III.2.3 Paramètres physico-chimiques.....	30
III.2.4 Prélèvement des sédiments superficiels.....	31
III.2.5 Récupération du biote	32

III.3 Travaux effectués au laboratoire	32
III.3.1 Traitement de la matrice biote	32
III.3.2 Traitement de la matrice sédiment	37
III.3.3 Taux d'humidité	38
III.3.4 Quantification de la matière organique dans le sédiment	39
III.3.5 Analyse granulométrique	40
III.3.6 Mesure de l'oxygène dissous	43
III.3.7 Analyse par GC/MS	44
IV. Résultats et discussion.....	48
IV.1 Paramètres physico-chimiques de l'eau de mer	48
IV.1.1 Température	48
IV.1.2 Salinité	49
IV.1.3 Potentiel d'hydrogène	50
IV.1.3 Oxygène dissous	50
IV.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le biote	51
IV.3 Analyses dans sédiment.....	56
IV.3.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sédiment	56
IV.3.2 Matière organique	58
IV.3.3 Analyse granulométrique	59
IV.3.4 Relation entre la concentration des deux matrices.....	62
CONCLUSION	64
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67
ANNEXES	74

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Formes des 16 HAP prioritaires	7
Figure I.2 Différence entre le rouget de vase et celui de roche.....	20
Figure II.1 Présentation de la baie de Bou Ismail	22
Figure II.2 Sédimentologie de la baie de Bou Ismail	23
Figure II.3 Réseaux hydrographiques du bassin versant des oueds de la baie de Bou Ismail	23
Figure III.1 Embarcation Baba Aroudj	28
Figure III.2 Présentation des différentes stations de prélèvements d'eau et de sédiment avec S1 : Mazafran, S2 : Bou Ismail, S3 : Bouharoun, S4 : Anse de Koûali et S5 : Oued Nador.	29
Figure III.3 Bouteille NISKIN.....	30
Figure III.4 Lecteur d'une valise multi-paramètre	30
Figure III.5 Rouget de vase <i>Mullus barbatus</i>	32
Figure III.6 Extracteur Soxhlet	34
Figure III.7 Appareil de saponification	34
Figure III.8 Ampoule à décanter pour l'extraction liquide-liquide.....	35
Figure III.9 Évaporateur rotatif.....	36
Figure III.10 Chromatographie à colonne ouverte.....	36
Figure III.11 Concentration sous jet d'azote	37
Figure III.12 Mortier en porcelaine pour le broyage du sédiment.....	37
Figure III.13 Traitement au Mercure des composés soufrés	38
Figure III.14 Creusets et piluliers du sédiment.....	39
Figure III.15 Four à moufle	39
Figure III.16 Balance pour la pesée du sédiment pour la granulométrie.....	40
Figure III.17 Série de tamis pour l'étude granulométrique	40
Figure III.18 Titreur automatique pour dosage de l'oxygène dissous.....	43
Figure III.19 Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse	44
Figure III.20 Courbe d'étalonnage	46
Figure IV.1 Températures enregistrées dans les différentes stations	49
Figure IV.2 Variation de salinité dans les différentes stations.....	49
Figure IV.3 pH mesurés dans les différentes stations	50

Figure IV.4 Concentrations de l'oxygène dissous enregistrées dans les stations étudiées WINKLER	51
Figure IV.5 HAP totaux mesurés dans les différents échantillons avec E: échantillon	52
Figure IV.6 Analytes mesurés dans les différents échantillons avec E: échantillon.....	53
Figure IV.7 HAP totaux mesurés dans les différentes stations	56
Figure IV.8 Analytes mesurés dans les différentes stations.....	57
Figure IV.9 Variation du pourcentage de la matière organique dans les différentes stations.	58
Figure IV.10 Courbe de corrélation entre matière organique et HAP totaux dans sédiment..	59
Figure IV.11 Pourcentages du taux des pélites dans les différentes stations	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Effets à court et long terme d'une pollution par les hydrocarbures sur les organismes et les peuplements	16
Tableau II.1 Différentes industries présentes dans la baie de Bou Ismail	24
Tableau III.1 Diamètres de grain et leurs appellations	41
Tableau III.2 Classement du sédiment par l'indice de classement	41
Tableau III.3 Type d'hydrodynamisme par rapport au facteur hydrodynamique	42
Tableau III.4 Classification des sédiments selon le taux des pélites	42
Tableau III.5 Gamme d'étalon avec leur facteur de dilution	45
Tableau III.6 Temps de rétention des différents analytes trouvés dans la solution étalon	46
Tableau IV.1 Résultats des paramètres physico-chimiques obtenus par la valise multi-paramètres	48
Tableau IV.2 Résultats de la concentration de l'oxygène dissous obtenus par la méthode de 51	
Tableau IV.3 Mesures effectuées sur les espèces du rouget récoltées.....	51
Tableau IV.4 Valeurs des ratios et l'origine des HAP	54
Tableau IV.5 Valeurs du ratio de YUNKER et l'origine des HAP	57
Tableau IV.6 Valeurs des moyennes et écart-types calculés pour l'obtention des pouvoirs de rétention.....	59
Tableau IV.7 Indices granulométriques	60

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADN: Acide désoxyribonucléique

CEDRE: Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux

DNAPL: Dense Non Aqueous Liquid Phase

FET: Facteur d'Équivalence Toxique

GC/MS: Chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

GPS: Global Positioning System

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HCl: Acide chlorhydrique (Hydronium de Chlorure)

KH: Constante d'Henry

K_{OC}: Coefficient de partage carbone organique

K_{OW}: Coefficient de partage octanol/eau

LEM: Laboratoire d'Étude Maritime

LOT: load on top

mg/l: unité solubilité

MO : matière organique

MOD: matière organique dissoute

Na₂SO₄: Sulfate de Sodium

NaOH: Hydroxyde de Sodium

nm: nano mètre, unité de mesure des distance et longueur

POP: Polluants Organiques Persistants

PSU : Partical Salinity Unit

S‰: unité de mesure de la salinité

UNEP/ISO/ IAEA: United Nations Environment Programme/ International Organization for Standardization/ International Atomic Energy Agency

US-EPA: United States Environmental Protection Agency

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La Méditerranée représente 1% de la surface maritime mondiale et subit une pression énorme, puisque c'est une voie importante du transport et de navigation ou transit des pétroliers depuis les gisements du pétrole vers les pays consommateurs. Mais aussi, c'est une zone où la pêche est intense, le développement des industries n'arrête pas de s'accroître, sans oublier le développement démographique qui se concentre de plus en plus sur les villes côtières.

Le littoral Algérien, comme celui d'autres pays côtiers, tend à se dégrader en raison de la surexploitation et la sur-occupation par les différentes urbanisations. Cependant, le développement des industries, des ports et de la pêche a pour conséquence d'engendrer une pollution non maîtrisable qui se manifeste par de divers rejets sans traitement en mer. Ces substances telles que les hydrocarbures menacent l'écosystème marin et dégradent l'environnement en général.

Si on veut définir la pollution marine : C'est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergie dans l'environnement marin, qui peuvent avoir des effets néfastes sur les ressources vivantes, la santé humaine et les activités maritimes **(LACAZE (b), 1996)**.

Cette définition est un peu restrictive, car le terme de pollution doit englober, à la fois les substances et énergies, mais aussi, toute action engendrée par l'homme et qui dégrade le milieu marin **(LACAZE (b), 1996)**.

La pollution des mers par les hydrocarbures est l'une des formes de dégradation les plus graves et la source la plus importante de pollution des eaux marines **(BOUGHRIRA, 2012)**. C'est une pollution à la fois physique (qui cause des atteintes aux écosystèmes), chimique (à cause de l'effet toxique des hydrocarbures ingérés par les organismes) et fertilisante (les hydrocarbures sont des matières organiques) **(LACAZE (b), 1996)**. Elle a pris une ampleur nouvelle depuis l'ère industrielle.

Elle peut être diffuse ou ponctuelle et provient de différentes sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques **(FATTAL, 2008)**.

Aucune région de l'océan n'est à l'abri de cette pollution, donc tous les organismes sont susceptibles de la contenir **(LACAZE (a), 1980)**.

INTRODUCTION

Toute introduction d'hydrocarbure dans l'environnement en tant que produit chimique et toxique est suivie d'effets dommageables, même si aucune perturbation directe ne peut être démontrée.

Pour cette raison, ce travail a pour but d'évaluer la vulnérabilité bio-morpho sédimentaire de la baie de Bou Ismail face à une pollution par les hydrocarbures.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Dans le chapitre 1, une synthèse bibliographique présente quelques généralités concernant les hydrocarbures (classification, toxicité, paramètres physico-chimiques...), le sédiment, le rouget et la zone d'étude.

En ce qui concerne le 2^{ème} chapitre qui est le chapitre: matériel et méthodes. Il est constitué de trois titres principaux :

- Choix et localisation des stations de prélèvement;
- Méthodes de prélèvement de l'eau ainsi que le sédiment et la récupération du rouget ;
- Enfin, les techniques d'analyses des HAP, paramètres physico-chimiques, matière organique, granulométrie et taux d'humidité.

Le dernier chapitre qui est le chapitre 3 s'intéresse aux résultats obtenus des paramètres physico-chimiques, de la granulométrie, de la matière organique, de la concentration des HAP dans sédiment et le biote et leurs interprétations.

Enfin, on finit par une conclusion qui clôture notre travail.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Hydrocarbures

I.1.1 Définition

Les hydrocarbures sont le composant principal du pétrole (50 à 98% de sa masse globale), qui lui-même est un mélange complexe de plusieurs composés chimiques, résultants de la dégradation de la matière organique (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**) (diagénèse à température et pression modérées, catagenèse à température et pression élevée et une métagenèse à une température très élevée).

Les hydrocarbures constituent un groupe de produits chimiques organiques de structure très variée. Ils sont composés de chaînes moléculaires constituées de carbone et d'hydrogène uniquement (**FATTAL, 2008**). Ils représentent une très grande diversité, en allant de la structure la plus simplifiée qui est le méthane, constituant principal du gaz naturel (CH₄) au plus complexes et mal connues qui sont trouvées dans la fraction lourde du pétrole brut (**BOCARD, 2006**).

En plus du carbone et d'hydrogène, il existe d'autres molécules minoritaires composées d'hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène...etc. (**FATTAL, 2008**).

Les hydrocarbures sont utilisés comme source d'énergie non renouvelable (**SEMSARI, 2016**). Mais aussi, ils sont utilisés comme huiles lubrifiantes et produits de base pour les synthèses dans l'industrie pétrochimiques (**PICOT, et al., 2013**).

I.1.2 Classification

Les hydrocarbures composés de carbone et d'hydrogène seulement peuvent être classés en 2 groupes:

a. Hydrocarbures saturés

Les hydrocarbures saturés (nommées aliphatiques ou encore alcanes) sont les plus légers. Ils sont caractérisés par des liaisons simples entre les carbones.

Comme leur nom l'indique, ils sont saturés et ne permettent pas la fixation d'éléments supplémentaires. Ils peuvent être :

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Linéaire ou ramifiés (appelés paraffines) qui sont caractérisés par leur biodégradabilité rapide, surtout ceux à chaîne moléculaire droite (**FATTAL, 2008**) ;
- Ou cycliques à 5 ou 6 atomes de carbone formant une chaîne carbonée fermée appelés cyclo-alcanes ou naphènes. Ils sont peu toxiques et subsistent dans le milieu (**FATTAL, 2008**).

b. Hydrocarbures insaturés

Ils regroupent les oléfines, les acétyléniques et les aromatiques.

Les oléfines comprennent des doubles liaisons entre les carbones. Ils sont rares dans le pétrole brut mais présent dans les produits de raffinage (**CEDRE (a), 1996**).

Les acétyléniques sont des composés qui présentent des liaisons triples entre les carbones. Ils sont beaucoup moins stables que les alcènes (**BOUGHRIRA, 2012**).

Ces deux types peuvent avoir des réactions d'addition d'autres atomes puisqu'ils sont insaturés (**KRAUSZ, et al., 2008**).

Ils peuvent avoir une structure linéaire, ramifiée ou même cyclique.

Les hydrocarbures aromatiques (appelés arènes) sont caractérisés par la présence soit :

- d'un cycle benzénique (sa formule est : $C_6 H_6$) (appelé hydrocarbures aromatiques monocycliques) (**HAM**) qui sont polaires à faible poids moléculaire ;
- ou de plusieurs cycles arrangés suivant de multiples configurations (accolés ou liés seulement par un de leur sommet (**PICOT, et al., 2013**)), qu'ils sont nommés : hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAP**) et qui sont faiblement polaires, à poids moléculaire plus ou moins élevé (**FACCENDINI, 1995**) et se caractérisent aussi par un rapport C/H plus élevé que celui observé dans les autres hydrocarbures (**LEFEBVRE, 1978**).

Dans certains cas, des atomes d'oxygène, d'azote ou encore de soufre peuvent remplacer les atomes de carbone pour former ce qu'on appelle : des HAP hétérocycliques.

130 HAP sont identifiés à ce jour, mais seulement 16 qui sont considérés comme prioritaires par l'Agence Environnementale Américaine (voir annexe 1) pour leur effet toxique, leur abondance et leur utilité dans l'industrie.

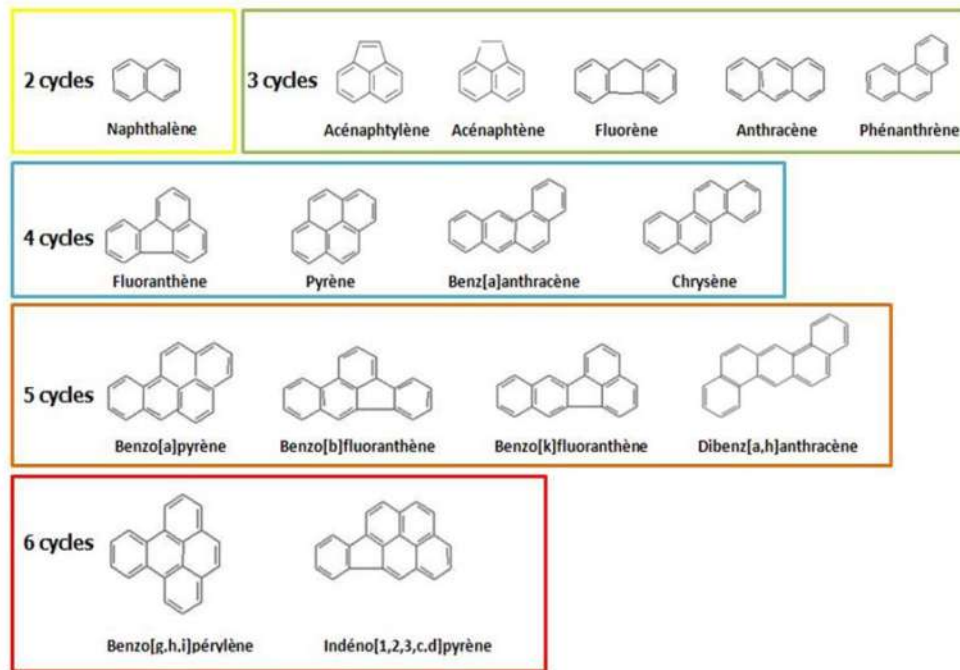


Figure I.1 Formes des 16 HAP prioritaires (VIGNET, 2014)

c. Autres groupes d'hydrocarbures

Ce sont les asphaltènes et les résines qui comportent des hétéroatomes dans leur composition.

Les asphaltènes sont des molécules polaires, stables, de très haut poids moléculaire (FATTAL, 2008), contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène, ainsi que d'autres composants à l'état de trace tels que le nickel et le vanadium. Leur structure est mal connue du fait de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques) (BOUGHRIRA, 2012). Ils ont un rapport H/C assez faible (ALVAREZ, 2008)

Les résines sont riches en carbone ; très stables et persistent sur les littoraux (par la formation de goudrons). Ils sont des composés à poids moléculaire élevé, constituées de molécules hétérocycliques (BOUGHRIRA, 2012).

I.1.3 Propriétés physico-chimiques

a. Caractéristiques des hydrocarbures

Plusieurs propriétés permettent de caractériser et de distinguer les différents hydrocarbures mais aussi, de connaître leur comportement dans l'environnement.

✓ Viscosité

La viscosité est la résistance du produit à l'étirement qui signifie son taux de dispersion dans l'environnement marin. Elle augmente avec la diminution de la température et le

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

vieillessement du pétrole, en particulier avec l'émulsification et est déterminée par la proportion de composés légers et lourds que contiennent les hydrocarbures. Plus le pourcentage de composés légers est élevé, plus la viscosité est faible (BASTIEN VENTURA, et al., 2005).

✓ *Point d'écoulement*

C'est la température à laquelle un produit commence à s'écouler et en dessous, il cesse de s'étaler lorsqu'il est sujet à un faible mouvement. La majorité des hydrocarbures ont un point d'écoulement inférieur à 0°C.

✓ *Point d'ébullition*

C'est la température d'évaporation. Les fractions légères nécessitent une température faible pour s'évaporer, inférieure à 20°C, contrairement aux composés lourds, qui nécessitent des températures supérieures à 100°C (FATTAL, 2008).

✓ *Densité*

La densité des hydrocarbures représente sa masse par unité de volume. Elle est utilisée par l'industrie pétrolière pour différencier les hydrocarbures légers de ceux lourds. Elle est aussi importante pour indiquer leur capacité à flotter dans l'eau en cas de déversement.

La densité des hydrocarbures varie entre 0,7 et 0,99 g/ml à 15 °C. Toutefois, elle tend à augmenter lors du vieillissement du pétrole, l'évaporation de ses fractions légères, et son association avec des particules minérales ou organiques. Contrairement à l'élévation de la température (BASTIEN VENTURA, et al., 2005).

✓ *Solubilité*

La solubilité est la capacité de la dissolution d'une substance dans la colonne d'eau. C'est un paramètre important chez les hydrocarbures, car certains, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques (FINGAS , 2012), même à très faibles concentrations. Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers, ce qui explique que la solubilité est significative lorsque les hydrocarbures sont riches en produits légers (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, 2015).

✓ *Point d'éclair*

Le point d'éclair, ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit dégage de la vapeur suffisante pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Il dépend de la teneur en molécules à faible poids moléculaire.

Le point d'éclair donne un indice de volatilité du pétrole (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**).

✓ *Tension inter-faciale*

C'est la force d'attraction ou de répulsion qui s'exerce à l'interface d'une nappe entre les hydrocarbures et l'eau. Elle est considérée avec la viscosité comme un indice d'évaluation de la rapidité de la propagation des hydrocarbures sur l'eau. Plus la tension inter-faciale est faible (répulsion), plus les hydrocarbures s'étalent facilement et rapidement. Notons que la tension inter-faciale a tendance à diminuer lorsque la température augmente (**CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, 2015**).

Tous ces paramètres varient suivant les hydrocarbures considérés et évoluent considérablement dès leur introduction à l'océan (voir annexe 2).

b. Caractéristiques des HAP

Le benzène est la molécule de base des hydrocarbures aromatiques polycycliques. C'est une molécule plane, avec une longueur de liaison entre un carbone et un autre de 0,146nm. Sa température de fusion est de 5,5°C et celle d'ébullition est égale 80°C. Ce cycle absorbe dans l'Ultra-Violet vers 255-270nm.

Citant quelques caractéristiques des HAP :

- Constante d'Henry (KH) : C'est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre.
- Coefficient K_{OW} : Le coefficient de partage octanol/eau (K_{OW}) permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides (**BOUR, 2005**) et qui seront facilement pénétrer à travers des membranes cellulaires (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**). Il détermine l'hydrophobicité (**MAZEAS, 2004**). Plus la constante K_{OW} est grande plus la substance est lipophile (c'est-à-dire qu'elle a plus tendance à se dissoudre dans les graisses plutôt que dans l'eau).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Coefficient K_{OC} : Le coefficient de partage du carbone organique (K_{OC}) indique la propension des HAP à se lier à la matière organique ou du sédiment.

Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire moléculaire (**BOUR, 2005**) (voir annexe 3).

- Solubilité : Ils sont insolubles dans l'eau avec une solubilité faible, comprise entre 30mg/l pour les composés légers et 10^{-4} mg/l pour les plus lourds, c'est pour cela qu'ils sont classés dans la famille des Liquides Denses Non Aqueuses (DNAPL : Dense Non Aqueous Liquid Phase) (**ZHOU, et al., 2004**).
- Forme : En raison de leur hydrophobicité, des pressions élevées et des températures constantes relativement faibles au fond marin, le processus d'adsorption dans les pores du sédiment est favorisé (**ALEBIC-JURETIC, 2011**).
- Ils se trouvent sous forme dissoute, associés à la matière organique dissoute (MOD) ou adsorbés sur les particules ou colloïdes en suspension et ont tendance à s'accumuler dans la matrice solide, notamment les matières organiques ou transformés par les êtres vivants (**MAZEAS, 2004**).
- Ils sont stables (hydrolyse négligée), inerte chimiquement et faiblement polaire, mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu (**BOUR, 2005**) ;
- Ce sont de très bons solvants organiques et se caractérisent par des odeurs très marquées ;
- Ce sont des contaminants ubiquistes de l'environnement, c'est-à-dire qu'ils sont présents dans tous les compartiments de celui-ci (**MUIJIS, et al., 2009**). Cette caractéristique s'explique par la multiplicité de leurs sources et origines (origine pyrolytique due à la combustion incomplète de la matière organique et pétrogénique issue des déversements de pétrole (**ALEBIC-JURETIC, 2011**)), mais également par leur stabilité et leur transport sur de longues distances (**LAW, et al., 1994**).

I.1.4 Origines

L'origine des hydrocarbures dans le milieu marin peut être due à :

- Des rejets parfois non traités qui sont directement déversés en rivière et en mer ;
- Des pollutions de surface qui sont drainées par les pluies ;
- Des activités maritimes qui entraînent des pollutions accidentelles ou volontaires en mer (naufrages, dégazages, activités des plates-formes);

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Des rejets atmosphériques qui retombent sous forme de pluies ;
- Et la nature rejette elle aussi des hydrocarbures (**CEDRE (b), 2006**).

Il faut aussi savoir que, dans les tissus cellulaires de certaines plantes et animaux, se trouve des hydrocarbures naturels appelées « d'origine biogénique récente » qu'ils les biosynthétisent. En effet, la biosynthèse et les mécanismes de transformations (dissolution, évaporation, photo-oxydation, adsorption, désorption sur des particules, transformations biologiques, ...) conduisent à un mélange de composés dont la spécificité dépend des organismes producteurs et des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi, la stabilité de ces composés a fait d'eux des marqueurs biologiques et géochimiques d'une très grande valeur (**SOLTANI, 2004**).

I.1.5 Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu marin

Dans le cas d'un déversement de pétrole en mer, on peut distinguer deux phases d'évolution (**FATTAL, 2008**):

- a) Une phase primaire qui dure que quelques jours à quelques semaines et concerne les processus physiques suivants:

✓ *Étalement*

Résulte d'un déversement ponctuel ou continu dans le temps, ou de la remontée d'une source continue au fond de l'eau (le cas d'éruption de puits, de fuite...etc.). L'extension d'une nappe est calculée par des équations mathématiques (**BOCARD, 2006**).

Une fois les hydrocarbures déversés dans le milieu, ils ont tendance à s'étaler immédiatement sur la surface de l'eau. Ce processus est provoqué par la force de gravité et dépend des caractéristiques physico-chimiques de la matière ainsi que les qualités physiques de l'eau de mer.

Au fil du temps, cette nappe va cesser de s'étaler en raison de l'altération des caractéristiques physico-chimiques des hydrocarbures (**LACAZE (a), 1980**);

✓ *Dérive et le fractionnement des nappes à la surface*

Dépendent de la vitesse du vent et des courants qui vont diriger chaque fraction dans une direction donnée. La nappe va se fractionner en petites nappes de dimension différentes dispersées sur la surface de l'eau de mer (**BOCARD, 2006**);

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

✓ *Évaporation*

Ce processus concerne les hydrocarbures à faibles poids moléculaires (produits volatils).

Elle entraîne la réduction du volume de pollution en quelques heures à quelques jours selon la température du milieu, la vitesse du vent et l'épaisseur de la nappe (**BOCARD, 2006**). Cette réduction est considérée par une élimination de 30 à 50% des hydrocarbures et cette perte diminue au fil du temps (**LACAZE (a), 1980**).

Elle peut être totale, partielle ou limitée selon le type d'hydrocarbures déversés (**BOCARD, 2006**) ;

Après évaporation, la viscosité et la densité de la nappe augmentent (**FATTAL, 2008**).

✓ *Emulsification*

C'est l'incorporation de gouttelettes d'eau dans les hydrocarbures, ce qui va augmenter le volume du produit déversé et modifie certaines propriétés physiques des hydrocarbures (densité et viscosité). Pour cette raison, c'est le processus le plus défavorable au regard de l'impact des pollutions et des possibilités de traitement. (**BOCARD, 2006**)

Elle permet la disparition des hydrocarbures de la surface par la formation de deux types :

- Émulsion « eau dans pétrole », dont la teneur de l'eau est en fonction du type de pétrole. Aussi appelé : « mousse au chocolat » ou émulsion inverse. Connu par sa stabilité (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**) (les pétroles riches en paraffines ont tendance à former des mousses au chocolat plus rapidement que d'autres pétroles);
- Émulsion « pétrole dans l'eau », conduisant à la dispersion du pétrole dans la colonne d'eau (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**).

L'émulsification fait augmenter la viscosité : plus la prise d'eau est importante, plus le mélange est visqueux. (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**)

✓ *Dissolution*

Se produit rapidement après un déversement et affecte principalement les composés aromatiques polaires et de faible poids moléculaire (**PRINCE et COLLAB, 2003 in BOCARD, 2006**).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Plusieurs facteurs environnementaux et paramètres physico-chimiques des hydrocarbures influent sur ce processus d'altération. Ainsi, la dissolution prend plus de temps pour atteindre l'équilibre lorsque les températures sont plus basses (FAKSNESS, *et al.*, 2008).

✓ *Sédimentation*

C'est lorsque les hydrocarbures s'adsorbent sur des particules en suspension ou sur du plancton pour qu'ils soient ensuite déplacés de la masse d'eau vers le fond marin (BOCARD, 2006).

Donc, quelques paramètres précédents vont augmenter la densité du produit et ce dernier sera susceptible de sédimenter. Les fractions lourdes peuvent se sédimenter dès les premiers stades de l'évolution du pétrole en mer (BASTIEN VENTURA, *et al.*, 2005).

✓ *Échouage des nappes sur la côte*

C'est l'arrivée de quantité d'hydrocarbures déversés par l'effet des vagues et vents vers les côtes pour être adhérents sur le sable, rochers...etc., tout dépend de la nature des hydrocarbures, de son état de vieillissement et d'émulsification (BOCARD, 2006).

- b) Et une phase secondaire qui dure des semaines voire des années, va englober les processus antagonistes de stabilisation et d'épuration du milieu (BOCARD, 2006).

Ces processus englobent :

✓ *Photo-oxydation*

Elle est induite par la lumière en produisant des composés bactéricides ou tensio-actifs, qui va accentuer l'émulsification des hydrocarbures. Cette réaction peut être favorisée par certains métaux (vanadium...) ou inhiber par certains composés soufrés. Son taux dépend des substances contenues dans le pétrole.

Elle agit sur les films minces de pétroles frais ou sur les couches superficielles d'une nappe épaisse presque vieille (BASTIEN VENTURA, *et al.*, 2005).

Plus la chaîne de l'hydrocarbure est compliquée et longue, plus elle le détruit facilement, c'est l'exemple des hydrocarbures aromatiques qui ont une importante photosensibilité, (LACAZE (a), 1980) et qui sont oxydés en alcools, acides ou sulfoxydes. Ces composés formés sont plus solubles et plus toxiques que leurs produits initiaux. (BASTIEN VENTURA, *et al.*, 2005) ;

✓ *Biodégradation*

Dans le milieu naturel existe des micro-organismes susceptibles d'utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie ou de carbone. **(BASTIEN VENTURA, et al., 2005)**

Une chose à connaître, c'est que tous les produits pétroliers sont biodégradables entièrement par les bactéries marines avec une différence au niveau de leur vitesse de dégradation, c'est-à-dire que chaque bactérie a des aptitudes de dégradation spécifiques à elle, et ça diffère d'une espèce à une autre selon les conditions environnementales et leur fréquence de contact avec les hydrocarbures.

Ce processus est limité par :

- La température (sa diminution inhibe le processus) ;
- Les éléments nutritifs ;
- La teneur en oxygène. **(LACAZE (a), 1980)**

Ce processus sera d'autant plus efficace que les bactéries présentes seront d'espèces différentes.

La biodégradation peut être partielle par formation de composés oxydés (alcools, acides...) ou totale par production de dioxyde de carbone et d'eau : on l'appelle « minéralisation » **(BASTIEN VENTURA, et al., 2005)**.

I.1.6 Toxicité

La toxicité est la capacité d'une substance à produire un effet nocif sur un organisme **(MAZEAS, 2004)**.

La toxicité des hydrocarbures dépend de leur persistance, de leur biodisponibilité et de leur cinétique de pénétration dans l'organisme, mais aussi des capacités des organismes à les bioaccumuler et à les métaboliser **(BASTIEN VENTURA, et al., 2005)**.

Son degré est proportionnel au poids moléculaire **(LACAZE (b), 1996)**.

Les hydrocarbures s'accumulent dans les zones riches en lipides endogènes (tissus adipeux) **(FÉRAL et COLL in LACAZE (a), 1980)**.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La toxicité peut se manifester :

- Directement au niveau d'une espèce ;
- Ou par accumulation tout au long d'une chaîne alimentaire, que les effets toxiques apparaissent au niveau des éléments finaux de la chaîne trophique.

La plupart des organismes vivants sont susceptibles d'éliminer les substances étrangères grâce à des phénomènes de détoxification (dégradation ou métabolisation des composés toxiques, ce qui facilite leur élimination) (MAZEAS, 2004).

Les hydrocarbures peuvent nuire potentiellement aux organismes marins en limitant l'apport d'oxygène (quand leur concentration en surface de l'eau est importante) ainsi, avoir un effet néfaste sur leur reproduction et leur développement (MAZEAS, 2004), causer une diminution de la réponse du système immunitaire, augmentant ainsi les risques d'infection (AUBY, et al., 2013). Certains peuvent altérer les performances de la nage et la respiration des poissons en provoquant des modifications physiologiques (IPCS, 1998 in MAZEAS, 2004).

Ils peuvent aussi être dangereux pour les humains en raison de leurs effets mutagènes et cancérogènes (voir annexe 4) (UNEP/ISO/IAEA, 1992).

La toxicité de chaque HAP est identifiée dans l'annexe 5 comme Facteur d'Équivalence Toxique (FET) par rapport à celui du benzo(a)pyrene puisque c'est le plus toxique (valeur fixé à 1) (KIM, et al., 2014). Il est reconnu comme cancérogène par le fait qu'il peut être métabolisé en hydroxybenzopyrène (composé très réactif vis-à-vis des macromolécules biologiques) et par la formation d'adduits avec l'ADN) (BASTIEN VENTURA, et al., 2005).

I.1.7 Impact des hydrocarbures

Les déversements d'hydrocarbures peuvent avoir des répercussions sérieuses sur l'environnement marin. Ils peuvent provoquer des dommages aux ressources halieutiques, ressources patrimoniales, dégradation de la qualité de l'eau et induire des pertes d'aménités pour les usagers des espaces touchés par le déversement.

L'impact de la pollution varie en fonction de la composition du pétrole déversé, ainsi que de la température du milieu, de l'air, de la nature du sédiment marin, de la direction et la vitesse du vent et beaucoup d'autres caractéristiques (BASTIEN VENTURA, et al., 2005).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tous types d'organismes peuvent être affectés à l'occasion de ces événements, mais l'étendue des impacts est diverse suivant les biocénoses, leurs dynamiques, les types de substrats et la zone affectée (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**) (Tableau I.1).

Tableau I.1 Effets à court et long terme d'une pollution par les hydrocarbures sur les organismes et les peuplements (CEDRE, 1990 *in* FATTAL, 2008)

Peuplement	Sensibilité	Effets à court terme	Effets à long terme
Algues	Faible	Engluement ou nécrose des tissus	Bonne restauration
Mollusques intertidaux	Forte en général	Asphyxie ou contamination	Accumulation par les filtreurs Altération de la reproduction et de la croissance
Écosystèmes benthiques rocheux	Forte en général	Asphyxie ou contamination	Dépend de la durée de contact Dans la zone battue, l'effet est faible
Poissons	Faible pour les pélagiques Forte pour les benthiques	Asphyxie par engluement sur les branchies Plaies chez les poissons fouisseurs dans des sédiments faiblement pollués	Désaffection de la zone polluée
Oiseaux	Variable (forte pour les plongeurs)	Engluement du plumage et contamination	Désaffection de la zone polluée

La restauration biologique d'un écosystème commence dès lors que la toxicité et les autres effets induits par le déversement d'hydrocarbures déclinent jusqu'à un niveau qui peut être tolérable pour les espèces les plus résistants.

I.1.8 Lutte contre la pollution par les hydrocarbures

Il existe 5 grandes familles de produits de lutte : les dispersants, les produits de lavage, les absorbants, les désémulsifiants et les biodégradants (à cela s'ajoute de façon plus marginale, les agents repousseurs, les filmogènes, les gélifiants).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Un autre procédé est utilisé pour éviter la contamination du milieu marin par les eaux de déballastage, appelé « load on top » (LOT). Il consiste à faire conserver les eaux de déballastage à bord une fois arrivé pour permettre la séparation des deux phases : eaux et hydrocarbures par décantation. Ce dernier va être récupéré et incorporé à la cargaison suivante (**LACAZE (a), 1980**).

I.2 Matrices ciblées par l'étude

I.2.1 Sédiments

Le sédiment marin est un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées (**FOUCAULT, et al., 1980**). Ils sont déplacés et transportés grâce aux actions climatiques (vent, marées...) et humaines. (**MOUKHCHAN, et al., 2015**)

- Le sédiment se caractérise par :
- Sa granulométrie ;
- Sa composition minérale ;
- Et sa teneur en eau et en matière organique (**ROUIDI, 2014**).

✓ *Origine des sédiments*

Les sédiments d'origines diverses sont très contaminés par l'activité humaine et urbaine, ils se déposent dans le milieu aquatique et posent de nombreux problèmes pour le devenir des écosystèmes. (**MOUKHCHAN, et al., 2015**)

Ils proviennent de l'érosion des roches et des sols, de l'activité organique (accumulation de coquilles...Etc.) ainsi que des rejets locaux dus aux activités humaines (**LIFE, 2002**).

✓ *Granulométrie et composition des sédiments*

La granulométrie est utilisée pour déterminer la taille et la distribution des particules qui constituent le sédiment. (**KHENE, 1990**)

La répartition des grains du sédiment se fait dans un ordre croissant en allant vers la côte. Ce phénomène est expliqué par le facteur hydrodynamique, qui permet le transport des particules fines vers le large.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le sédiment, il est possible de trouver tous les composés organiques naturels issus des végétaux, des algues et des animaux. Leur décomposition est très lente (plusieurs centaines d'années) (**ROUIDI, 2014**).

L'abondance et la nature de la matière organique varient suivant les milieux et les aires de dépôts.

Sa dégradation bactérienne conduit à la minéralisation partielle et la production de divers composés comme les acides humiques...etc. (**ROUIDI, 2014**).

✓ *Mobilité et disponibilité des HAP*

Les argiles granulométriques et la matière organique sont les principaux lieux d'accumulation des polluants. Ce phénomène est appelé « Effet Granulométrique ». La concentration des polluants dans les sédiments augmente généralement avec la croissance de la part de grains fins (**ROUIDI, 2014**).

Les HAP présentent une persistance considérable dans les sédiments marins (demeurent pendant une certaine durée sans être dégradés) (**BLUMER, et al., 1972**) avec une dégradation faible sous la surface du sédiment, qui devient un réservoir d'accumulation (**AROUYA, 2011**). Ils possèdent aussi une mobilité non négligeable (c'est à dire la capacité à être dispersés).

Puisqu'ils sont toxiques, persistants, peuvent être bio-accumuler, hydrophobes, liposolubles et mobiles, donc ils font partie du groupe des Polluants Organiques Persistants (POP) (**VIGNET, 2014**).

Les HAP dans les sédiments marins ont tendance à s'accumuler à de fortes concentrations. Leur concentration dans le sédiment peut fluctuer en raison de la dégradation biotique du site, soit de façon aérobie ou anaérobie à l'intérieur du sédiment par les nitrates et/ou réduction des sulfates (**ALEBIC-JURETIC, 2011**).

La recherche des hydrocarbures dans le sédiment peut fournir des informations sur les retombées atmosphériques au cours du temps, les niveaux de base avant l'entreprise d'activités entraînant le déversement de polluants, les effets d'un rejet d'hydrocarbure, une pollution permanente due à une raffinerie et le résultat de l'association d'hydrocarbures avec les particules en chute vers le fond (**AMAROUCHE, et al., 1991**).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Enfin, dans les sédiments, les hydrocarbures sont principalement adsorbés sur les particules mais peuvent également être dissous dans l'eau interstitielle (MAZEAS, 2004).

I.2.2 Rouget : *Mullus barbatus* Linnaeus, 1758

Le rouget de vase est une espèce benthique, avec une large répartition le long de la côte Méditerranéenne (ÖZBILGIN, et al., 2004). Il s'agit d'une espèce exploitable à des profondeurs de 3 à 90m sur des fonds sableux ou boueux, mais aussi parfois sur un sol rocheux. Cette espèce est un carnivore, qui se nourrit de petits invertébrés principalement sur les crustacés, les polychètes, les mollusques, les échinodermes et les petits poissons qui vivent sur ou à l'intérieur des substrats inférieurs. (ARSLAN, et al., 2014)

✓ Classification

Embranchement	Chordés
Sous-embranchement	Vertébrés
Super classe	Ostéichthyens
Classe	Actinoptérygiens
Sous-classe	Néoptérygiens Téléostéens
Super ordre	Acanthoptérygiens
Ordre	Perciformes
Sous-ordre	Percoïdes
Famille	Mullidés
Genre	<i>Mullus</i>
Espèce	<i>Barbatus</i>

✓ Caractéristiques

Il se caractérise par :

- Une paire de longs barbillons mentonniers. Ces appendices ont une fonction tactile mais aussi gustative;
- Un museau busqué ;
- 3 écailles au-dessous de l'œil ;
- Première nageoire dorsale unicolore (figure I.2).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

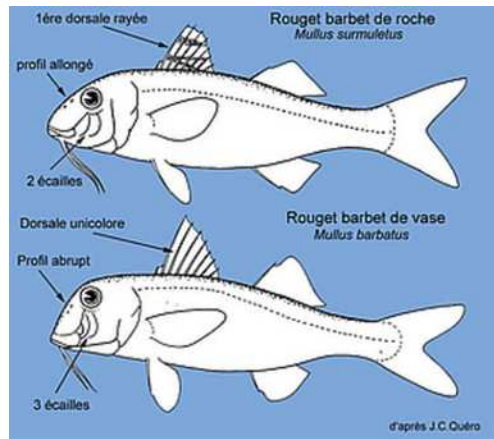


Figure I.2 Différence entre le rouget de vase et celui de roche (source ; Internet).

La quantité de nourriture ingérée par des rougets de vase est liée à la température du milieu (elle est proportionnelle).

Une étude en Turquie révèle que les rougets de vase âgés d'une année sont matures (**TOGULGA, 1979**), avec une taille avoisinante à 17cm.

Sa croissance est lente : lors de la 3^{ème} année, le rouget de vase pèse 50 à 100g ; mais la croissance des mâles est inférieure à celle des femelles (**SUQUET, et al., 2001**).

La reproduction a lieu la nuit, du printemps à l'été, et la ponte commence depuis Mai à Août, sur des fond vaseux et peut y avoir jusqu'à 100 000 œufs qui éclosent après 3 jours. (**FFESSM, 2006**)

L'espèce a été choisie par ce que c'est une cible principale de la pêche Méditerranéenne et a une grande valeur commerciale. Aussi, c'est une espèce benthique qui se tient au contact du fond ou du sédiment, ce qui facilite sa pêche.

L'espèce a fait l'objet de plusieurs études sur la pollution par les hydrocarbures et le fait que cette espèce est une bio-indicatrice de pollution. Parmi ces études : l'étude de **BURGEOT et al., (1996)**, **MAZEAS (2004)**, **LEÓN (2014)**, **BENJAMIN (2014)**...etc.

CHAPITRE II

ZONE D'ETUDE

II. ZONE D'ETUDE

II.1 Présentation de la baie de Bou Ismail

La baie de Bou Ismail, appelée anciennement Castiglione, est l'une des baies les plus importantes sur le littoral Algérien.

Elle couvre une superficie de 509 km² et incluse la baie d'El Djamila.

Plusieurs sources de pollution peuvent être remarqués dans cette baie, telles que les pollutions dues aux activités agricoles et à la pêche, pollutions industrielles (en raison de la présence d'une zone industrielle), pollution par les eaux usées...Etc. (BOUGHRIRA, 2012)

II.1.1 Situation géographique

Cette baie est la partie centrale du littoral algérien qui se trouve à 50km à l'Ouest d'Alger et fait partie de la wilaya de Tipaza. Située entre 2°25' à l'Ouest et 2°55' à l'Est (BERKANI, 2011). Elle est limitée par l'Est par le promontoire de Ras Acarta et à l'Ouest par le Cap du mont CHENOUA. (ABDERRAHMANI, 2011), par la plaine de Mitidja au Sud et la Méditerranée au Nord (figure II.1).

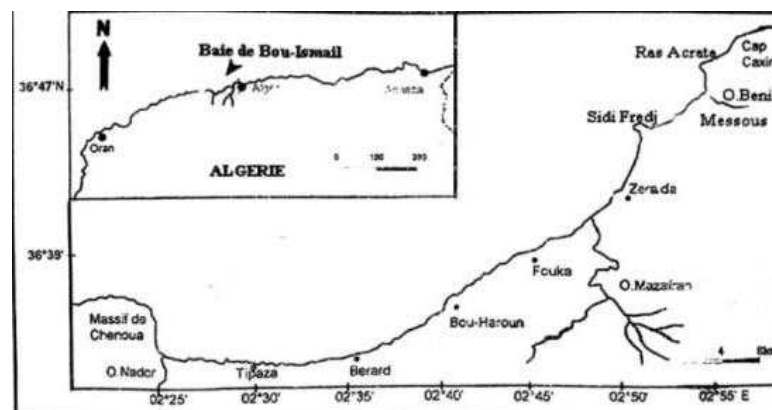


Figure II.1 Présentation de la baie de Bou Ismail (AL SID CHIKH, 2008)

II.1.2 Sédimentologie

La couverture sédimentaire provient de l'érosion continentale et sous-marine, ainsi qu'à la production biologique (BERKANI, 2011).

Un sable grossier caractérise les fonds allant de Oued Mazafran jusqu'à 25m de profondeur, par contre, un sable moyen est aperçu au niveau du port de Khmisti jusqu'à 15m de profondeur et ça continu sur une zone étroite jusqu'à Tipaza (AL SID CHIKH, 2008) (figure II.2).

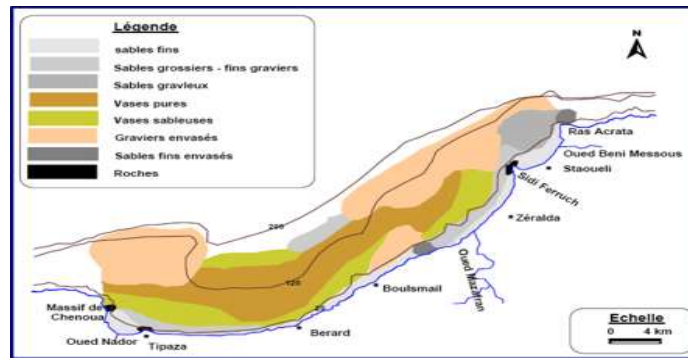


Figure II.2 Sédimentologie de la baie de Bou Ismail (LEM, 1998.)

II.1.3 Hydrologie

Cette baie reçoit plusieurs oueds à régime irrégulier (figure II.3) avec différents apports : solides, liquides et dissous d'origine terrigène. Ces oueds sont :

- Oued Mazafran : c'est le plus important oued. Formé de réunion de oued Chiffa, Djer et Bouroumi. Le régime de cet oued est marqué par un long étiage (niveau bas d'eau) de Juin à début Décembre avec un débit de 17.38% du débit liquide annuel. Contrairement entre Décembre et Avril, le débit arrive à 82.61% qui se déverse dans la plage sableuse entre Douaouda et Zéralda (A N R H, 2003 in ABDERRAHMANI, 2011).
- Oued Nador qui regroupe les oueds Bou Yersen, Bouharoun et oued Merad. Son débit est estimé avec $0.89 \text{ m}^3/\text{s}$, débouchant entre Mont Chenoua et Tipaza (A N R H, 2003 in ABDERRAHMANI, 2011).
- Oued Beni Messous, situé entre El Djamilia et Club des Pins et débouche au niveau de la plage des Dunes. Il se caractérise par un débit faible, estimé à $0,245 \text{ m}^3/\text{s}$ (A N R H, 2003 in ABDERRAHMANI, 2011).

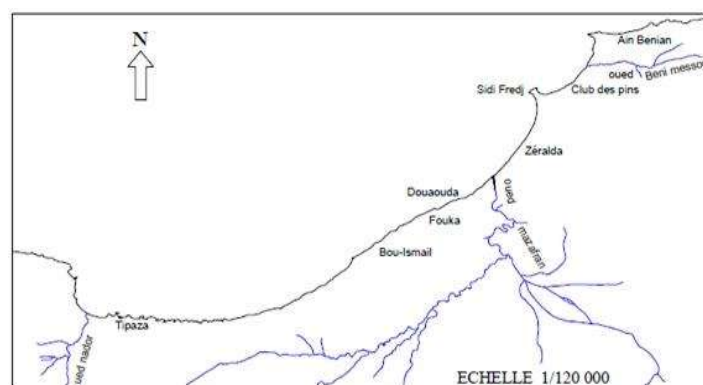


Figure II.3 Réseaux hydrographiques du bassin versant des oueds de la baie de Bou Ismail

II.1.4 Infrastructures

Plusieurs infrastructures sont présentes dans la baie de Bou Ismail car c'est une zone à caractère touristique, de pêche et agricole à la fois. Elle abrite plusieurs ports de grande importance économique, tel que:

- Le port de Sidi Fredj (port de plaisance);
- Le port de Bouharoun ;
- Le port de Khemisti.

Mais aussi, plusieurs usines sont présentes, telles que :

Tableau II.1 Différentes industries présentes dans la baie de Bou Ismail (HARID, 2014)

Dénomination de l'unité	Nature de l'activité
Sarl Resiteck	Production de peinture bâtiments
Alufer et Aluminal	Métallurgie
Sarl Prochimal	Fabrication de produits d'entretiens
Plastram	Transformation Plastique
Pfizer	Fabrication des produits vétérinaires
Imprimerie Shellia	Utilisation importante d'encre
Tonic emballage	Fabrication de boite, gobelets, emballage de différentes dimensions
Terra céramique	Production de céramiques et poteries
Sasace	Fabrication de sacs oxo-biodégradable

II.1.5 Sources potentielles de pollution par les hydrocarbures

À cause de son caractère agricole bien développé, de la pollution fertilisante draine les pesticides polluants vers la mer et les nappes phréatiques.

Ainsi, la baie est une zone touristique et urbaine, donc les rejets domestiques et ceux des complexes touristiques jouent un rôle majeur dans la pollution de cette baie, surtout en période estivale, où le taux de rejets s'accroît. Sans oublier que ces rejets sont évacués directement vers la mer sans aucun procédé de traitement, à l'aide des Oueds et des cours d'eau.

CHAPITRE II : ZONE D'ÉTUDE

Aussi, c'est une zone industrielle et donc, tous rejets toxiques seront jetés à la mer. Et en dernier, c'est une zone qui comporte pas mal de ports de pêche et de plaisance, donc c'est une autre source de pollution.

Toutes ses sources vont contaminées les eaux de cette baie, non seulement par les hydrocarbures mais aussi, par d'autres polluants de différentes natures et forme **(BOUGHRIRA, 2012)**.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

III. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les méthodes d'analyse des hydrocarbures sont nombreuses, le choix de la méthode est dicté par la situation et l'objet d'analyse.

Tout le matériel utilisé durant l'analyse des HAP dans le sédiment et le biote, ainsi que l'analyse de certains paramètres physico-chimiques se résument dans l'annexe 6.

L'annexe 7 est dédiée pour les références et les usages de chaque produit chimique.

III.1 Préparation et conditionnement du matériel, des cartouches et des adsorbants

Pour éviter les risques de contamination, le matériel doit être lavé et conditionné comme suit:

- Lavage à l'eau de robinet et au détergent ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Rinçage à l'eau acidulée préparée à l'avance, avec 5% d'acide chlorhydrique (HCl) pour permettre l'élimination de toutes traces d'hydrocarbures d'usages précédents et toutes impuretés;
- Mise du matériel à l'étuve à 220°C/24H (le matériel en plastique comme les bouchons seront mis dans une étuve à 30°C) ;
- Rinçage à l'hexane pour permettre de créer le même milieu et les mêmes conditions que l'échantillon ;
- Couverture de la verrerie par du papier aluminium préalablement conditionné avec de l'hexane.

Les cartouches en cellulose doivent être préparées pour l'analyse par une extraction à blanc comme suit :

- Mise des cartouches vides dans les matras du Soxhlet ;
- Remplissage des ballons par 150 ml d'hexane ;
- Mise en marche du Soxhlet pour une extraction à blanc pendant 4H ;

Conservation des cartouches refroidis dans du papier aluminium dans un endroit sec (dessiccateur).

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Et pour finir, les adsorbants à savoir le gel de Silice et l'Alumine nécessaires pour la chromatographie à colonne ouverte sont :

- Activés dans un four à moufle avec une température de 400°C pendant 4H ;
- Désactivés partiellement par l'ajout de 5% d'eau ultra pure au poids de chaque adsorbant après leur refroidissement (KIM, et al., 2014).

En ce qui concerne le Sulfate de Sodium (Na_2SO_4), il est activé dans un four à moufle à une température de 200°C pendant 2H.

Ces 3 produits seront ensuite conservés dans un dessiccateur afin d'absorber l'humidité.

III.2 Travaux effectués à bord de l'embarcation

III.2.1 Choix et localisation des stations du prélèvement

Dans le but de prélever le sédiment nécessaire pour l'analyse des HAP, la matière organique et l'analyse granulométrique ainsi que de prélever l'eau pour mesurer les paramètres physico-chimiques, deux sorties en mer ont été organisées. La 1^{ère} sortie a été effectuée le 26-Mars-2017 et la 2^{ème} le 29-Mars-2017 à bord de l'embarcation *Baba Aroudj* (figure III.1).



Figure III.1 Embarcation Baba Aroudj

Les conditions météorologiques se résument dans l'annexe 8.

Cinq stations ont été choisies pour le prélèvement du sédiment supérieur et la mesure des paramètres physico-chimiques à la surface de l'eau, qui sont localisés grâce au GPS de l'embarcation et élaborés dans l'annexe 9.

Les stations ont été choisies en raison de leurs caractéristiques différentes les unes par rapport aux autres, ainsi que de faire un suivi sur l'étude faite en 2014 par SAFIR.F sur la même zone mais avec des profondeurs différentes. Ces zones sont caractérisées par :

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

- Station de Mazafran (S1) et Oued Nador (S5) : Proches des embouchures d'Oued qui rejettent des apports terrigènes vers la mer;
- Station de Bou Ismail (S2) : Reçoit tous les rejets d'eaux domestiques et d'industrie ;
- Station de Bouharoun (S3) : Poche du port de pêche, caractérisé par le trafic maritime, les rejets d'hydrocarbures...etc. ;
- Station d'Anse de Koûali (S4) : Considérée comme zone protégée et propre, avec un minimum de rejets déversés.



Figure III.2 Présentation des différentes stations de prélèvements d'eau et de sédiment avec S1 : Mazafran, S2 : Bou Ismail, S3 : Bouharoun, S4 : Anse de Koûali et S5 : Oued Nador.

III.2.2 Prélèvement d'eau

Les prélèvements d'eau ont été effectués avec une bouteille NISKIN (figure III.3), descendu à l'aide d'un câble lesté et accompagné d'un messenger pour permettre la fermeture des clapets.

Les échantillons ont été prélevés à la surface de la mer (1m de profondeur). L'eau de mer est récoltée à l'avant du navire en arrêt afin de réduire les risques de contamination par le bateau.

Deux bouteilles pour chaque station ont été récupérées remplies d'eau de mer pour l'analyse de l'oxygène dissous suivant le protocole de WINKLER (RODIER, 1996), avec l'ajout des réactifs nécessaires.



Figure III.3 Bouteille NISKIN

Une valise multi-paramètres a été utilisée pour les mesures de température, de salinité et du pH.



Figure III.4 Lecteur d'une valise multi-paramètre

III.2.3 Paramètres physico-chimiques

Plusieurs paramètres de l'eau de mer ont été mesurés afin d'assurer une bonne interprétation sur l'état de la pollution de la baie.

✓ *Température*

La température de l'eau est un important facteur dans le milieu marin, elle a un rôle important dans la solubilité des sels et gaz dont, entre autre, l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. Aussi, c'est un facteur qui accélère les réactions chimiques, biochimiques et les activités métaboliques des organismes aquatiques (**DE VILLERS, et al., 2005**). Sa valeur est influencée par la température ambiante, mais aussi, par les rejets d'eaux chaudes (**DE VILLERS, et al., 2005**).

✓ *Potentiel d'hydrogène (pH)*

Le pH est une mesure d'acidité de l'eau, c'est-à-dire de la concentration des ions d'hydrogène (DE VILLERS, et *al.*, 2005).

L'échelle du pH varie entre 0 et 14, avec une valeur médiane égale à 7 qui reflète le pH d'une solution neutre. La valeur de l'eau de mer sur nos côtes est égale à 8,16 (*in* ZERROUKI, 2014).

✓ *Oxygène dissous*

La concentration de l'oxygène dissous est un important paramètre de qualité des eaux pour la vie aquatique (DE VILLERS, et *al.*, 2005).

L'oxygène provient par différentes sources, qu'elle soit par échange à l'interface air mer en surface ou encore, par l'activité photosynthétique des algues et plantes marines et s'appauvrit dans le milieu par le biais des processus d'oxydation et de décomposition de la matière organique (DE VILLERS, et *al.*, 2005). Sa concentration varie de manière journalière et saisonnière, car elle dépend de plusieurs facteurs (pression partielle en oxygène de l'atmosphère, la température de l'eau, la salinité...etc.).

✓ *Salinité*

C'est la teneur (en gramme) en sels que contient un kilogramme d'eau de mer, quand les ions bromures et iodures sont remplacés par leur équivalent de chlorure, les carbonates convertis en oxydes et toute la matière organique est oxydée.

La salinité est exprimée en : ‰, PSU ou g/kg (AMINOT, et *al.*, 1983).

III.2.4 Prélèvement des sédiments superficiels

Le prélèvement du sédiment superficiel a été fait à l'aide d'une benne preneuse de type Van Veen, fabriquée en acier inoxydable d'un poids de 25Kg et une section d'impact de 0,19 m².

La benne est envoyée ouverte à l'aide d'un treuil, avec les deux bras écartés et les mâchoires ouvertes. Au contact du fond, le mécanisme de fermeture se déclenche, et à la remontée du câble, les mâchoires se referment.

Une fois la benne à bord, le sédiment est récupéré du centre, à l'aide d'une spatule en acier.

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le récupéré sera mis dans des piluliers en verre étiquetés et conditionnés au préalable, qui seront séparés du couvercle par du papier aluminium pour éviter toutes contaminations et conservés dans une glacière.

III.2.5 Récupération du biote

En ce qui concerne le biote, 6 échantillons du rouget *Mullus barbatus* ont été récupéré de la pêcherie de Bouharoun, qui eux même été pêchés dans la même baie, pour traiter les analyser les HAP dans la chair (figure III.5).

Plusieurs adultes de ce type ont été récoltés et conservés dans une glacière afin de les transporter vers le laboratoire.



Figure III.5 Rouget de vase *Mullus barbatus*

III.3 Travaux effectués au laboratoire

Les HAP ont été analysés dans deux matrices différentes, qui sont:

- Le biote, où l'espèce choisie été le rouget de vase pour son caractère d'indicateur de pollution et ça disponibilité dans les côtes de la baie ;
- Et le sédiment, considéré comme un réservoir d'accumulation où les HAP ont tendance à s'accumuler à de fortes concentrations.

III.3.1 Traitement de la matrice biote

Le protocole d'analyse des HAP dans le biote utilisé est celui de **KIM et al., (2014)** avec l'apport de quelques modifications pour que ça soit adéquat avec le matériel et les produits disponibles (l'introduction de la solution étalon été faite à l'étape de l'analyse et non pas au début du traitement).

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les étapes doivent être faites dans l'obscurité et sont comme suit :

✓ *Congélation*

La partie dorsale gauche de l'espèce a été coupé par un bistouri et récupéré dans un pilulier en verre conditionné et étiqueté, puis congelé à -18°C pour éviter toutes contaminations et inhiber toutes réactions chimiques, de dégradation et d'évaporation des hydrocarbures.

✓ *Lyophilisation*

Les échantillons congelés sont lyophilisés à $-50^{\circ}\text{C} / 0,1\text{atm}/48\text{H}$ par un appareil CHRIST BETTA 1-8, pour éliminer toute gouttelette d'eau de la chair, puis conservés dans un dessiccateur jusqu'au jour de l'analyse.

✓ *Broyage et homogénéisation*

Après être lyophilisés, les échantillons sont ensuite broyés par un mixeur pour permettre de réduire la taille des particules et la bonne pénétration du solvant lors de l'extraction.

Les poudres obtenues peuvent être conservés pendant environ 1 mois dans un dessiccateur (AMINOT, *et al.*, 1983).

✓ *Extraction des HAP du biote : Extraction solide-liquide*

L'extraction est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction.

L'extraction des hydrocarbures du biote se fait à l'aide d'un extracteur Soxhlet, composé de quatre postes, muni chacun par un réfrigérant, un matras comme support de la cartouche, un ballon pour récupérer le solvant et d'une plaque chauffante comme source de chaleur. Ce procédé permet un excellent rendement.

Les étapes de l'extraction solide-liquide sont :

- Pesée de 2g d'échantillon de biote avec une balance de précision ;
- Mise du poids dans une cartouche avec un peu de Na_2SO_4 pour l'élimination des gouttelettes d'eau et d'humidité qui peuvent être introduites dans l'échantillon après lyophilisation;
- Mise des cartouches dans les matras ;
- Mise des « Boiling chips » (ou grains d'homogénéisation) dans les ballons pour homogénéiser le solvant puis remplissage de l'extracteur par un mélange d'hexane et

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

d'acétone pour permettre le rinçage de l'échantillon et le transfert des HAP du biote vers le solvant, avec un volume de 150 ml (1v/1v) pendant 8H (figure III.6) ;

- Récupération du solvant dans le ballon après refroidissement.



Figure III.6 Extracteur Soxhlet

✓ *Saponification*

Cette étape consiste à éliminer les lipides présents dans la chair, qui ont été extraits avec les hydrocarbures par le solvant.

La solution extraite doit être saponifiée avec l'hydroxyde de sodiène éthanolique (2g NaOH dans 50 ml éthanol)/1H à une température de 60°C dans un chauffe ballon munis d'un réfrigérant pour éviter l'évaporation (figure III.7).

Après refroidissement, l'échantillon doit être filtré par un simple filtre propre pour éliminer les Boiling chips, ainsi que le précipitât obtenu de cette étape.



Figure III.7 Appareil de saponification

✓ *Extraction des HAP du solvant : Extraction liquide-liquide*

L'extraction liquide/liquide repose sur la différence d'affinité d'un produit d'intérêt entre deux phases liquides non miscibles de densité différente : une phase organique et une phase aqueuse.

Pour isoler une substance chimique d'un milieu, on la solubilise dans un solvant extracteur, dans lequel la solubilité de l'espèce est très élevée.

Le protocole de l'extraction liquide-liquide suit ces étapes :

- Mise de la solution résultante de la saponification dans une ampoule à décanter ;
- Ajout de 30 ml d'hexane et 40 ml d'eau ultra pure (permet la séparation des deux phases) ;
- Agitation de l'ampoule pendant 20 min avec dégazage continu au fur et à mesure ;
- Mise de l'ampoule dans son support pour que la solution décante et que les deux phases se séparent.
- Répétition de l'étape deux fois pour un meilleur rendement (figure III.8);
- Récupération de la phase organique dans un ballon.



Figure III.8 Ampoule à décanter pour l'extraction liquide-liquide

✓ *Concentration par évaporateur rotatif*

Cette étape permet de diminuer le volume du solvant contenu dans l'échantillon : Le ballon contenant la phase organique est concentré par évaporateur rotatif dans un bain marie à une température voisine à 40°C pour permettre l'évaporation du solvant, jusqu'à l'obtention d'un volume final de 10ml (figure III.9).



Figure III.9 Évaporateur rotatif

✓ *Purification et fractionnement*

Cette étape est réalisée par une chromatographie à colonne ouverte en utilisant le gel de Silice pour le fractionnement et l'alumine comme purifiant, qui sont nécessaires pour la partition entre les hydrocarbures aliphatiques et les HAP.

Une colonne (burette) de 1 mm de diamètre et 25ml de volume est utilisée.

On procède la chromatographie par les étapes suivantes :

- Mise de la laine de verre à l'aide d'une tige en verre dans une burette propre et conditionnée ;
- Ajout de 5g du gel de Silice mélangé avec de l'hexane dans la burette à l'aide d'un entonnoir puis laisser décanter en évitant les bulles d'air et récupérer l'hexane en évitant de laisser la colonne séchée. Refaire la même étape avec l'Alumine, suivie par l'ajout du sulfate de sodium anhydre pour l'absorption de l'humidité de l'échantillon ;
- Ajout de l'échantillon et d'un mélange d'hexane-dichlorométhane de 20 ml (7/3) et le laisser passer (figure III.10), qui seront récupérés dans un tube à essai



Figure III.10 Chromatographie à colonne ouverte

✓ *Concentration sous jet d'azote*

Cette dernière étape avant l'analyse proprement dite consiste à faire concentrer les échantillons avec de l'azote pur jusqu'à 2 ml par l'introduction d'une source d'azote dans le tube à essai jaugé au volume nécessaire (figure III.11).



Figure III.11 Concentration sous jet d'azote

III.3.2 Traitement de la matrice sédiment

✓ *Congélation et lyophilisation*

Ces deux étapes se font de la même manière que pour la matrice biote.

✓ *Broyage et homogénéisation*

Cette étape consiste à faire broyer et homogénéiser les échantillons de sédiment à l'aide d'un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène (figure III.12).



Figure III.12 Mortier en porcelaine pour le broyage du sédiment

✓ *Extraction solide-liquide*

Cette étape est valable pour le biote que pour le sédiment, avec une différence au niveau du mélange du solvant utilisé (150 ml du mélange hexane-dichlorométhane (v/v)) et du poids d'échantillon mis (5g d'échantillon de sédiment est mis dans la cartouche).

✓ *Concentration par évaporateur rotatif et purification et fractionnement*

Les étapes sont pareilles pour le sédiment que pour le biote.

✓ *Traitement des composés soufrés*

Il faut savoir que le sédiment comporte aussi des composés soufrés issus de la dégradation de la matière organique et qui peuvent interférer avec les hydrocarbures lors de l'analyse. Pour cela, ces composés sont éliminés par ajout d'une petite quantité de mercure pur dans les tubes à essai qui contiennent notre solution purifiée et fractionnée et qui seront misent dans un vortex pendant 3min (figure III.13) (ALEBIC-JURETIC, 2011).



Figure III.13 Traitement au Mercure des composés soufrés

✓ *Concentration sous jet d'azote*

C'est le même procédé que celui pour la matrice biote.

C'est la dernière étape pour passer à l'analyse avec le GC/MS.

III.3.3 Taux d'humidité

Il est mesuré pour corriger le poids utilisé dans l'équation du calcul de la concentration des HAP dans le biote et le sédiment. Il est calculé par la différence du poids entre l'échantillon humide et sec.

Les étapes sont les suivantes (RODIER, 1996):

- Pesée du poids P1 de l'échantillon de sédiment ou de biote lyophilisé dans du papier aluminium conditionné;
- Passage de l'échantillon à l'étuve à 105°C pendant 24H ;

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

- Pesée une 2^{ème} fois l'aluminium et l'échantillon après séchage et refroidissement et on note le poids obtenu : P2.

Le taux est obtenu par l'équation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{P1-P2}{P1} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

III.3.4 Quantification de la matière organique dans le sédiment

Pour arriver au fond marin, les hydrocarbures peuvent s'adsorber sur les pelotes fécales du zooplancton, donc dans les sédiments superficiels, les HAP sont associés à la matière organique. (CHOUCHAN, 2014)

La méthode de la quantification de la matière organique dans le sédiment adoptée est celle de « la perte au feu » qui suit les étapes suivantes :

- Broyage et homogénéisation d'une quantité de sédiment lyophilisé pour chaque échantillon dans un mortier en porcelaine préalablement conditionné;
- Mise des quantités de sédiment dans des creusets propres et énumérés ;
- Pesée des échantillons dans les creusets: P ;
- Calcination des échantillons contenus dans les creusets (figure III.14) dans un four à moufle (figure III.15) pendant 2H à une température de 600°C (RODIER, 1996);
- Après refroidissement, faire la peser des creusets : P'.



Figure III.14 Creusets et piluliers du sédiment



Figure III.15 Four à moufle

La quantité de la matière organique est calculée par l'équation suivante :

$$\text{M. O (\%)} = \frac{P-P'}{P} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

III.3.5 Analyse granulométrique

La granulométrie consiste à évaluer le pourcentage de la masse totale correspondant à la dimension des particules, selon la méthode classique.

Cette étape consiste à faire passer un échantillon de sédiment dans une série de tamis de type AFNOR dans un ordre décroissant afin de retenir chaque fraction à diamètre spécifique seule.

L'analyse se fait comme suit d'après (RIVIERE, 1977):

- Pesée du sédiment dans un cristallisoir (P1) à l'aide d'une balance (figure III.16) ;
- Lavage de l'échantillon avec de l'eau du robinet dans un tamis à diamètre de 40 μ m ;
- Séchage de l'échantillon dans un cristallisoir à l'étuve à 105°C/24H ;
- Tamisage sur une colonne vibrante pendant 10 min (figure III.17) ;
- Pesée de chaque refus à part.

La courbe cumulative permet de mettre en évidence une 1^{ère} série de paramètres, de laquelle tous les autres découlent. Ce sont les percentiles Q_x , points correspondants à des mailles de tamis hypothétiques sur lesquelles x% en poids du sédiment est de dimension plus grande (ou plus petite).

Les résultats ainsi que les courbes cumulatives de granulométrie sont présentés dans l'annexe 10.



Figure III.16 Balance pour la pesée du sédiment pour la granulométrie



Figure III.17 Série de tamis pour l'étude granulométrique

Les valeurs les plus fréquentes sont :

✓ *Quartiles (RIVIERE, 1977)*

Q_{25} : C'est le point de la courbe pour lequel 25% du sédiment est d'une taille inférieure à celui de la taille considérée (abscisse correspondant à l'ordonnée 25%) ;

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Q_{75} : Correspond au diamètre du grain qui représente 75% du poids total du sédiment.

Médiane ou Q_{50} : Correspond à la dimension des particules telle que 50 % de la distribution aient une taille inférieure et 50 % une taille supérieure

✓ *Pourcentiles*

$P_{10}, P_{60}, P_{95}, P_5, P_{18}, Q_{84}$ représentent respectivement les pourcentages 10, 60, 95, 5, 18, 84%.

Les indices de granulométrie calculés pour permettre le classement du sédiment sont :

✓ *Taille moyenne du sédiment (M) de Folk et Ward (RIVIERE, 1977)*

Elle offre une idée sur l'éventail granulométrique de l'échantillon.

$$M \text{ (en mm)} = \frac{P_{16} + Q_{50} + P_{84}}{3} \dots\dots\dots (3)$$

Tableau III.1 Diamètres de grain et leurs appellations (CHAMLEY, et al., 2011)

Diamètre (en mm)	Types de sédiment
2	Sable très grossier
1	Sable grossier
0,5	Sable moyen
0,25	Sable fin
0,125	Sable très fin

✓ *Indice de classement de TRASK (S_0) (RIVIERE, 1977)*

Indique la qualité du classement. Plus cet indice est élevé, plus le classement est mauvais.

$$S_0 = \sqrt{\frac{Q_{75}}{Q_{25}}} \dots\dots\dots (4)$$

Tableau III.2 Classement du sédiment par l'indice de classement

S_0	$<2,5$	$2,5 < S_0 < 3,5$	$3,5 < S_0 < 4,5$	$4,5 > S_0$
Classement	Sédiment très bien classé	Sédiment normalement classé	Sédiment normalement classé	Sédiment mal classé

✓ *Facteur hydrodynamique (FH)*

Permet d'estimer l'action hydrodynamique ainsi que le transport sédimentaire et est calculé d'après **Weydert (1971)** comme suit :

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

$$FH = \frac{\varphi_{95} - \varphi_5}{2,44 * (\varphi_{75} - \varphi_{25})} - \frac{\varphi_{75} - \varphi_{25}}{2} \dots\dots\dots (5)$$

Avec $\varphi = -\log_2(x)$

Tableau III.3 Type d'hydrodynamisme par rapport au facteur hydrodynamique (WEYDERT, 1971)

Limite	Terminologie
FH>2	Hydrodynamisme très fort
2>FH>1	Hydrodynamisme fort
1>FH>0,5	Hydrodynamisme moyen
FH=0	Hydrodynamisme faible
FH=-1	Hydrodynamisme très faible

✓ Fraction fine (pélite)

Sont la fraction la plus fine dans le sédiment. C'est la différence entre le poids avant ($P_{initial}$) et après rinçage (P_{final}) à l'eau de robinet.

$$Fraction\ fine\ (g) = P_{initial} - P_{final} \dots\dots\dots (6)$$

Tableau III.4 Classification des sédiments selon le taux des pélites

Type de dépôt	Taux des pélites (%)
Sable peu vaseux	<5
Sable vaseux	5 à 25
Vase sableuse	25 à 75
Vase	>75

✓ Pouvoir de rétention des hydrocarbures (PR%)

Il est déterminé par la moyenne et le coefficient de dissymétrie de **FOLK** et **WARD** comme suit :

$$PR\ (\%) = 6,33 * M^{-0,75} e^{0,8133 * \sigma} \dots\dots\dots (7)$$

Avec : M : moyenne et σ : écart-type, qui se calcule par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{P_{16} - P_{84}}{4} + \frac{P_5 - P_{95}}{6,6} \dots\dots\dots (8)$$

C'est le volume d'hydrocarbures retenus après leur passage à travers le milieu par gravité. Il est contrôlé par la porosité, la teneur en eau, la teneur en matière organique et la nature des hydrocarbures (**BERNE, 1982**).

✓ *Indice de vulnérabilité morpho-sédimentaire*

La loi utilisée pour le calcul de l'indice de vulnérabilité morpho-sédimentaire est :

$$V = 6R + 3K - 8 \dots \dots \dots (9)$$

Avec :

R : C'est la rémanence, qui est la durée de maintien ou persistance d'une substance toxique dans le milieu sans intervention de l'homme ;

K: C'est la capacité à piéger le pétrole ou le pouvoir de rétention des hydrocarbures.

Les valeurs de K et de R sont représentées dans l'annexe 11.

III.3.6 Mesure de l'oxygène dissous

La méthode utilisée pour la mesure de l'oxygène dissous est celle proposée par **WINKLER (1888)**.

La méthode est conçue pour isoler et fixer l'oxygène dissous aussi rapidement que possible par réaction avec un précipité d'hydroxyde de manganèse formé dans l'échantillon, en raison de la réactivité forte de l'oxygène (**AMINOT, et al., 2004**).

Grâce à une succession de réactions, on obtient au final une solution d'iode, aisément dosable avec précision, de concentration proportionnelle à celle de l'oxygène initialement présent.

Le protocole de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer est cité dans l'annexe 12.



Figure III.18 Titreur automatique pour dosage de l'oxygène dissous

III.3.7 Analyse par GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une méthode séparative, qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange (figure III.19).

Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile.

Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant (qui dans notre cas, les différents HAP) en fonction du temps.

Cette analyse relativement développée permet une meilleure discrimination des deux principales sources de la contamination de l'environnement marin par les HAP (pétrogénique et pyrolytique). Elle permet aussi l'identification et la détection des composés prioritaires qui présentent, par exemple, un potentiel cancérigène et mutagène puissant (MUNSCHY, *et al.*, 2005).

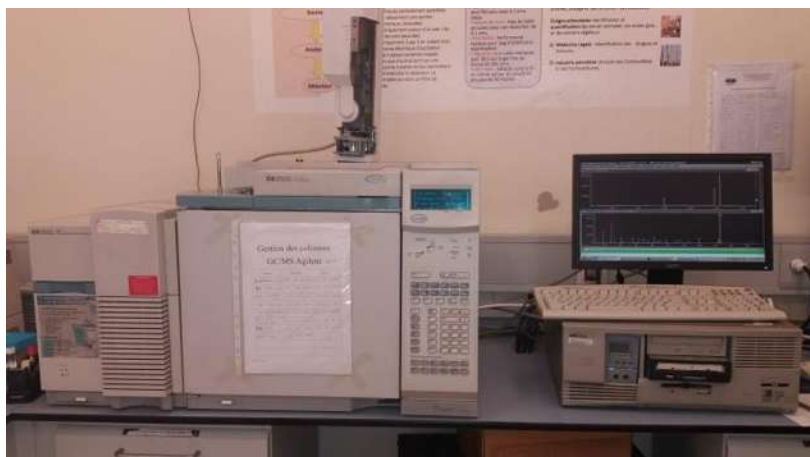


Figure III.19 Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

✓ *Principe de la GC/MS*

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans dégradation.

La phase stationnaire est un film liquide, directement déposé sur la paroi de la colonne capillaire et la phase mobile est un gaz inerte.

L'Hélium est le plus utilisé comme gaz vecteur, car il donne la meilleure résolution.

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

La détection est effectuée par Spectrométrie de masse (MS). Ce détecteur à MS améliore l'identification des molécules par fragmentation de ces dernières et identification des ions fragment formés.

L'ensemble de ces ions constitue un spectre de masse caractéristique de certaines structures moléculaires.

L'identification est effectuée en comparant le spectre obtenu avec ceux d'une spectrothèque (ROUSSEL, 2002)

Le type de MS utilisé est le quadripôle en raison de ses bonnes performances.

En raison de la stabilité des HAP, l'analyse par MS utilise l'ionisation par impact électronique (bombardement d'électrons, 70eV).

Deux modes d'acquisition complémentaires permettent une identification et quantification précise des échantillons :

- Mode qualitatif (Full SCAN : une gamme de masses est balayée tout au long de l'analyse) permet l'identification des composés présents dans l'échantillon par comparaison avec les spectres de masse disponibles dans les banques de données.
- Mode quantitatif (SIM : Single Ion Monitoring : quelques ions caractéristiques des composés recherchés sont sélectionnés) permet d'améliorer la sélectivité et la limite de détection, en abaissant le bruit (BAGHDADI, 2012).

✓ *Gamme d'étalonnage*

Cette gamme est nécessaire pour le calcul des concentrations des HAP dans les échantillons. Pour cela, il est obligatoire de préparer des dilutions à partir d'une solution mère (étalon).

Cette courbe est exprimée en surface du pic en fonction de la concentration.

Tableau III.5 Gamme d'étalon avec leur facteur de dilution

Étalon	STD1	STD2	STD3	STD4
Concentration (ng/ml)	25	12,5	8,33	6,25

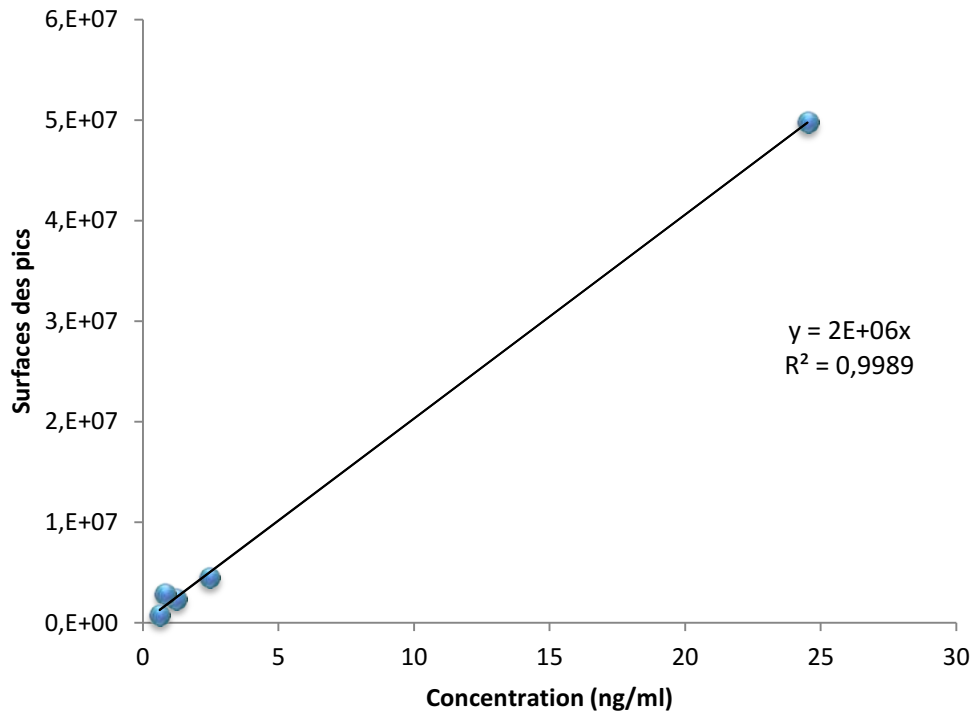


Figure III.20 Courbe d'étalonnage

Tableau III.6 Temps de rétention des différents analytes trouvés dans la solution étalon

Temps de Rétention (min)	Nom du composé	Concentration obtenue par la gamme d'étalonnage (ng/ml)
9,959	Naphtalène	0,997
13,826	Acénaphthylène	1,067
14,243	Acénaphthène	1,135
18,979	Phénanthrène	0,966
24,985	Fluoranthène	1,198
26,296	Pyrène	1,232
42,422	Benzo(a)Pyrène	1,139

✓ *Calcul de la concentration réelle*

La quantification est effectuée par étalonnage et par rapport au rendement des étalons internes. La formule de la concentration de chaque élément est de :

$$[C_{finale}] = [C_{initiale}] * \frac{v}{P} \dots\dots\dots (10)$$

Avec : [C_{finale}] : Concentration finale en ng/g ;

[C_{initiale}] : Concentration calculée à partir de la courbe d'étalonnage et avec l'équation du graphique (ng/ml) ; v : volume de l'extrait (en ml) ; P : poids sec de l'échantillon initial (g).

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussion

L'étude effectuée a pour objectif d'évaluer le taux des HAP dans le sédiment et le rouget.

La majorité des études de la pollution par les hydrocarbures se limite à l'évaluation du taux des HAP dans l'eau ou le sédiment.

Peu de données sur le taux des HAP dans le rouget sont disponibles en Algérie, malgré la nécessité de ces études du point de vue environnemental et économique.

IV.1 Paramètres physico-chimiques de l'eau de mer

Dans les prochains paragraphes, les résultats des paramètres physico-chimiques vont être cités un par un et interprétés. Le tableau IV.1 résume l'ensemble des résultats de ces paramètres mesurés de l'eau de mer des côtes de la baie de Bou Ismail.

Tableau IV.1 Résultats des paramètres physico-chimiques obtenus par la valise multi-paramètres

Stations	Température (°C)	pH	Salinité (‰)
Mazafran	17,05	8,016	32,9
Bou Ismail	17,1	8,012	36,5
Bouharoun	17,3	8,028	35,5
Anse de Koûali	17,5	8,049	36,5
Oued Nador	17,2	8,053	36,5
Minimum	17,05	8,012	32,9
Maximum	17,5	8,053	36,5

IV.1.1 Température

La température exerce un effet direct sur le pétrole en conditionnant son état physique, qui peut avoir un rôle sur sa volatilisation, sa viscosité, son étalement, sa dispersion et son émulsification.

Les résultats de température obtenus par la valise multi-paramètres *in situ* révèlent des valeurs saisonnières presque homogènes, avec une faible différence, en allant de 17,05°C enregistrée au niveau de la station de Mazafran à 17,5°C enregistré au niveau de la station d'Anse de Koûali.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette légère fluctuation résulte de la différence de l'hydrodynamisme de chaque station (ce qui joue un rôle sur le brassage de l'eau et l'échange de chaleur avec l'atmosphère) ainsi qu'aux conditions d'ensoleillement.

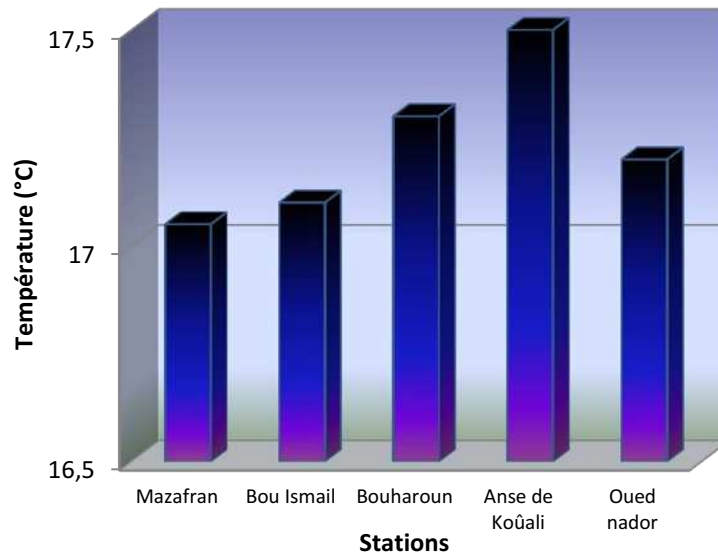


Figure IV.1 Températures enregistrées dans les différentes stations

IV.1.2 Salinité

Les eaux de la baie sont assez homogènes avec des valeurs égales à 36,5‰, mais restent faibles. Cela s'explique par le fait qu'une période de pluviosité précède le jour de la sortie

Contrairement à la station de Mazafran, qui présente une salinité égale à 32,9 qui s'explique par le drainage d'eaux douces continentales.

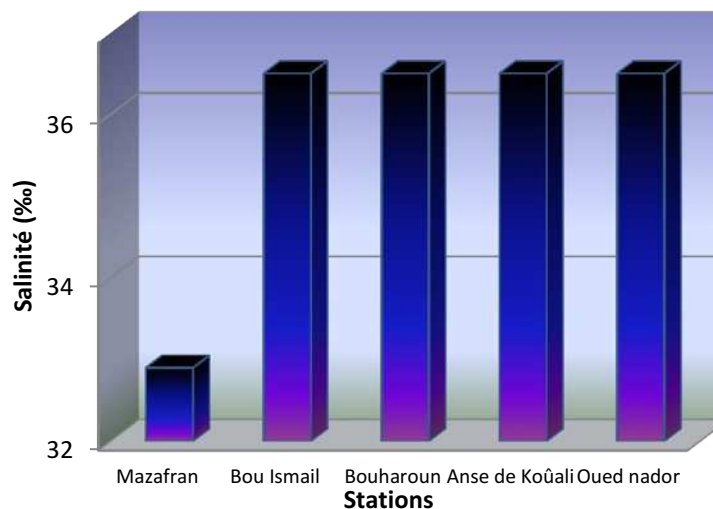


Figure IV.2 Variation de salinité dans les différentes stations

IV.1.3 Potentiel d'hydrogène

Les valeurs recensées sur l'ensemble des stations sont relativement homogènes, avec un maximum égal à 8,053 observé dans la station d'Oued Nador, mais qui reste toujours faible par rapport au pH de l'eau de mer.

La valeur minimale du pH dans la station de Bou Ismail et égale à 8,012 qui s'explique par la présence de rejets d'eaux usées.

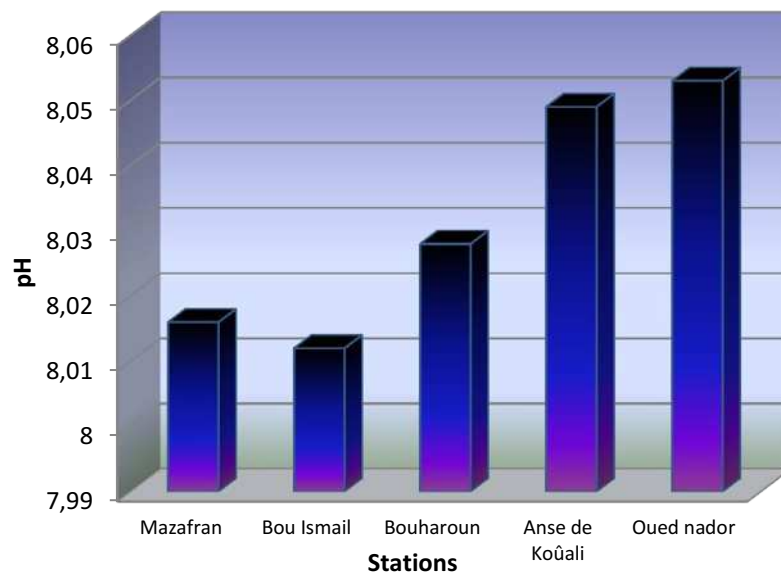


Figure IV.3 pH mesurés dans les différentes stations

IV.1.3 Oxygène dissous

Concernant l'oxygène dissous obtenue des eaux de la baie de Bou Ismail par la méthode de Winkler, les résultats sont pratiquement homogènes, avec une faible différence.

Le minimum de concentration en oxygène dissous est observé dans la station d'Anse de Koûali (7,773 mg/l), tandis que le maximum est observé dans la station de Bou Ismail (8,068mg/l).

Cette faible différence est due au facteur hydrodynamique qui favorise l'échange air-mer en oxygène, surtout dans la station de Bou Ismail.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.2 Résultats de la concentration de l'oxygène dissous obtenus par la méthode de

Stations	[Oxygène dissous] (mg/l)
Mazafran	8,039
Bou Ismail	8,068
Bouharoun	7,793
Anse de Koûali	7,773
Oued Nador	8,027

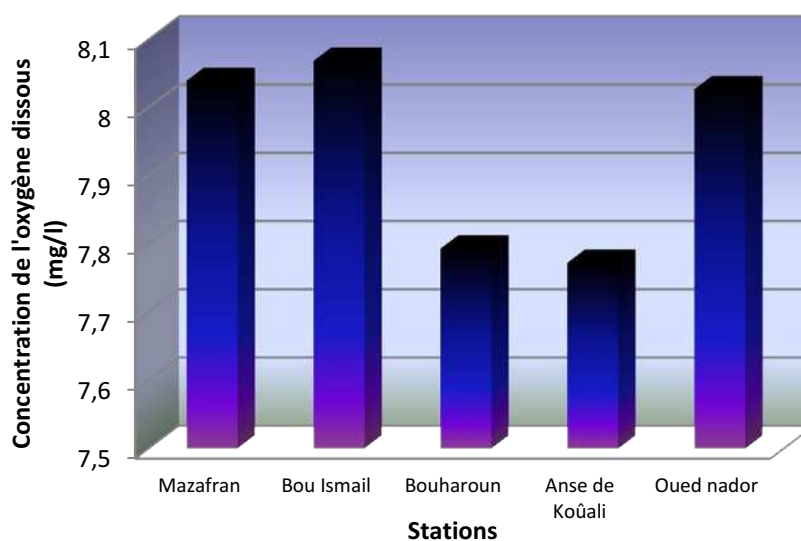


Figure IV.4 Concentrations de l'oxygène dissous enregistrées dans les stations étudiées WINKLER

IV.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le biote

Les espèces du rouget de vase récoltées avaient un poids éviscéré qui varie entre 18 et 58g, avec la dominance des espèces mâles dans les échantillons.

Le tableau IV.3 représente les mesures effectuées sur le rouget prélevé.

Tableau IV.3 Mesures effectuées sur les espèces du rouget récoltées

Échantillon	Longueur Totale	P _{éviscéré}	Sexe	Échantillon	Longueur Totale	P _{éviscéré}	Sexe
E1	18	53,8	F	E4	13,5	19,3	M
	16	29,8	M		15,5	29,6	M
	14,5	25,2	F		14	22,6	M
	13,3	18,9	M		16,3	34,4	M
	14,4	24	M		15,4	31,2	F
	15,9	32,4	F		15,5	32,7	F

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

E2	14	24,7	M	E5	14,3	26,4	M
	14,8	27,9	F		14,3	28,37	M
	13,5	22	M		16,3	46,56	M
	13,3	19,7	M		16	43,13	M
	13,9	22,3	IND		13	27,19	M
	17	41,4	M		15,9	36,97	F
E3	14,7	23,8	M	E6	17,3	48,1	M
	15	26,9	F		15,9	32,5	M
	13	19,2	M		14,5	25,8	M
	14,1	21,6	M		13,5	21	IND
	13,7	20,1	M		15,3	34,6	M
	13,8	21,7	M		12,8	58,8	M

F : femelle

M : mâle

IND : non identifié (indéfinit)

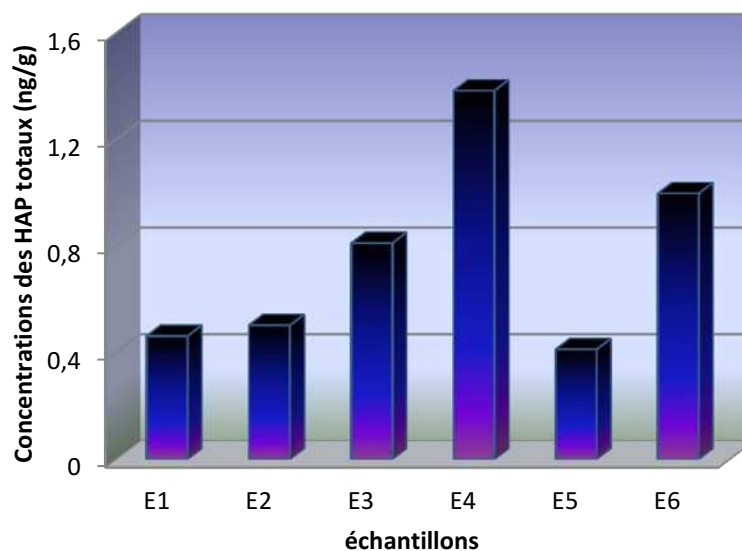


Figure IV.5 HAP totaux mesurés dans les différents échantillons avec E: échantillon

Les concentrations des HAP totaux dans les différents échantillons montrent des fluctuations importantes avec des teneurs qui varient entre 0,413ng/g et 1,383ng/g et une moyenne de 0,762ng/g. Cette différence est dû au fait qu'ils n'ont pas été prélevés au même moment et qui n'ont pas fréquenté les mêmes lieux, vu que c'est une espèce qui se déplace.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une récolte manuelle aurait dû être faite pour mieux évaluer la pollution par les HAP qui contamine les espèces.

La norme adaptée en Algérien d'après le Journal Officiel est égale à $2\mu\text{g}/\text{kg}$, soit $2\text{ng}/\text{g}$, ce qui explique que les résultats obtenus montrent que les concentrations sont faibles par rapport au seuil, avec un maximum de concentration égale à $1,383\text{ng}/\text{g}$, soit $1,383\mu\text{g}/\text{kg}$ (**MINISTÈRE DE LA PÊCHE ET DES RESSOURCES HALIÉUTIQUES, 2011**).

La concentration élevée dans l'échantillon 4 peut être probablement dû à ce que les poissons de cet échantillon ont fréquentés des zones très polluées, où il y avait des hydrocarbures soit dans la masse d'eau ou dans le fond marin et qui ont contaminé les espèces par pénétration dans l'organisme aquatique.

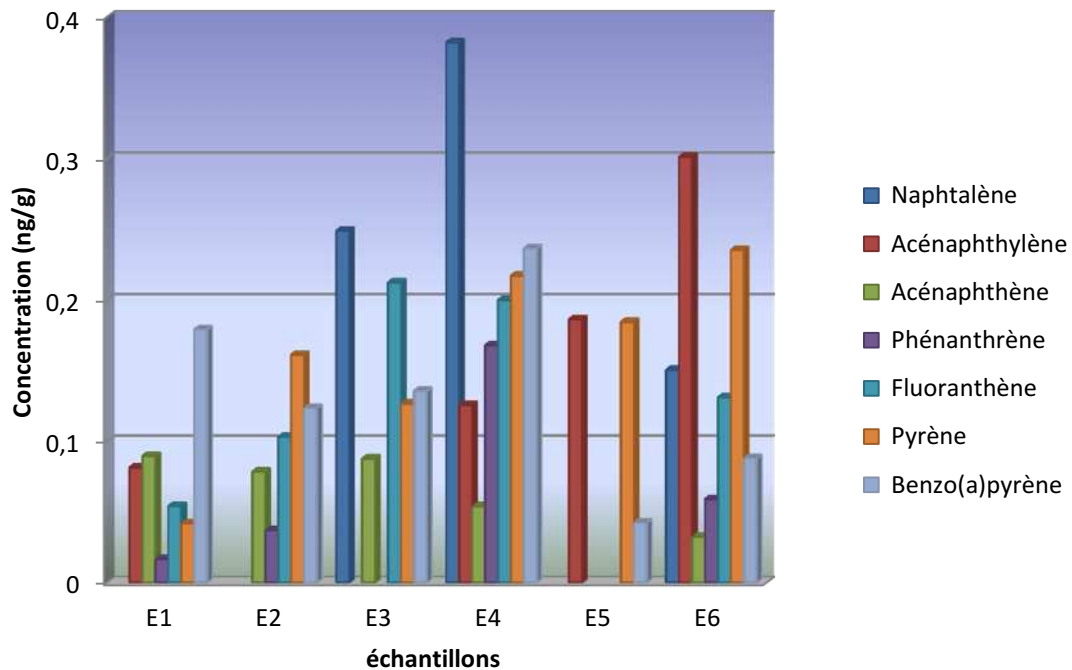


Figure IV.6 Analytes mesurés dans les différents échantillons avec E: échantillon

La figure IV.6 révèle que les analytes dominants dans la totalité des échantillons sont ceux à 4 ou 5 cycles, c'est-à-dire ceux à fort poids moléculaire.

Des ratios ont été calculés pour avoir des informations sur l'origine de la contamination (pyrolytique ou pétrogénique).

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

- D'après **YUKNER, 2002**, le ratio : $\frac{\text{Fluoranthène}}{\text{Pyrène} + \text{Fluoranthène}}$ peut être :
- = 0,3 à 0,44: explique la contamination par des émissions d'essence et de diesel (origine pétrogénique);
 - = 0,55 à 0,57: indique la contamination par combustion du charbon et du bois (origine pyrolytique).
- D'après **Ravindra et al., 2008**, le ratio $\frac{\text{Pyrène}}{\text{Benzo(a)pyrène}}$ est :
- ≈ 10 pour les émissions de diesel (origine pétrogénique);
 - ≈ 1 pour les émissions d'essence (origine pétrogénique);
 - $\approx 0,7$ pour la combustion du bois (origine pyrolytique).

Tableau IV.4 Valeurs des ratios et l'origine des HAP

échantillons	FLT/ (FLT + PYR)	PYR / B(a)PYR	Origine
E1	0.56	0.23	Pyrolytique
E2	0.39	1.30	Pétrogénique
E3	0.63	0.93	Pétrogénique
E4	0.48	0.92	Pétrogénique
E5	0.00	4.34	-
E6	0.36	2.67	Pétrogénique

L'échantillon 1 contient 6 analytes sur 7, avec l'absence du naphthalène, un taux élevé du benzo(a)pyrène (une concentration de 0,179ng/g) et une présence d'acénaphthylène, acénaphthène, phénanthrène, fluoranthène et pyrène, avec des concentrations de 0,081, 0,09, 0,017, 0,054 et 0,042 ng/g respectivement.

Le benzo(a) pyrène est le plus toxique, (FET=1) (revoir la partie de toxicité dans chapitre I). Il résulte d'une origine pyrolytique (**BOEHM, et al., 1986**), comme il peut également être synthétisé par les bactéries et les algues (biosynthétique) (**PICHARD, 2006**). Grâce à sa

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

mobilité et sa volatilité faibles, ainsi que sa dégradation, le benzo(a)pyrène s'adsorbe dans la surface du sédiment et peut contaminer les espèces qui fréquentent le fond et va être rapidement distribué dans leurs organes internes en raison de sa liposolubilité forte, sans oublier la formation d'adduits avec l'ADN (**PICHARD, 2006**). Cet analyte, une fois pénétré dans l'organisme aquatique, il peut être éliminé par les fèces ou par voie urinaire (**PICHARD, 2006**). L'apport quotidien moyen en ce composé est estimé entre 50 et 290 ng/jour pour l'alimentation des consommateurs (**BASTIEN VENTURA, et al., 2005**).

Le 2^{ème} échantillon a moins d'analyte que le 1^{er}, avec l'absence du naphthalène et d'acénaphthylène et une présence d'acénaphthène, phénanthrène, fluoranthène et pyrène.

La concentration la plus élevée est celle du pyrène avec une valeur de 0,161 ng/g. Ce composé a la particularité de se former à n'importe quelle condition (**BAGHDADI, 2012**). Il est classé non carcinogène envers les animaux, présente des effets toxiques pour les reins et le foie (**BAGHDADI, 2012**) et c'est un composé tumorigène et mutagène (**CRONE, 2001**).

Les échantillons 3 et 4 représentent un taux élevé en naphthalène (0,249 ng/g et 0,382 ng/g respectivement), une absence du benzo(a)pyrène dans les deux cas et une absence d'acénaphthylène et phénanthrène dans l'échantillon 3 seulement.

Le naphthalène est utilisé pour la fabrication des teintures, produits pharmaceutiques, désinfectants...etc (**BRIGNON, 2006**). Il est considéré comme toxique, à effets mutagènes et tumorigènes sur les espèces aquatiques (**CRONE, 2001**).

Pour ces HAP, il existe moins d'étude concernant leur effet sur l'homme, surtout lorsqu'ils pénètrent dans l'organisme par voie orale, contrairement à la contamination par inhalation ou voie respiratoire (**BAGHDADI, 2012**)

IV.3 Analyses dans sédiment

IV.3.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sédiment

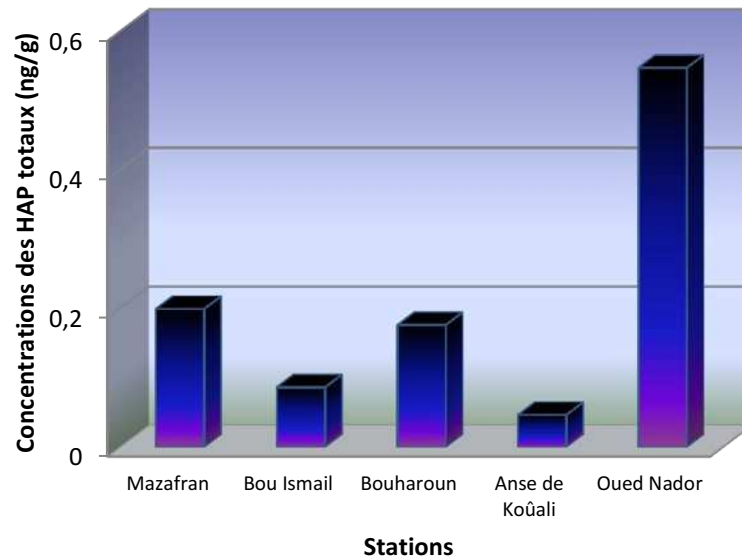


Figure IV.7 HAP totaux mesurés dans les différentes stations

Ce qui est clair est que les stations connues comme polluées présentent effectivement des taux élevés d'HAP totaux (station de Mazafran et Oued Nador avec des concentrations de 0,2ng/g et 0,547 ng /g respectivement), contrairement à la station d'Anse de Kouali, que c'est toujours confirmé qui est la moins polluée, en raison des faibles rejets qui se déversent dans la zone.

L'explication du fait que le taux des HAP totaux dans les stations des Oueds est élevé, c'est parce que ces deux zones reçoivent beaucoup de rejets issus des industries, déversement de fuel et diesel, rejets urbains...etc. sans traitement.

En ce qui concerne la concentration élevée de la station de Bouharoun plus que la station de Bou Ismail, c'est l'explication que la 1^{ère} station subit plus de pollution dû au trafic maritime et rejets déversés vers le port, riches en hydrocarbures et dérivés de pétrole que ceux de Bou Ismail, qui se caractérisent par des rejets domestiques et industriels.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

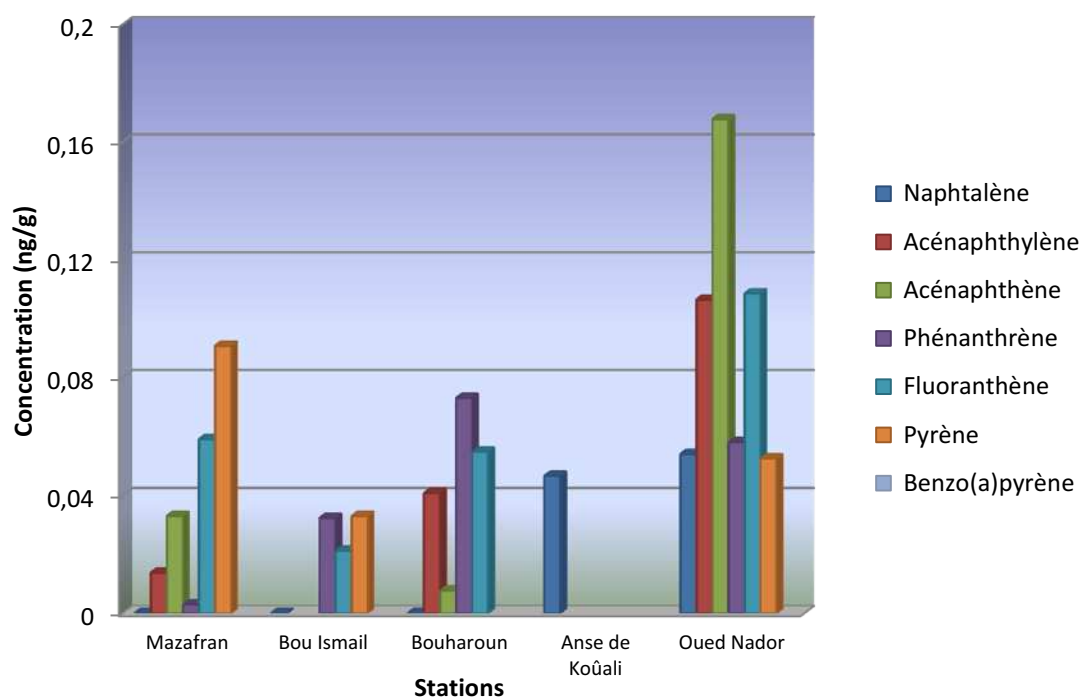


Figure IV.8 Analytes mesurés dans les différentes stations

Tableau IV.5 Valeurs du ratio de YUNKER et l'origine des HAP

Stations	FLT/(FLT + PYR)	Origine
Mazafran	0.39	Pétrogénique
Bou Ismail	0.39	Pétrogénique
Bouharoun	1.00	-
Anse de Koûali	0	-
Oued Nador	0.67	-

L'origine des HAP dans la station de Mazafran ainsi que celle de Bou Ismail est pétrogénique, issus des émissions de diesel et d'essence, d'après le calcul du ratio $\frac{\text{Fluoranthène}}{\text{Pyrène} + \text{Fluoranthène}}$.

Les résultats montrent clairement des concentrations élevées de tous les analytes au niveau des stations 1 et 5. Ceci est expliqué par la variété des rejets drainés par les Oued à proximité de ces stations, contre un seul analyte présent dans la station d'Anse de Koûali, ce qui est évident puisque c'est une zone classée comme site préservé, où il y a un minimum de rejets et

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

de pollutions. La seule explication de la présence du naphthalène (0,0465 ng/g) dans le site est son origine pétrogénique qui peut être naturelle, ou issue d'un déversement antérieur de pétrole (BOEHM, et al., 1986).

En ce qui concerne les deux sites 2 et 3, ils présentent un taux et une variété d'analytes plus ou moins élevé en raison des rejets d'eaux usées, de produits chimiques issus des industries et des pollutions engendrées par les embarcations de pêches.

La valeur élevée du phénanthrène dans la station de Bouharoun (0,073ng/g) par rapport aux autres analytes s'explique par le fait que ce composé fait partie des POP et qui est peu mobile dans le sédiment et s'adsorbe sur la matière organique et grasse. Il provient des combustions incomplètes de certains composés organiques, des rejets d'essence et diesel ...etc. (BAGHDADI, 2012)

IV.3.2 Matière organique

Les résultats obtenus par la méthode de la perte au feu se résument dans l'Annexe 13.

La présence importante de matière organique dans le sédiment marin de la station d'Oued Nador (égale à 1,936%) et Mazafran s'explique par la proximité de la zone de prélèvement de l'Oued, qui s'enrichie par la matière organique issus des apports telluriques, industriels et tous rejets provoquants l'accumulation de la matière organique dans le sédiment.

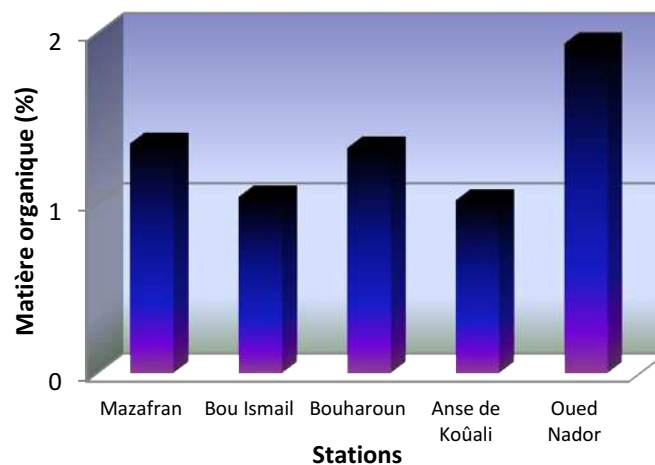


Figure IV.9 Variation du pourcentage de la matière organique dans les différentes stations

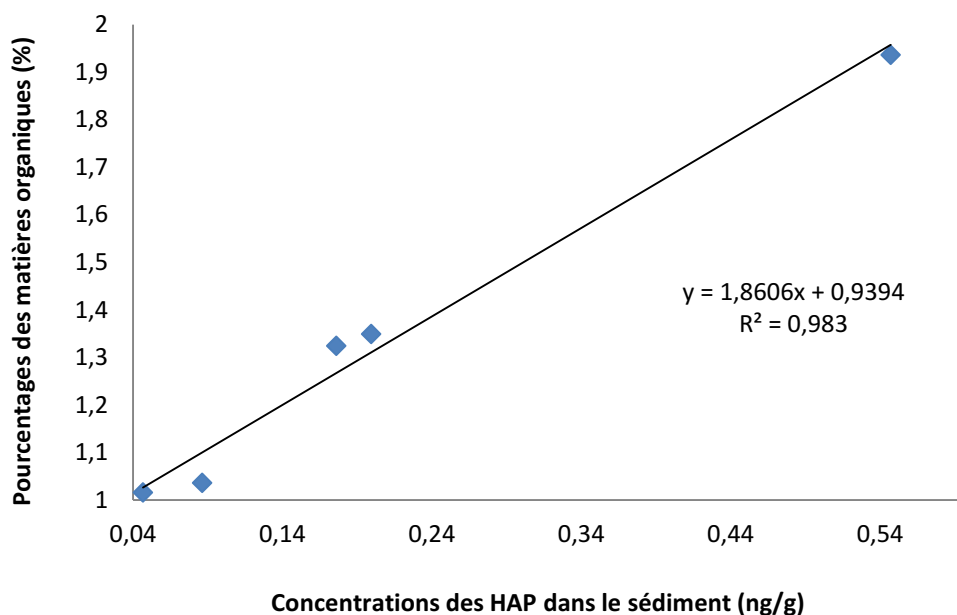


Figure IV.10 Courbe de corrélation entre matière organique et HAP totaux dans sédiment

Le graphe de corrélation entre les concentrations des HAP totaux dans le sédiment et la matière organique montre que l'un est dépendant de l'autre avec une forte corrélation, ainsi qu'un coefficient de détermination presque égal à 1. Cela explique que les HAP s'adsorbent plus sur la matière organique déposée sur le fond.

Les stations qui comportent un taux élevé en HAP et matière organique sont bien évidant les stations à proximité des Oueds (Mazafran et Nador).

IV.3.3 Analyse granulométrique

Avec les poids des refus obtenus, des indices de granulométrie (taille moyenne, pouvoir de rétention, indice de vulnérabilité...etc) ainsi que des courbes ont été réalisés.

Tableau IV.6 Valeurs des moyennes et écart-types calculés pour l'obtention des pouvoirs de rétention

	Mazafran	Bou Ismail	Bouharoun	Anse de Koûali	Oued Nador
Moyenne	0,11	0,33	0,13	0,31	0,13
Écart type	0,03	0,15	0,03	0,21	0,04

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.7 Indices granulométriques

	Mazafran	Bou Ismail	Bouharoun	Anse de Kouali	Oued Nador
Moyenne (mm)	0,11	0,33	0,13	0,31	0,13
	Sable très fin	Sable moyen	Sable fin	Sable moyen	Sable très fin
S₀	0,8	0,6	0,9	0,7	0,8
	Sédiment bien classé				
∑ HAP (ng/g)	0,2	0,09	0,18	0,05	0,55
MO (%)	1,35	1,04	1,32	1,02	1,94
FH	0,03	0,57	-0,01	0,76	0,08
	Courant régulier Hydrodynam- isme faible	Courant fort	Courant et hydrodynam- isme faibles	Courant fort	Hydrodynam- isme faible
PR %	34,743	16,42	29,4	18,079	29,702
	Fort	Faible	Fort	Faible	Fort
Indice de vulnérabilité	8,042	1,493	7,882	1,542	7,891
	Plus vulnérable	Moins vulnérable	Vulnérabilité forte	Moins vulnérable	Vulnérabilité élevée

D'après les résultats obtenus, on constate que :

- La station de Mazafran ainsi que celle d'Oued Nador: sont caractérisées par une granulométrie très fine et un hydrodynamisme faible, ce qui permet une rétention forte des hydrocarbures et une vulnérabilité élevée des zones.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

- La 2^{ème} et la 4^{ème} station se caractérisent par la présence dominante du sable moyen avec un courant fort, qui ne permet pas une bonne rétention des hydrocarbures, ce qui rend la zone moins vulnérable à la pollution.
- Et en dernier, la station de Bouharoun se distingue par une granulométrie fine et un courant faible, permet de mieux retenir les hydrocarbures, ce qui rend la station vulnérable.

On constate que la concentration des HAP est élevée dans les stations qui se caractérisent par du sable à granulométrie fine voir très fine, mais aussi, plusieurs facteurs rentrent en jeu pour la distribution des HAP dans le sédiment comme le facteur hydrodynamique qui permet leur dispersion dans la colonne d'eau, la proximité des rejets...etc.

Les valeurs élevées du pouvoir de rétention sont liées à la nature du sédiment qui favorise l'accumulation des hydrocarbures dans la granulométrie fine. Ainsi, il augmente avec l'augmentation des taux de la matière organique (**BERNE, 1982**).

Et en dernier, l'indice de vulnérabilité morpho-sédimentaire calculé des différentes stations montre que les zones à faible granulométrie et taux de matière organique élevé sont susceptibles d'être plus vulnérables que les autres stations.

✓ *Pourcentage de la fraction fine*

Les teneurs en pélites dans toutes les stations sont faibles, ce qui veut dire que ses dernières sont classées comme zones à sédiments peu vaseux. Cela est dû à l'action des vagues et houles, ainsi que la perturbation qui permettent le transport de ces fractions fines vers le large.

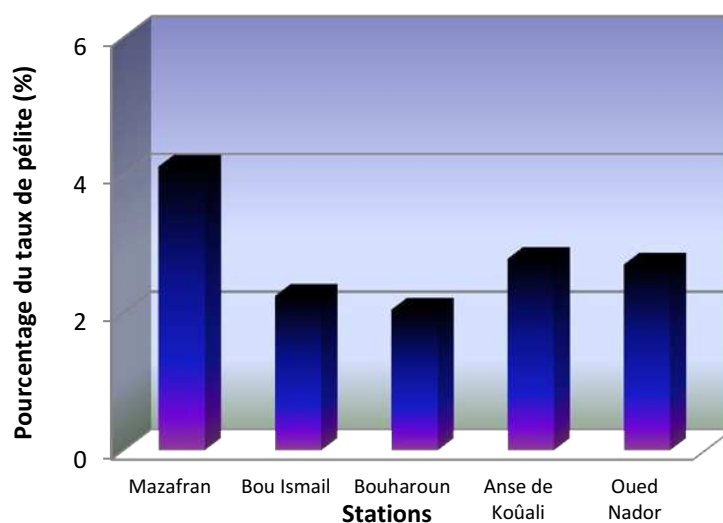
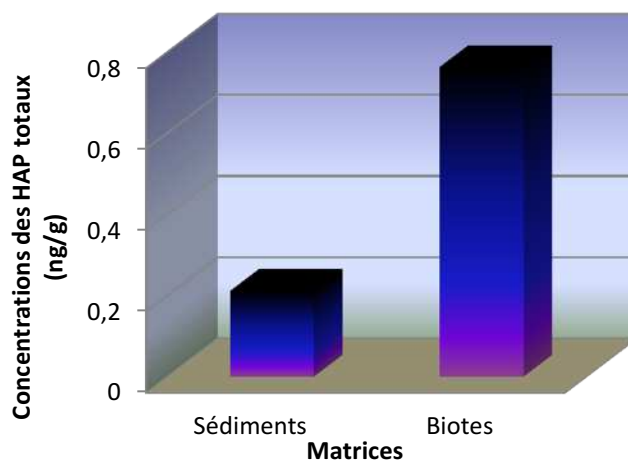


Figure IV.11 Pourcentages du taux des pélites dans les différentes stations

IV.3.4 Relation entre la concentration des deux matrices

	Valeurs dans le sédiment (ng/g)		Valeurs dans le biote (ng/g)
Moyenne	0,211	Moyenne	0,762
Écart-type	0,198	Écart-type	0,38



D'après les résultats obtenus sur les concentrations des HAP dans le biote et le sédiment, on remarque que les concentrations dans le biote sont plus élevées que celles du sédiment. Cela est dû au phénomène de bioaccumulation des hydrocarbures dans l'espèce, c'est-à-dire que les HAP s'accumule dans l'organisme et se transfère d'un maillon à l'autre d'une chaîne alimentaire.

CONCLUSION

CONCLUSION

Depuis quelques années, les suivis environnementaux se sont avérés nécessaires pour progresser dans la compréhension des origines et des conséquences de la présence des polluants chimiques dans l'environnement. La préoccupation actuelle est due au fait que de plus en plus de molécules sont synthétisées à des fins industrielles, agricoles, domestiques ou thérapeutiques et que l'on ignore pour beaucoup d'entre elles les effets à moyen et long termes sur la flore et la faune. C'est pourquoi une liste de substances prioritaires qui constituent un risque important pour le milieu aquatique a été identifiée pour pouvoir instaurer des mesures de contrôle convenables.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont les composés les plus recherchés dans l'environnement marin, à cause de leur persistance dans le milieu et leur toxicité.

Les HAP contaminent tous les compartiments (eau, sédiment et biote). Pour cela, l'objectif de l'étude est la recherche des HAP dans le rouget et le sédiment.

Les résultats obtenus des différentes analyses pratiquées ont montré que :

- Les paramètres physico-chimiques présentent une homogénéité sur la totalité des stations, à l'exception de celle où les rejets sont intenses et qui ont déstabilisé les valeurs normales ;
- Les concentrations des HAP analysées par GC/MS dans le biote varient entre 0,413ng/g et 1,383ng/g, avec la dominance des analytes à 4 et 5 cycles benzéniques, qui sont d'origine pétrogénique en général ;
- Les concentrations des HAP analysées par GC/MS dans le sédiment varient entre 0,047ng/g et 0,547ng/g ;
- Une corrélation élevée entre le pourcentage de la matière organique et le taux des HAP dans le sédiment est remarqué dans toutes les stations ;
- L'analyse granulométrique des sédiments des différentes stations a montré que cette baie se caractérise par du sable bien classé, que chacune des stations a des caractéristiques différentes par rapport aux autres (dominance du sable grossier ou fin, type d'hydrodynamisme, taux des pélites...etc) ;
- Les concentrations des HAP dans le rouget de vase sont plus élevées que celles du sédiment. C'est probablement dû à la double contamination du rouget par la pollution dans l'eau et dans le sédiment.

CONCLUSION

La mesure de la concentration des contaminants chez les organismes marins, en tant qu'outil d'évaluation de la contamination des milieux aquatiques, est très largement utilisée dans les pays développés. En Algérie, l'étude de cette contamination surtout les poissons par les HAP et leurs effets restent moins traités et abordés.

Il est recommandé d'élargir cette base de données et de l'enrichir par d'autres études complémentaires concernant la distribution verticale de ces HAP le long de la colonne d'eau, ainsi que de faire le suivi de leur répartition dans l'eau, le biote et le sédiment dans les différentes saisons de l'année afin de mieux comprendre leur biodégradabilité dans l'environnement marin.

BIBLIOGRAPHIE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABDERRAHMANI, K (2011). *Les hydrocarbures polyaromatiques dans la baie de Bou Ismail/ Surveillance et évolution en fonction de la profondeur.* Magister. Science de la mer. Alger : ENSSMAL, 99 p.

AL SID CHIKH, S (2008). *Baie de Bou Ismail et baie d'El Djamila : Paramètres océanographiques, gestion littorale et imagerie bathymétrique.* Mémoire d'ingénieur. Aménagement du littoral. Alger : ENSSMAL, 98 p.

ALEBIC-JURETIC, A (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from the Rijeka Bay area Northern Adriatic Croatia, 1998-2006. *Marine Pollution Bulletin.* Vol. 62, n°4, pp. 863–869.

ALVAREZ, G (2008). *Propriétés interfaciales des composés amphiphiles d'un brut lourd. Influence sur le comportement des émulsions.* Thèse de doctorat. Paris : École doctorale de Physique de la Région Parisienne.

AMINOT, A ; CHAUSSEPIED, M (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin.* Paris : Centre National Pour l'Exploitation Des Océans. 395 p.

AMINOT, A ; KEROUEL, R (2004). *Hydrologie des écosystèmes marins : Paramètres et analyses.* France: IFREMER. 336 p.

AMAROUCHE, N ; DEBICHE, S (1991). *Exploitation de la pollution par les HAP des sédiments des côtes Ouest d'Algérie : Identification et caractérisation des polluants par analyse spectrale.* Mémoire d'ingénieur. Pollution. Alger : ISMAL, 126 p.

AROUYA, K (2011). *Pollution des Eaux : impact des eaux usées sur la qualité des eaux de surface.* Berlin : Éditions Universitaires Européennes. 116 p.

ARSLAN, M ; İŞMEN, A (2014). Age, growth, reproduction and feeding of *Mullus barbatus* in Saros Bay (North Aegean Sea). *Black Sea/Mediterranean Environment.* Vol. 20, n°3, pp. 184-199.

AUBY, I et al., (2013). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les huîtres du Bassin d'Arcachon : Comparaison avec les teneurs mesurées dans les autres masses d'eau du bassin Adour Garonne. Document non publié. France : IFREMER.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BAGHDADI, D (2012). *Pollution de l'environnement marin et santé humaine : Mesure, évaluation et impact des contaminants chimiques et biologiques dans les produits de la pêche au niveau du littoral marocain.* Thèse de Doctorat. Biosciences de l'environnement et Santé. Tanger : Université Abdelmalek Essaadi, 62 p.

BASTIEN VENTURA, C et al., (2005). *Marées Noires et Environnement.* Paris : Institut Océanographique, 407 p.

BERKANI, A (2011). *Contribution à l'étude de la croissance du *Pagellus acarne* (Risso, 1826) dans la baie de Bou Ismail.* DEUA. Halieutique. Alger : ENSSMAL, 44 p.

BERNE, S (1982). Vulnérabilité morpho-sédimentaire du littoral aux pollutions par hydrocarbures. Rapport d'activité : Document non publié. France : Centre Océanologique de Bretagne.

BLUMER, M ; SASS, J (1972). Oil pollution: persistence and degradation of spilled fuel oil. *Science.* Vol. 176, n°4039, pp. 1120-1122.

BOCARD, C (2006). *Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures.* Paris: TECHNIP, 295 p.

BOEHM, D ; REQUEJO, A J (1986). Overview of the Recent Sediment Hydrocarbon Geochemistry of Atlantic and Gulf Coast Outer Continental Shelf Environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* Vol. 23, n°1, pp. 29-58.

BOUGHRIRA, A (2012). *Modélisation spatiotemporelle des paramètres de la pollution organique dans la baie de Bou Ismail.* Magister. *Gestion et Surveillance de l'Environnement Marin et Littoral.* Alger : ENSSMAL, 116 p.

BOUR, O (2005). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Guide méthodologique : Rapport d'étude. Document non publié. France: INERIS.

BRIGNON, J (2006). Naphtalène : Rapport d'activité. Document non publié. France : INERIS.

CEDRE (a) (1996). Guide sur les propriétés des produits raffinés : Rapport d'activité. Document non publié. Plouzané : CEDRE.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CEDRE (b) (2006). Mieux comprendre les marées noires : Rapport d'activité. Document non publié. Brest : CEDRE.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC (2015). Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale : Rapport d'activité. Document non publié. QUEBEC: Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques.

CHAMLEY, H ; DECONINCK, J (2011). *Bases de sédimentologie*. 3^{ème} édition. Belgique : DUNOD. 213 p.

CHOUCHAN, S (2014). *Pollution des eaux et les sédiments marins de la baie de Zemmouri par les hydrocarbures*. Master. Environnement Marin. Alger : ENSSMAL, 49 p.

CRONE, M (2001). *Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV*. Thèse De Doctorat. Sciences Et Techniques Du Déchet. Lyon : École Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, 166 p.

DE VILLERS, J et al., (2005). Qualité Physico- Chimique Et Chimique Des Eaux De Surface: Cadre Général. Document non publié. Bruxelles : Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de l'Environnement.

FACCENDINI, J P (1995). *Caractérisation D'une Pollution De Sols Granulaires Par Des Hydrocarbures Issus De La Pyrolyse De La Houille*. Thèse de doctorat. Géologie de l'ingénieur. FRANCE : Ecole Nationale Des Ponts Et Chaussées, 139 p.

FAKSNES, L et al., (2008). Composition of the water accommodated fractions as a function of exposure times and temperatures. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 56, n°10, pp. 1746-1754.

FATTAL, P (2008). *Pollution des côtes par les hydrocarbures*. FRANCE : Presse universitaire de RENNES, 395 p.

FFESSM (2006). *Rouget de vase Mullus barbatus* [En ligne]. France : DORIS. [Consulté le 16 06 2017]. Disponible sur le web : <<http://doris.ffessm.fr/Especes/Mullus-barbatus-Rouget-de-vase-579>>.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- FINGAS , M (2012).** *The Basics of Oil Spill Cleanup*. États-Unis : CRC Press. pp. 272-283.
- FOUCAULT, A ; RAOULT, J F (1980).** *Dictionnaire de géologie*. Paris : Masson. 335 p.
- HARID, R (2014).** *Évolution des paramètres hydrologiques et biogéochimiques dans la baie de Bou Ismail*. Master-LMD. Environnement. Alger : ENSSMAL, 51 p.
- KHENE, Z (1990).** *Contribution à l'étude des peuplements macro-benthiques de la Baie d'Alger*. TS en biologie des pêche. Ecologie. Alger : ISMAL, 50 p.
- KIM, C J, et al., (2014).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in starfish body and bottom sediments in Mohang Harbor (Taeon), South Korea. *Environ Monit Assess*. Vol. 186, n° 7, pp. 4343–4356.
- KRAUSZ, P et al., (2008).** *Mini manuel de chimie organique*. Paris : Dunod. 249 p.
- LACAZE, J (a) (1980).** *La pollution pétrolière en milieu marin: de la toxicologie à l'écologie*. Luisant : MASSON. 117 p.
- LACAZE, J (b) (1996).** *La pollution des mers*. Évreux : DOMINOS. 127 p.
- LAW, RJ ; Biscaya, JL (1994).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 29, no 4-5, pp. 235-241.
- LE GENTIL, E (2009).** *Pollution par les hydrocarbures en Manche et golfe de Gascogne. Risques et prévention entre 1960 et 2004*. Thèse de doctorat. Géographie. Brest : Université de Bretagne occidentale, 308 p.
- LEFEBVRE, G (1978).** *Chimie des hydrocarbures*. Paris: Technip. 284 p.
- LIFE (2002).** *Méthodes de gestion et de réutilisation des sédiments pollués*. Projet européen LIFE réalisé par In Vivo, l'Agence de l'eau Artois Picardie, le Pôle de Compétence des sites et sols pollués. Source : Agence de l'eau Artois Picardie.
- MAZEAS, O (2004).** *Évaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (hap) dans le milieu marin par le dosage des métabolites d'HAP*. Thèse de doctorat. Biogéochimie de l'environnement. France : L'universite Bordeaux I, 455 p.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

MINISTERE DE LA PECHE ET DES RESSOURCES HALIEUTIQUES (2011). Journal Officiel De La Republique Algerienne N° 25. Annexe 1.

MOUKHCHAN, F et al., (2015). Caractérisation physico-chimique des sédiments marins du littoral de Tanger et perspectives de valorisation. Tanger : Laboratoire de Génie Chimique et Valorisation des Ressources, Faculté des Sciences et Techniques. 6 p.

MUIJIS, B ; JONKER, M (2009). Evaluation of clean-up agents for total petroleum hydrocarbon analysis in biota and sediments. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1216, n° 27, pp. 5182-5189.

MUNSCHY, C et al., (2005). *Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins.* Plouzané: IFREMER. 43 p.

ÖZBILGIN, H, et al., (2004). Population parameters of *Mullus barbatus* in İzmir Bay (Aegean Sea), using length frequency analysis. *Journal of Applied Ichthyology*. 2004, Vol. 20, n°3, pp. 231-233.

PICHARD, A (2006). BENZO[a]PYRNE. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Document non publié. France: INERIS.

PICOT, A ; MONTANDON, F (2013). *Ecotoxicochimie.* Paris : Lavoisier, 2013. 668 p.

RAVINDRA, K et al., (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. Vol. 42, n° 13, pp. 2895-2921.

RIVIERE, A (1977). *Méthodes granulométriques.* France : MASSON. 170 p.

RODIER, J (1996). *L'analyse de l'eau.* 8^{ème} édition. Paris : DUNOD. 1383 p.

ROUIDI, S (2014). *Evaluation de la contamination par les hydrocarbures des sédiments superficiels (fluviaux et marins) de la région de Skikda (nord-est algérien).* *Analyse statistiques.* Thèse de doctorat. Biologie Végétale et Environnement. Annaba : Université Badji Mokhtar. 146 p.

ROUSSEL, B T (2002). Contribution à l'étude de la partition des hydrocarbures aromatiques polycycliques entre les phases gazeuses et particulaires. Marseille : Université de Provence. 209 p.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

SEMSARI, S (2016). *Les eaux naturelles: chimie, équilibres fondamentaux, pollutions.* Paris: ellipses. 162 p.

SOLTANI, M (2004). *Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone.* Thèse de doctorat. Chimie analytique. PARIS : Université Pierre et Marie Curie 281 p.

SUQUET, M ; PERSON-LE RUYET, J (2001). *Les rougets barbets (Mullus barbatus, Mullus surmuletus).* Paris: IFREMER. 47 p.

TOGULGA, M (1979). Research on the biology and population dynamics of *Mullus barbatus* L. From the İzmir Bay: Rapport et procès-verbaux des réunions de la Commission internationale pour l'exploitation scientifique de la mer Méditerranée. Document non publié. p. 25-26.

UNEP/ISO/IAEA (1992). Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference method for marine pollution studies. Document non publié. Kenya: United Nations Environment Programme.

VIGNET, C (2014). *Altération de la physiologie des poissons exposés à des HAP.* Thèse de doctorat. Physiologie, Biologie Des Organismes, Populations, Interactions. France: Université de La Rochelle. 374 p.

WEYDERT, P (1971). Sédimentologie et hydrodynamique d'une coupe de la partie médiane du grand récif de Tuléar (SW Madagascar). *Thethys supplément.* Vol.1, pp. 237-280.

YUNKER, M B et al., (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry.* Vol. 33, n° 4, pp. 489-515.

ZERROUKI, M (2014). Etude de l'acidification et de l'oxygénation sur la côte Algéroise été 2014. Magister. Aménagement du littoral. Alger : ENSSMAL, 2014. p. 96.

ZHOU, YM et al., (2004). Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. *Journal of Environmental Sciences.* Vol. 16, n°3, pp. 408-413.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 Nomenclature, Nombre des cycles benzéniques et classification des 16 HAP prioritaires (BOUR, 2005)

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique	Abréviation
Naphtalène	2	C ₁₀ H ₈	NAP
Acénaphthylène	3	C ₁₂ H ₈	ACY
Acénaphtène		C ₁₂ H ₁₀	ACE
Fluorène	3	C ₁₃ H ₁₀	FLU
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀	ANT
Phénanthrène	4	C ₁₄ H ₁₀	PHE
Fluoranthène		C ₁₆ H ₁₀	FLT
Pyrène	4	C ₁₆ H ₁₀	PYR
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂	BaANT
Chrysène	5	C ₁₈ H ₁₂	CHY
Benzo(a)pyrène		C ₂₀ H ₁₂	BaPYR
Benzo(b)fluoranthène	5	C ₂₀ H ₁₂	BbFLT
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄	dBahANT
Benzo(k)fluoranthène	6	C ₂₀ H ₁₂	BkFLT
Benzo(ghi)pérylène		C ₂₀ H ₁₂	BghiPL
Indeno (1, 2, 3-cd) pyrène	6	C ₂₂ H ₁₂	kdPYR

Annexe 2 Quelques propriétés physico-chimiques des pétroles et produits pétroliers (FATTAL, 2006 in Le Gentil, 2009)

	Très légers	légers	intermédiaires	Lourds et très lourds
Densité (g/cm ³)	<0,8	0,8-0,85	0,85-0,95	>0,95
Viscosité moyenne (mPa/s)	0,5-2,0	8	275	1500 à solide
Évaporation (%)	>=75%	20 à 50%		<=10%
Volatilité, dispersion	Forte	variable		Très réduite ou nulle

Persistance dans l'environnement	Faible	Moyenne à forte	Très forte
---	--------	-----------------	------------

Annexe 3 Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires (KIM, *et al.*, 2014)

Nom	Masse molaire moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Solubilité			Points d'ébullition (T°C)	Points de fusion (T°C)
			Log K _{OW} [-]	Log K _{OC} [-]	dans l'eau S* (mg/l) à 25°C		
Naphtalène	128,2	1,162	31	3,37	3,15	218	80,5
Acénaphthylène	152,2	1,194	16,1	4	1,4	265-275	92
Acénaphène	154,2	1,024	3,8	3,92	3,66	279	96,2
Fluorène	166,2	1,203	1,9	4,18	6,2	293-5	116
Phénanthrène	178,2	1,172	1,1	4,57	4,15	340	216
Anthracène	178,2	1,24	0,045	4,54	4,15	340	101
Fluoranthène	202,3	1,236	0,26	5,22	4,58	375	107-110
Pyrène	202,3	1,271	0,132	5,18	4,58	393	156
Benzo(a) anthracène	228,3	1,174	0,011	5,91	5,3	435	162
Chrysène	228,3	1,274	0,0015	5,79	5,3	448	255
Benzo(b) fluoranthène	252,3	-	0,0015	5,8	5,74	-	168
Benzo(k)fluoranthène	252,3	-	0,0008	6	5,74	-	166
Benzo(a) pyrène	252,3	1,282	0,0038	6,04	6,74	475	176,5
Dibenzo(ah)anthracène	278,3	1,252	0,0005	6,74	6,52	-	269-270
Benzo(ghi) pérylène	276,3		0,0003	6,5	6,2	-	277
Indéno (1,2, 3, cd) pyrène	276,3		0,062	7	6,2	536	160

Annexe 4 Données toxicologiques sur quelques HAP (d'après SAX N. I., 1979 in CRONE, 2001)

Nom	Toxique	Mutagène	Tumorigène	Cancérogène
Naphtalène	X	X	X	
Acénaphthylène		X		
Phénanthrène	X	X	X	
Anthracène		X	X	
Fluoranthène	X	X	X	
Pyrène	X	X	X	
Chrysène		X	X	X
Benzo(b) fluoranthène		X	X	X
Benzo(k)fluoranthène		X	X	
Benzo(a) pyrène	X	X	X	X
Dibenzo(ah)anthracène	X		X	X
Benzo(ghi) pérylène			X	
Indéno(1,2, 3,cd) pyrène		X	X	X

Annexe 5 Facteurs d'Équivalence Toxique par rapport à celui du benzo[a]pyrene des 16 HAP les plus étudiés (KIM, et al., 2014)

Nom	FET	Nom	FET
Naphtalène	0,001	Benzo(a) anthracène	0,1
Acénaphthylène	0,001	Chrysène	0,01
Acénaphthène	0,001	Benzo(b) fluoranthène	0,1
Fluorène	0,001	Benzo(k)fluoranthène	0,1
Phénanthrène	0,001	Benzo(a) pyrène	1
Anthracène	0,01	Benzo(ghi) pérylène	0,01
Fluoranthène	0,001	Indéno(1,2, 3,cd) pyrène	0,1
Pyrène	0,001		

Annexe 6 Matériel utilisé pour les analyses

Verreries et matériel	Appareillages	Produits chimiques (solides et liquides)
Ballons à fond plat de 250ml	Balance de précision	Eau distillée
Ampoules à décanter de 500 ml	Étuve	HCl
Burette de 25 ml	Évaporateur rotatif	eau de robinet et détergent
Tubes à essais	Mixeur	Sulfate de sodium anhydre (Na ₂ SO ₄)
Béchers de différents volumes	Soxhlet	Gel de silice (SiO ₂)
Erlens meyers	Chauffe ballon agitateur	Alumine (Al ₂ O ₃)
Barreau magnétique	Lyophilisateur	Laine de verre
Éprouvettes de 50ml et 100ml	GC/MS	Mercure (Hg)
Boiling chips	Dessiccateur	Dichlorométhane (C ₁₂ CH ₂)
Réfrigérants	Vortex	Hexane (C ₆ H ₁₄)
Matras	Hôte	Acétone (C ₃ H ₆ O)
Entonnoirs	Plaque chauffante	Éthanol (C ₂ H ₅ OH)
Tiges en verre	Agitateur magnétique	Hydroxyde de sodium (NaOH)
Pinces et spatules en métal inoxydable	Benne Van Veer	Réactif 1 : solution de Mn (II) (MnCl ₂)
Piluliers en verre	Valise multi-paramétrique	Réactif 2 : solution basique d'iodure (NaOH, NaI)
Creusets en porcelaine	Colonne vibrante	Réactif 3 : Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) à 10 moles/l
Mortier en porcelaine	Tamis à différents diamètres	Thiosulfate de Sodium (Na ₂ S ₂ O ₃)
Cristallisoir	Titreur automatique	Source d'azote pur
Bistouri		
Erlen à col rodé		

Annexe 7 Marques et utilisation des produits chimiques

Produits chimiques	Marques	Utilisation
Eau distillée	-	Conditionnement
HCL	SIGMA-ALDRICH	Conditionnement
eau de robinet et détergent	-	Conditionnement
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	Riedel-Dehaen	Déshydratation
Gel de silice	BIOCHEM	Purification
Alumine	PROLABO	Fractionnement
Laine de verre	BIOCHEM	Purification-fractionnement
Mercure (Hg)	-	Élimination des composés soufrés
Dichlorométhane	HiPerSolv CHROMANORM	Extraction solide-liquide (sédiment), purification et fractionnement
Hexane	SIGMA-ALDRICH	Conditionnement, extraction solide-liquide, purification et fractionnement, extraction liquide-liquide
Acétone	CHEM-LAB	Extraction solide-liquide (biote)
Éthanol	AnalaR NORMAPUR	Saponification
Hydroxyde de sodium (NaOH)	AnalaR NORMAPUR	Saponification

Annexe 8 Conditions météorologiques du 29 Mars 2017

Température	Min : 16°C Max : 20°C
Ciel	Ensoleillé
Pression	102,8 K Pa
Visibilité	Sur 1 km
Vent	N.NE à 11 km/h
Humidité	48%
Hauteur des vagues	0,4 m

Annexe 9 Coordonnées des différentes stations avec les paramètres physico-chimiques mesurés

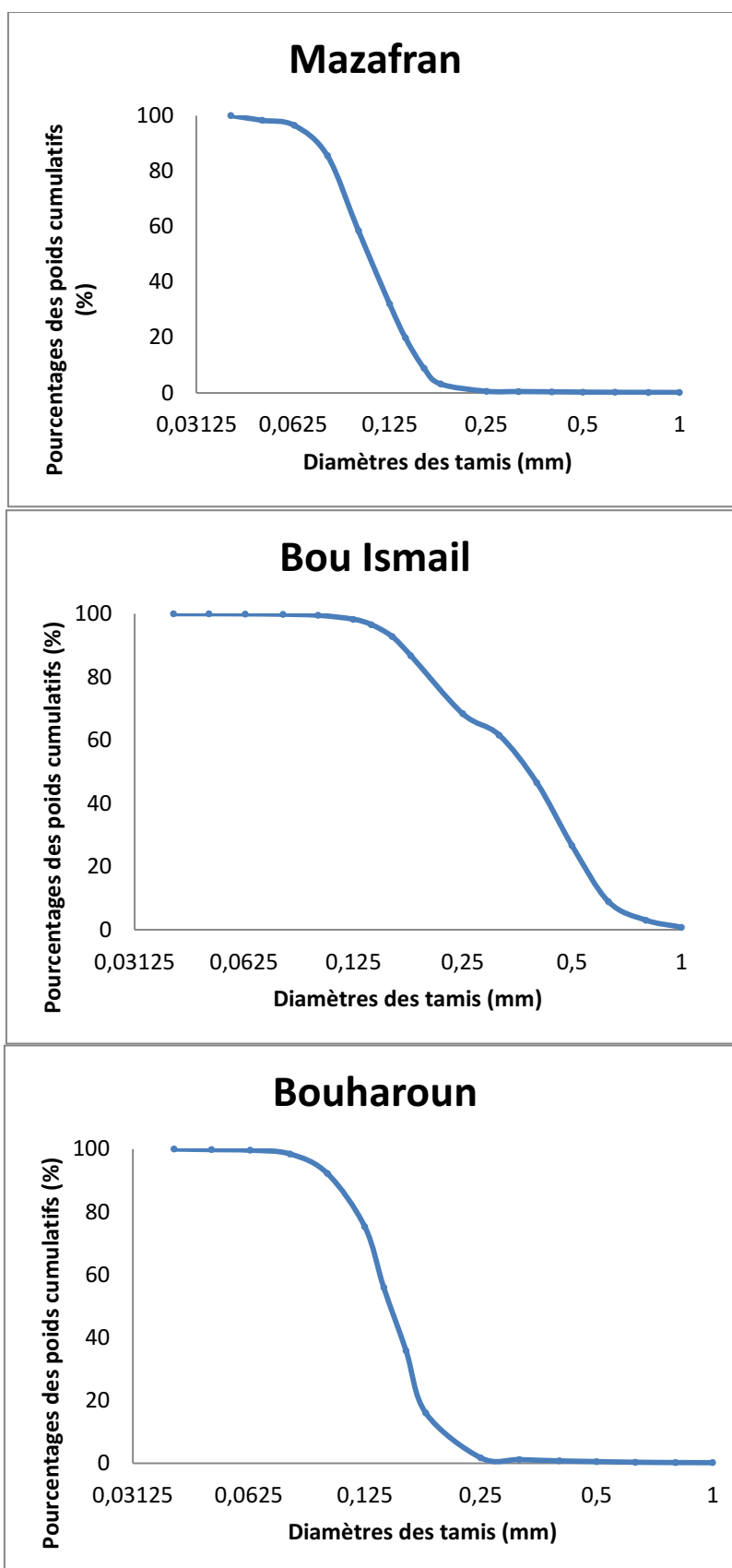
Stations	Date et heure du prélèvement	Latitude	Longitude	Profondeur	Observations
Mazafran	26-mars 14H	36°42'41.00"N	2°48'1.01"E	20m	présence de Polychète et débris de coquilles
Bou ismail	29-mars 12H	36°38'58.98"N	2°41'1.22"E	5,1m	sable à grains homogènes, de couleur claire; présence de Posidonie
Bouharoun	29-mars 12H45	36°38'3.42"N	2°39'9.78"E	21m	Sable fin
Anse de Koûali	29-mars 14H30	36°35'45.92"N	2°29'46.66"E	15m	Sable à grains plus ou moins grossiers ; Présence de fraction de coquilles
Oued Nador	29-mars 15H42	36°36'14.40"N	2°26'1.86"E	17m	Sable fin de couleur foncée ; présence de débris de coquilles

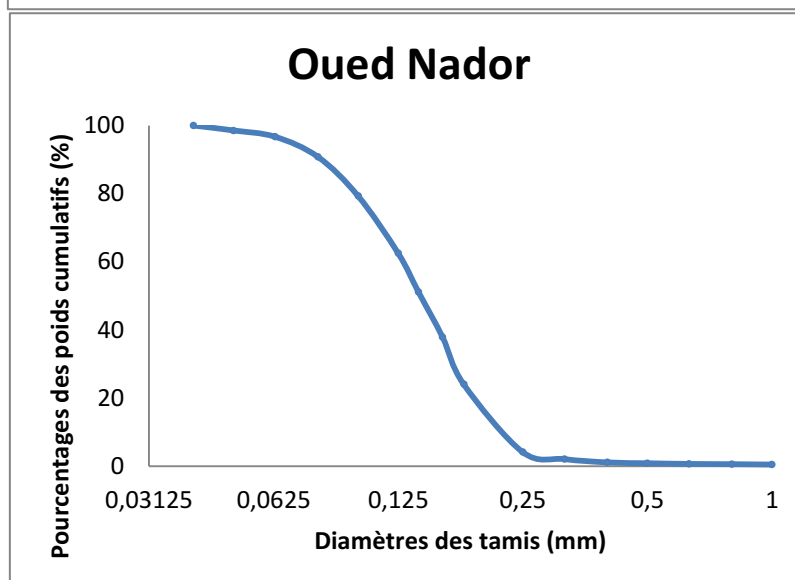
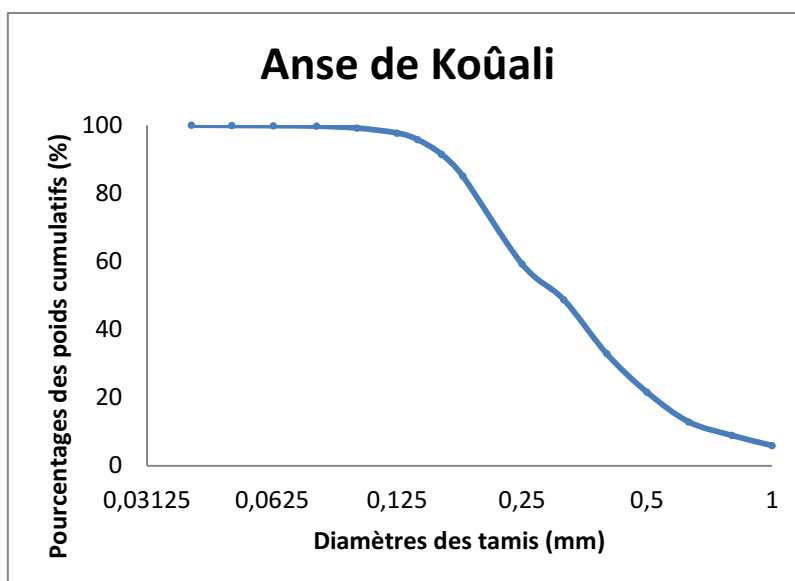
Annexe 10 Résultats de l'analyse granulométrique

Tamis (µm)	Mazafran			Bou Ismail			Bouharoun		
	Poids (g)	poids cumulatif (g)	% cumulatif	Poids (g)	poids cumulatif (g)	% cumulatif	Poids (g)	poids cumulatif (g)	% cumulatif
1	0,100	0,100	0,116	0,550	0,550	0,804	0,130	0,130	0,147
0,8	0,030	0,130	0,151	1,510	2,060	3,010	0,040	0,170	0,193
0,63	0,030	0,160	0,185	4,040	6,100	8,914	0,080	0,250	0,284
0,5	0,060	0,220	0,255	12,170	18,270	26,699	0,190	0,440	0,499
0,4	0,090	0,310	0,359	13,610	31,880	46,588	0,200	0,640	0,726
0,315	0,090	0,400	0,464	10,300	42,180	61,640	0,360	1,000	1,134
0,25	0,090	0,490	0,568	4,620	46,800	68,391	0,500	1,500	1,701
0,18	2,270	2,760	3,199	12,570	59,370	86,760	12,570	14,070	15,960
0,16	4,890	7,650	8,865	4,120	63,490	92,781	17,500	31,570	35,810
0,14	9,460	17,110	19,828	2,600	66,090	96,580	17,730	49,300	55,921
0,125	10,550	27,660	32,055	1,150	67,240	98,261	17,080	66,380	75,295
0,1	22,760	50,420	58,431	0,850	68,090	99,503	14,900	81,280	92,196
0,08	23,400	73,820	85,549	0,220	68,310	99,825	5,490	86,770	98,423
0,063	9,440	83,260	96,489	0,080	68,390	99,942	1,050	87,820	99,614
0,05	1,560	84,820	98,296	0,030	68,420	99,985	0,170	87,990	99,807
0,04	1,470	86,290	100,000	0,010	68,430	100,000	0,170	88,160	100,000
Somme (g)	86,290			68,430			88,160		
Poids Initial (g)	90,000			70,000			90,000		
pourcentage de la fraction fine (%)	4,122			2,243			2,04		

Tamis (µm)	Anse de Kouâli			Oued Nador		
	Poids (g)	poids cumulatif (g)	% cumulatif	Poids (g)	poids cumulatif (g)	% cumulatif
1	3,460	3,460	5,932	0,400	0,400	0,457
0,8	1,740	5,200	8,915	0,090	0,490	0,560
0,63	2,320	7,520	12,892	0,070	0,560	0,639
0,5	5,080	12,600	21,601	0,170	0,730	0,834
0,4	6,570	19,170	32,865	0,220	0,950	1,085
0,315	9,290	28,460	48,791	0,840	1,790	2,044
0,25	6,100	34,560	59,249	1,800	3,590	4,100
0,18	15,040	49,600	85,033	17,460	21,050	24,038
0,16	3,750	53,350	91,462	12,160	33,210	37,924
0,14	2,510	55,860	95,765	11,540	44,750	51,102
0,125	1,130	56,990	97,703	10,000	54,750	62,521
0,1	0,840	57,830	99,143	14,730	69,480	79,342
0,08	0,330	58,160	99,709	10,030	79,510	90,796
0,063	0,080	58,240	99,846	5,180	84,690	96,711
0,05	0,040	58,280	99,914	1,610	86,300	98,550
0,04	0,050	58,330	100,000	1,270	87,570	100,000
Somme	58,330			87,570		
Poids Initial	60,000			90,000		
Pourcentage de la fraction fine (%)	2,87			2,7		

Courbes de granulométrie (pourcentages cumulés des poids des refus en fonction des diamètres des tamis utilisés (en mm))





Annexe 11 Valeurs de la rémanence utilisées pour le calcul de la vulnérabilité (BERNE, 1982)

N/A	ENERGIE	TYPOLOGIE AGREGEE	TYPOLOGIE DETAILLEE	Durée de la pollution
N	Côtes exposées (haute énergie)	Côtes à falaises	Falaises rocheuses	Quelques semaines
N			Falaises meubles	Quelques semaines
N		Platiers rocheux	Platiers rocheux, plateformes d'érosion	Quelques mois
			Champ de blocs	2 à 3 ans
N		Estrans sableux	Sables fins à moyens, dunes	1 à 2 ans
N			Sables grossiers	2 à 3 ans
N			Sables et graviers	3 à 5 ans
N		Estrans sédimentaires hétérogènes	Sables fins à grossiers, éventails deltaïques	3 à 5 ans
N			Sédiments hétérogènes, sables moyens, graviers	3 à 5 ans
N		Galets et graviers	Galets et graviers	3 à 5 ans
A		Côtes artificielles imperméables	Murs de défense, perrés maçonnés	
A			Portes à flot, Ecluses et barrages, ponts	
A			Epis en dur	
A		Côtes artificielles perméables	Cordons d'enrochements	
A			Epis en enrochements	
A			Alternance murs / cordons d'enrochements	
A			Caisson de Jarlan	
N	Côtes abritées (faible énergie)	Côte rocheuse	Côte rocheuse	3 à 5 ans
N		Estrans sableux	Sables fins à moyens, dunes	> 5 ans
N			Sables grossiers à graviers	2 à 3 ans
N		Galets et graviers	Galets et graviers	5 à 10 ans
N		Vasières	Vasières, sédiments sablo-vaseux	> 10 ans
N		Marais maritimes	Marais maritimes	> 10 ans
N		Récifs d'hermelles	Banc d'hermelles	> 10 ans
N		Berges fluviales	Berges fluviales	> 10 ans
A		Côtes artificielles imperméables	Epis en dur	
A			Murs, quais, perrés maçonnés	
A			Digues, digues végétalisées	
A		Côtes artificielles perméables	Portes à flot, Ecluses et barrages, ponts	
A			Cordons d'enrochements, épis en enrochements	
A			Alternance murs et enrochements	
A			Caisson de Jarlan	

Annexe 12 Principe de dosage de l'oxygène dissous

La méthode suivie est celle de Winkler 1888 pour le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer (**RODIER, 1996**).

✓ Prélèvement

Les échantillons pour l'analyse de l'oxygène sont versés depuis la bouteille de prélèvement (NISKIN) juste après sa remontée et avant tout autre échantillon.

L'échantillon d'eau ne doit pas être en contact avec l'air pour éviter toutes sources d'erreur. Pour cette raison, la bouteille de prélèvement est adaptée à un tuyau transparent et souple en silicone, plongeant jusqu'au fond des flacons conçus spécialement pour le dosage de l'oxygène dissous.

La difficulté réside dans le remplissage du flacon de prélèvement, au cours duquel, des bulles d'air risquent de rester emprisonnées s'il est effectué un remplissage trop turbulent, ce qui va fausser les résultats. Pour cela, il faut :

- Purger le tuyau souple afin qu'il n'y reste aucune bulle ;
- Introduire le tuyau dans le flacon jusqu'au fond;
- Ouvrir la bouteille de prélèvement, en contrôlant le débit de façon à ce qu'il ne fasse pas de bulle. Le réglage du débit doit être évolutif ;
- Rincer les flacons plusieurs fois avec l'eau de mer, en laissant l'eau déborder 2 fois le volume du flacon;
- Laisser l'eau s'écouler pendant un certain temps, de façon à évacuer toute contamination ;
- Ressortir le tuyau en le pinçant et on arrête le débit ;
- Ajouter 1 ml de chacun des réactif 1 et 2 en surface de l'échantillon ;
- Fermer le flacon par le bouchon plongeant en évitant l'introduction des bulles d'air ;
- Laisser reposer l'échantillon.

Les réactions qui se passent à l'intérieur du mélange sont :

L'échantillon ne doit pas dépasser les 6H avant l'ajout du réactif 3. En attendant, il doit être conservé dans une glacière.

✓ Dosage de l'oxygène

Une fois au laboratoire ; 10mL d'échantillon doivent être éliminés après agitation pour éviter le débordement puis, 3mL du réactif 3 sont ajoutés pour permettre la dissolution du précipité

L'iode libéré est dosé et titré par le thiosulfate par titrimétrie avec détection du point d'équivalence par une méthode potentiométrique pour avoir le V_{eq}

On constate qu'il faut 2 moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode qui, elle-même est libérée par $\frac{1}{2}$ mole d'oxygène

Donc, la loi qui nous permet de calculer la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau de mer est :

$$[O_2] \text{ (mole/l)} = \frac{N_{thio} \cdot (V_{eq} - B)}{(V_f - V_{réactifs}) \cdot 4} \dots \dots \dots (12)$$

Avec :

N_{thio} : Concentration du thiosulfate utilisée pour le dosage de l'iode (mol/l)

V_f : Volume du flacon d'échantillonnage (ml)

V_{eq} : Volume du thiosulfate consommé par l'échantillon pour la titration (ml)

B : blanc d'analyse (ml)

$V_{réactifs}$: Volume total des réactifs ajoutés (ml)

✓ Détermination du blanc

Puisque les solutions utilisées lors des manipulations ne sont pas pures, le blanc doit être calculé pour corriger les résultats.

- 100mL de l'eau distillée est mis dans un flacon
- ajout des réactifs inversement c'est-à-dire, on ajoute 1ml du réactif 3, 1ml du réactif 2 et 1ml du KIO_3
- commencer le dosage avec le thiosulfate pour avoir le V_{eq1} .

L'appareil de titration affiche le V_{final} et le V_{eq1} . Donc : $a = V_{final} - V_{eq1}$

On rajoute au flacon 1ml encore une fois de KIO_3 pour éliminer toutes les impuretés et on recommence le titrage pour avoir le V_{eq2} .

Au final, on obtient :

$$B = V_{eq1} - (V_{eq2} + a) \dots \dots \dots (13)$$

Si le blanc est positif, les réactifs contiennent de l'iode. Sinon, des impuretés contenues dans les réactifs piègent l'iode contenu dans le KIO₃ ajouté.

Pour cela, la concentration du thiosulfate sera déterminée comme suit :

$$N_{thio} \left(\frac{mol}{l} \right) = \frac{NKIO3 * VKIO3}{V_{thio} - B} \dots \dots \dots (14)$$

Avec :

V_{thio} : volume moyen du thiosulfate obtenu par la moyenne des volumes de thiosulfate V_{eq1} ajouté dans chaque test (ml)

V_{KIO₃} : volume du KIO₃ utilisé pour la standardisation (ml)

N_{KIO₃} : concentration de KIO₃ (mol/l)

N_{thio} : concentration du thiosulfate (mol/l)

B : blanc d'analyse (ml)

Annexe 13 Résultats de la quantification de la matière organique dans le sédiment par la méthode de la perte au feu

Échantillon de sédiment	Poids initial (g)	Poids final (après incinération) (g)	MO (%)
Mazafran	75,074	74,061	1,349
Bou Ismail	84 ,616	83,739	1,036
Bouharoun	83,102	82,001	1,324
Anse de Koûali	79,294	78,488	1,016
Oued Nador	74,138	72,702	1,936

Résumé : Cette étude s'est focalisée sur l'évaluation de la vulnérabilité bio-morpho-sédimentaire de la baie de Bou Ismail, face à une pollution potentielle par les hydrocarbures. Deux sorties en mer ont été réalisées pour prélever le sédiment et l'eau, sur cinq stations réparties le long de la baie. Une récolte des espèces de rouget est effectuée à partir de la pêcherie de Bouharoun.

Les paramètres physico-chimiques et les concentrations des HAPs obtenus par GC/MS ont révélé le degré de pollution ainsi que la vulnérabilité des sites. Notre étude a montré une variabilité de l'indice de vulnérabilité ponctuel le long de la baie de Bou Ismail, où nous avons constaté que les communes situées en face de Mazafran, Oued Nador ainsi que Bouharoun ont présenté une forte vulnérabilité de l'ordre de 8,04, 7,89, 7,88 respectivement, tandis que Bou Ismail et l'Anse de Kouâli sont moins vulnérables avec un indice égal à 1,49 et 1,54 respectivement.

Mots clés : Vulnérabilité, bio-morpho-sédimentaire, pollution, hydrocarbures, GC/MS, rouget.

Abstract: This study focused on the assessment of the bio-morpho-sedimentary vulnerability of the Bou Ismail Bay, facing a potential pollution by hydrocarbons. Two fieldtrips at sea were carried out to collect sediment and water samples, for five stations distributed along the bay. A sampling of Red mullet species is carried out from Bouharoun fishery.

The physico-chemical parameters and the concentrations of PAHs obtained by GC/MS revealed the degree of pollution as well as the vulnerability of the sites. Our study showed a variability in the punctual vulnerability index along Bou Ismail bay, where we found that the district located in front of Mazafran, Oued Nador and Bouharoun presented a high vulnerability of 8.04 , 7.89, 7.88 respectively ,while Bou Ismail and Kouâli Cove are less vulnerable with an index equal to 1,49 and 1,54 respectively.

Keywords: Vulnerability, bio-morpho-sedimentary, pollution, hydrocarbons, GC/MS, Red mullet.

المخلص: ركزت هذه الدراسة على تقييم الضعف البيئي-الحيوي لخليج بوسماعيل، في حالة حدوث تلوث بالمواد البترولية. وتم أخذ عينات من الرواسب والمياه في خمس محطات على طول الخليج. كما تم أخذ عينات من سمك ملال الخبز من مصايد وموانئ بوهارون. بينت لنا المؤشرات الفيزيائية والكيميائية وكذلك تركيزات الهيدروكربونات العطرية التي حصلنا عليها بجهاز الكروماتوغرافيا المزود بكاشف الكتلة GC/MS، درجة التلوث وكذلك ضعف وحساسية المواقع تجاه التلوث بالمواد البترولية. وأظهرت دراستنا تباينا في مؤشر الضعف والحساسية على طول خليج بوسماعيل، حيث وجدنا أن البلديات الواقعة قبالة واد مازافران و واد الناظور وبوهارون معرضة أكثر للتلوث بمؤشر ضعف يساوي 8.04, 7.89, 7.88، على التوالي، في حين أن بوسماعيل وكوالي أقل ضعفا مع مؤشر يساوي 1.49 و 1.54 على التوالي.

الكلمات المفتاحية: حساسية، البيئي-الحيوي، تلوث، الهيدروكربونات، جهاز الكروماتوغرافيا GC/MS، سمك ملال الخبز.