

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

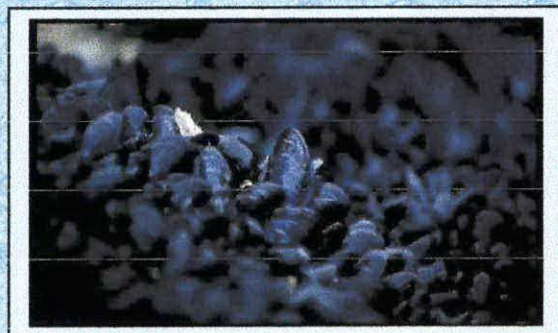
**INSTITUT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AMENAGEMENT DU LITORAL
I.S.M.A.I**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN BIOLOGIE MARINE**

OPTION : POLLUTION MARINE

Thème :

**LA SURVEILLANCE CONTINUE DES HYDROCARBURES
PETROLIERS PRESENTS DANS DEUX ESPECES DE MOULES
(Perna perna et Mytilus galloprovincialis)
PRELEVEES AU PORT D'ALGER (Programme MED POL Phase III)**



SOUTENU LE

MEMBRES DU JURY :

Président : M . SEMROUD . R

**Examineur : M . GRIMES . S
BOUAZIZ .**

Promoteur : Mr. SELLALI Badredine

REALISE PAR :

M^{elle} TIR Sonia

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

***INSTITUT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AMENAGEMENT DU LITORAL
I.S.M.A.I***

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN BIOLOGIE MARINE**

OPTION : POLLUTION MARINE

Thème :

***LA SURVEILLANCE CONTINUE DES HYDROCARBURES PETROLIERS
PRESENTS DANS DEUX ESPECES DE MOULES
(Perna perna et Mytilus galloprovincialis)
PRELEVEES AU PORT D'ALGER (Programme MED POL Phase III)***

MEMBRES DU JURY:

Président : M . SEMROUD . R

**Examineur : M . GRIMES . S
BOUAZIZ .**

Promoteur : Mr SELLALI Badredine

REALISE PAR:

M^{elle} TIR Sonia

Sommaire :

Introduction	1
Chapitre I	2
1-Généralités.....	3
1.1. Origine et source des hydrocarbures dans le milieu marin.....	4
1.1.1 Origines.....	4
1.1.2 Sources.....	4
1.2. Les mollusques bivalves indicateurs de la qualité du milieu.....	8
Chapitre II :	10
2. Présentation de la zone d'étude et méthodologie.....	11
2.1 Présentation de la zone d'étude	11
2.1.1. Le port d'Alger	11
.Le bassin de Mustapha.....	11
.Le bassin de l'Agha	14
.Le bassin du vieux port.....	14
2.2.1. Environnement et source de pollution	14
2.2. Méthodologie.....	16
2.2.1. La matrice biologique	16
2.2.2. Echantillonnage et conservation	18
2.2.3. Extraction des hydrocarbures	20
• Saponification des lipides	20
• Matière organique extractible (MOE)	20
• Purification et fractionnement	21
• Concentration des extraits	21
2.2.4. La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G)	23
2.2.5. Analyse quantitative et qualitative	23
2.2.5.1. Analyse qualitative	24
2.2.5.2. Analyse quantitative	24
• Calcul du rendement	25
• Calcul de la concentration d'un composé d'hydrocarbure	26
• Calcul de la concentration du massif non résolu (UCM)	26
Calcul de la surface	26
Calcul du facteur de réponse (RF)	26
2.2.6. Exercices d'intercalibration	27
2.2.6.1. But des exercices d'intercalibration	27
Chapitre III : Résultats et interprétations	30
3. Hydrocarbures aliphatiques ou non aromatiques (HNA) mesurés par CPG.....	31
3.1. Distribution des concentrations totales	31
3.2. Composition et teneurs.....	32
3.2.1 Le massif non résolu	32
3.2.2. Les hydrocarbures résolus	34

• Les n- alcanes	34
• Les iso- alcanes ou isoprénoides	35
3.3. Approche multi-diagnostique	36
3.3.1. UCM/Résolus	36
3.3.2. Le CPI 25-31, CPI 15-21, CPI 21-35, R 29-31 , Pairs/Impairs	38
• Le « carbon preference index » ou CPI 25- 31	38
• Le « carbon preference index » ou CPI 15-21	39
• Le « carbon preference index » ou CPI 21-35	40
• Le R 29-31	40
• Le rapport Pairs/Impairs	41
Discussion des résultats	42
3.3.3. Les rapports pristane/phytane , C17/pristane, C18/ phytane , C19/UCM, phytane/UCM et isoprénoides/alcanes	43
3.3.3.1. Le rapport pristane/ phytane	43
3.3.3.2. Les rapports C17/ pristane , C18/ phytane , et C19/ UCM	43
• Le rapport C17/ Pristane	43
• Le rapport C18/ Phytane	44
• Le rapport C19/UCM	45
3.3.3.3. Le rapport Phytane/ UCM	45
3.3.3.4. Le rapport Isoprénoides/ Alcanes	46
Discussion des résultats	46
4. Hydrocarbures polyaromatiques (HPA) mesurés par CPG	48
4.2. Composition et teneurs	49
4.2.1. Le massif non résolu (UCM)	49
4.2.2. Les composés résolus	50
• HPA non alkylés (non substitués)	52
• HPA alkylés (substitués)	53
4.3. Approche multi-diagnostique	55
4.3.1. Le rapport MP/P	56
4.3.2. Le rapport Phenanthréne/ Anthracéne	56
4.3.3. Le rapport Fluoranthéne/ pyrène	56
4.3.4. Le rapport HPA non alkylés / HPA alkylés	57
4.3.5. Le rapport UCM/ Résolus	58
Discussions des résultats	58
5. Les hydrocarbures totaux	60
5.1. Distribution générale ou globale	60
5.2. Marine Oil Pollution (MOPI)	61
Conclusion générale	63
Bibliographie	65
Annexe	71

INTRODUCTION :

Ne cessant de s'accroître, la pollution par les hydrocarbures forme un aspect négatif de notre civilisation actuelle .

C'est un danger international affectant presque toutes les mers du globe. Elle a revêtu, depuis les années 70, un caractère préoccupant que les récents accidents survenus au large des côtes ont largement confirmé (ERIKA, Dec 99).

Il en a résulté une intense activité de recherche et la mise en place de programmes nationaux et internationaux de surveillance de la qualité du milieu marin.

Le développement de ces études est étroitement lié aux techniques de mesures utilisées et à leur amélioration, mais également au succès de méthodologies analytiques nouvelles.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la pollution par les hydrocarbures dans un site marin très particulier. Il s'agit du port d'Alger où se déverse quotidiennement la charge polluante d'une grande partie de la ville d'Alger sans épuration au préalable.

Cet apport de la pollution dans un milieu semi- fermé peut conduire à une accumulation rapide du polluant et une dégradation importante du milieu portuaire.

L'objectif du présent travail est l'évaluation de la pollution par les hydrocarbures dans les moules du port d'Alger. L'intérêt est d'avoir une idée globale sur la qualité et le renouvellement des eaux à l'intérieur du port.

La fréquence des prélèvements est limitée à deux prélèvements et la méthode de dosage utilisée est la chromatographie en phase gazeuse.

Dans un premier chapitre, un aperçu général sur la pollution par les hydrocarbures est donné .Le second chapitre présente et décrit le site d'étude et la méthode utilisée. Les résultats et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE 1 : GENERALITES

1. GENERALITES :

Introduction :

La pollution des mers par les hydrocarbures est un problème qui remonte au début de notre siècle (Michel, 1976 in Pérès et al., 1976). Son ampleur est liée à notre civilisation. Mais nous devons en assumer le contrôle. Cette obligation en fait un problème d'organisation de la société de consommation et de surpopulation.

Cette pollution est l'une des plus fréquentes et des plus abondantes. Dans les eaux littorales, elle provient principalement de l'activité normale : déchargement de pétrole dans les ports, rejets des raffineries, du gaz de combustion des moteurs et des huiles usées. Plus au large, elle est due aux déballastage des transporteurs, aux forage « off-shore » et aux accidents de la navigation. (Lacaze, 1980). Ses effets sont nettement différents dans les deux cas.

Pour cela il faut connaître l'action et les modalités d'action des pétroles sur la vie marine, sachant que la nature du pétrole libéré, les conditions climatiques et météorologiques du moment, la constitution des biotopes et des biocénoses atteintes peuvent largement moduler cette action.

Il est donc essentiel de préciser autant que possible la nature de ces hydrocarbures, leurs origines et leurs propriétés physiques.

Qu'entendons-nous par « Hydrocarbures » ?

Si l'on s'en tient à une définition stricte, les hydrocarbures sont des composés qui renferment seulement des atomes de carbones et d'hydrogène. Ils sont largement répandus et appartiennent au cycle du carbone dans l'environnement. Les différentes molécules d'hydrocarbures peuvent être considérées en fonction de leurs effets toxiques ou de leur concentration, soit de façon individuelle, soit en les regroupant par famille (Michel, 1983)

De nombreux ouvrages précisent les différentes familles d'hydrocarbures :

Famille des composés	Références
- Aliphatiques	- Allinger et al, 1985
- Naphténiques	- Pérès et al, 1976 ; Michel, 1983
- Aromatiques	- Pérès et al, 1976 ; PNUE / O.M.S, 1979 ; Lacaze, 1980.

La littérature abordant le comportement des hydrocarbures déversés en mer à l'occasion d'événements spectaculaires (accidents de tankers) est abondante, et est traitée de manière détaillée dans de multiples rapports d'experts (OMI/PNUE, 1995 ; UNEP, 1988 ; et GESAMP, 1993) et par de nombreux auteurs (Lacaze, 1980).

1.1. Origines et Sources des hydrocarbures dans le milieu marin :

1.1.1. Origines : Les différentes origines des Hydrocarbures en milieu marin sont résumées dans le tableau suivant :

Tab 1 : origine des hydrocarbures en milieu marin

Origines	Références
<ul style="list-style-type: none"> - HC biogènes récents. - HC fossiles et leurs produits dérivés. - HC issus de processus de combustion incomplète. - HC issus de diagénèse récente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Lacaze (1980) , Saliot (1981). - Théobald et Gama (1969), Lacaze (1980). - Bouloubassi et Saliot (1993), I.O.C (1990) ; G.E.S.A.M.P (1993). - Saliot (1981).

1.1.2. Sources : Deux principales sources d'hydrocarbures existent en mer : une source naturelle, et une autre anthropogène ; le tableau suivant résume l'origine de ces sources :

Tab 2 : Source des hydrocarbures en mer.

Sources naturelles	Références	Sources anthropogènes	Références
<ul style="list-style-type: none"> - Suintement sous marin. - Apport biogène autochtone (par le phytoplancton, necton, et le zooplancton). 	<ul style="list-style-type: none"> - Ramade (1992), Lacaze (1980). - Pérès et al (1976). 	<ul style="list-style-type: none"> - Apport chroniques (déversement de pétrole, activités industrielles, exploitation du pétrole off-shore, déballastage des pétroliers, vidanges du eaux, nettoyages des soutes). 	<ul style="list-style-type: none"> - Pérès et al, (1976) - Unep/I.M.O/I.O.C (1987). - Lacaze (1980) - Ramade (1992).
<ul style="list-style-type: none"> - Apports continentaux (à partir des plantes par les fleuves, rivières ou lessivages côtiers, et les HC issus de combustion. 		<ul style="list-style-type: none"> - Apports continentaux (raffineries côtières, industries côtières, rejets d'eaux chargées en HC résiduels issus des garages, 	<ul style="list-style-type: none"> - PNUE/OMS (1979), Pérès et al (1976) , Michel (1983), Lacaze (1980), Vaillant (1973).

		stations d'essences, aérodromes,.....)	
		- Apports atmosphériques.	Maslet et Mouvier (1988)
		- Pollution accidentelle.	Pères étal (1976).

Tableau 3 : Effets des hydrocarbures sur certains peuplements (OMI/PNUE, 1995)

Peuplement	Sensibilité	Effets à court terme	Effet à long terme Restauration /1
Algues	Faible	Engluage ou brûlure des tissus si contact direct avec le produit	Bonne restauration en général.
Flore des marais (marins ou de marnage).	Variable suivant l'état de développement des plants et périodes de l'année.	Engluage des parties aériennes entraînant asphyxie. Impact dû à la circulation des matériels et personnels de lutte dans les marais.	Restauration relativement courte (2 à 3 ans) si renouvellement d'eau et apport de matériaux support. Restauration très lente si rien n'est fait pour la favoriser.
Mollusques des zones de marnage.	Forte en général.	Asphyxie et empoisonnement.	Accumulation par les organismes filtreurs. Un pourcentage d'hydrocarbures résiduels même faible dans les sédiments rend les organismes commercialisables impropres à la consommation. possibilité d'épuration en eau propre dépend du temps de contact avec le polluant. Baisse de reproduction.
Faune fixée sur les roches.	Forte en général	Asphyxie et empoisonnement.	Dépend de la durée de contact avec le polluant. Dans les zones battues, sensibilité moins élevée car renouvellement d'eau et nettoyage plus rapide.
Poissons	Faible pour adultes Forte pour les larves et juvéniles.	Par contact direct avec des hydrocarbures asphyxie par engluage et effet tensio-actif sur les branchies, quittent rapidement les zones polluées.	Plaies chez les poissons fournissant dans des sédiments pollués, même faiblement (ex poissons plats).
Oiseaux	Variable (forte pour les plongeurs).	Engluage du plumage, empoisonnement par ingestion, destruction	Désaffection des zones polluées.

		des nids et œufs par contact.	
--	--	-------------------------------	--

1/ Si une pollution permanente persiste.

En conclusion, nous déduisons que les espèces d'une communauté, ne présentent pas la même sensibilité à une pollution pétrolière. Cette sensibilité est en fonction de la morphologie, du comportement lié à la reproduction, du type de nutrition et de l'âge des individus de chaque espèce (Straughan 1972, in Lacaze 1980)

1.2. Les mollusques bivalves indicateurs de la qualité du milieu :

La pollution de l'environnement marin par les hydrocarbures, soit à la suite de circonstances accidentelles, soit sous forme de rejets chroniques, pose un problème de salubrité vis-à-vis de la consommation d'espèces marines exploitées : poissons, crustacés, mollusques. De nombreux travaux montrent que les animaux marins accumulent les hydrocarbures dans leurs tissus à des taux de concentrations parfois très importants.

Le problème de salubrité des espèces comestibles, en cas de pollution pétrolière, se trouve donc posé de façon concrète en terme d'accumulation et d'élimination des hydrocarbures. Les facteurs d'accumulation, les cinétiques de décontamination diffèrent selon les espèces concernées, la nature des produits pétroliers déversés, l'importance et le type de pollution envisagé (accidentelle ou chronique).

Parallèlement aux aspects sanitaires, les mollusques filtreurs sédentaires, sont de plus utilisés comme indicateurs biologiques de pollution, non seulement pour les hydrocarbures mais également pour d'autres toxiques chimiques minéraux et organiques (métaux, composés radio-actifs, organo-halogénés).

Goldberg (1975), suggère d'utiliser la moule (*Mytilus edulis*) comme « sentinelle » pour la surveillance du milieu marin côtier, la moule servant ainsi d'index chimique intégré des conditions de son environnement immédiat.

Toutefois, la bio-accumulation dépend d'un certain nombre de facteurs inter-reliés entre le milieu, le toxique et l'espèce : conditions de l'environnement, comportements physico-chimique et géochimique du toxique dans le milieu, cycle physiologique de l'espèce (variations saisonnières, cycle sexuel, stress physiologique à l'agression), autant de facteurs qui peuvent modifier les cinétiques et les taux d'accumulation et d'élimination. Ces différents facteurs peuvent compliquer singulièrement l'interprétation des données entre les niveaux de concentration du toxique envisagé dans l'indicateur biologique test et l'état de pollution du milieu environnant.

L'absorption du pétrole par les organismes marins dépend passivement de la disponibilité de l'environnement (**Vandermeulen et al., 1978**).

Dans leur ouvrage, **Stegeman et Teal (1973)** ont montré que les huîtres ayant des teneurs élevées en lipides, accumulent plus de fuel.

Selon **Feral (1979)**, les hydrocarbures du fait de leur faible solubilité dans l'eau, semble être retenus dans les réserves lipidiques des tissus.

On sait que tous les organismes marins ne témoignent pas de la même aptitude à épurer leurs tissus de composés étrangers, l'épuration des huîtres polluées semble être fonction de la durée d'exposition aux agents polluants.

Les chercheurs, **Fossato et Canzonier (1976)** ont montré que des moules fortement polluées (250 ug/g) de la lagune de Venise relâchent la moitié de leur teneur en 4 jours lorsqu'elles sont transférées en eaux pures.

Ces moules contiennent encore après 56 jours d'épuration 30 ug/g d'hydrocarbures pétroliers conservés dans les tissus riches en lipides.

Le présent rapport vise à mieux définir le comportement de la moule, soumise aux pollutions par les hydrocarbures dans le milieu marin.

Nous avons volontairement limité notre choix à cette espèce compte tenu de son importance commerciale(mytiliculture) et de son utilisation comme indicateur de pollution(espèce bio-accumulatrice).

Notre étude fait partie du programme de surveillance de la pollution dans les organismes marins, et entre dans le cadre du projet pilote MED POL III.La zone d'étude de la pollution par les hydrocarbures à été limitée au port d'Alger.

**CHAPITRE 2 : PRESENTATION DE LA
ZONE D'ETUDE ET METHODOLOGIE**

2. Présentation de la zone d'Etude et Méthodologie :

2.1. Présentation de la zone d'Etude :

L'Algérie possède 13 ports avec un flux dépassant les 17.5 millions de tonnes de marchandises hors hydrocarbures par an. Plus de 90% des échanges avec l'étranger passe par la voie maritime. Chaque année environ 2 000 navires jettent l'ancre au port d'Alger dont le trafic annuel atteint un volume de l'ordre de 20 millions de tonnes, ce qui fait de lui le premier port de commerce de l'Algérie (**Direction des ports, 1991**).

2.1.1. Le port d'Alger :

Le port d'Alger occupe une position centrale sur la côte de l'Algérie qui s'étend sur quelques 1200 Km. Il est situé dans la partie occidentale de la baie d'Alger et est localisé au pied du massif de Bouzaréah. Il est limité à l'ouest par la ville d'Alger (Fig1).

Ces coordonnées géographiques sont les suivantes :

- Longitude Est : 3°2'
- Latitude Nord : 36°50'

Le port d'Alger, le plus vaste et le mieux équipé de la façade Sud de la Méditerranée, constitue un milieu semi-fermé où convergent les rejets urbains d'une ville de près de (02) millions d'habitants. Il est le siège de nombreuses activités industrielles, commerciales, de pêche et de plaisance.

S'étendant sur une superficie de 183 ha, il est composé de Trois (03) bassins du Sud au Nord : (fig 2)

- Le bassin de Mustapha ;
- Le bassin de l'Algha ;
- Le bassin du Vieux port.

Deux passes en communication avec la mer, permettant d'y accéder :

- Passé Nord : accès au bassin du vieux port
- Passé Sud accès au bassin de Mustapha

De part l'emplacement de chaque bassin, et suivant les diverses activités qui s'y déroulent, la pollution revêt un caractère différent (**Bakalem et al 1986; Rebzani – Zahaf, 1990**).

. Le bassin de Mustapha :

Il est le siège d'une intense activité industrielle et commerciale, il y sévit divers type de polluants (chimique et organique, effluents industriels, détergents, Hydrocarbures, eaux, usées...).

De plus les apports d'eau de la baie, par la passe Nord, sont sous l'influence des égouts de la partie Est de la ville, et peut être même du flux de l'Oued El Harrach, lui-même très pollué. Ce bassin représente la partie du port la plus affectée par la pollution.

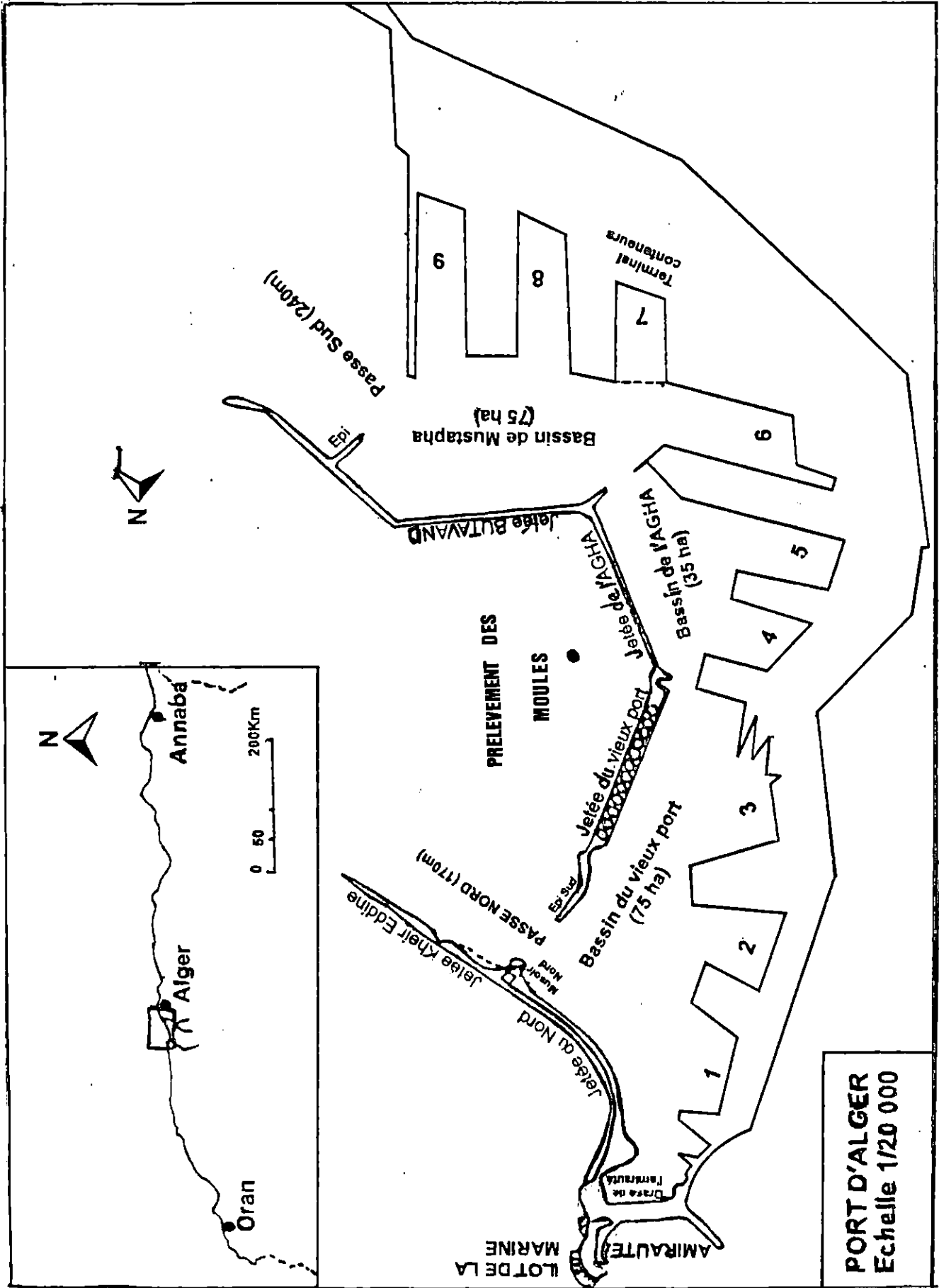


Fig 1 : Situation géographique du port d'Alger.

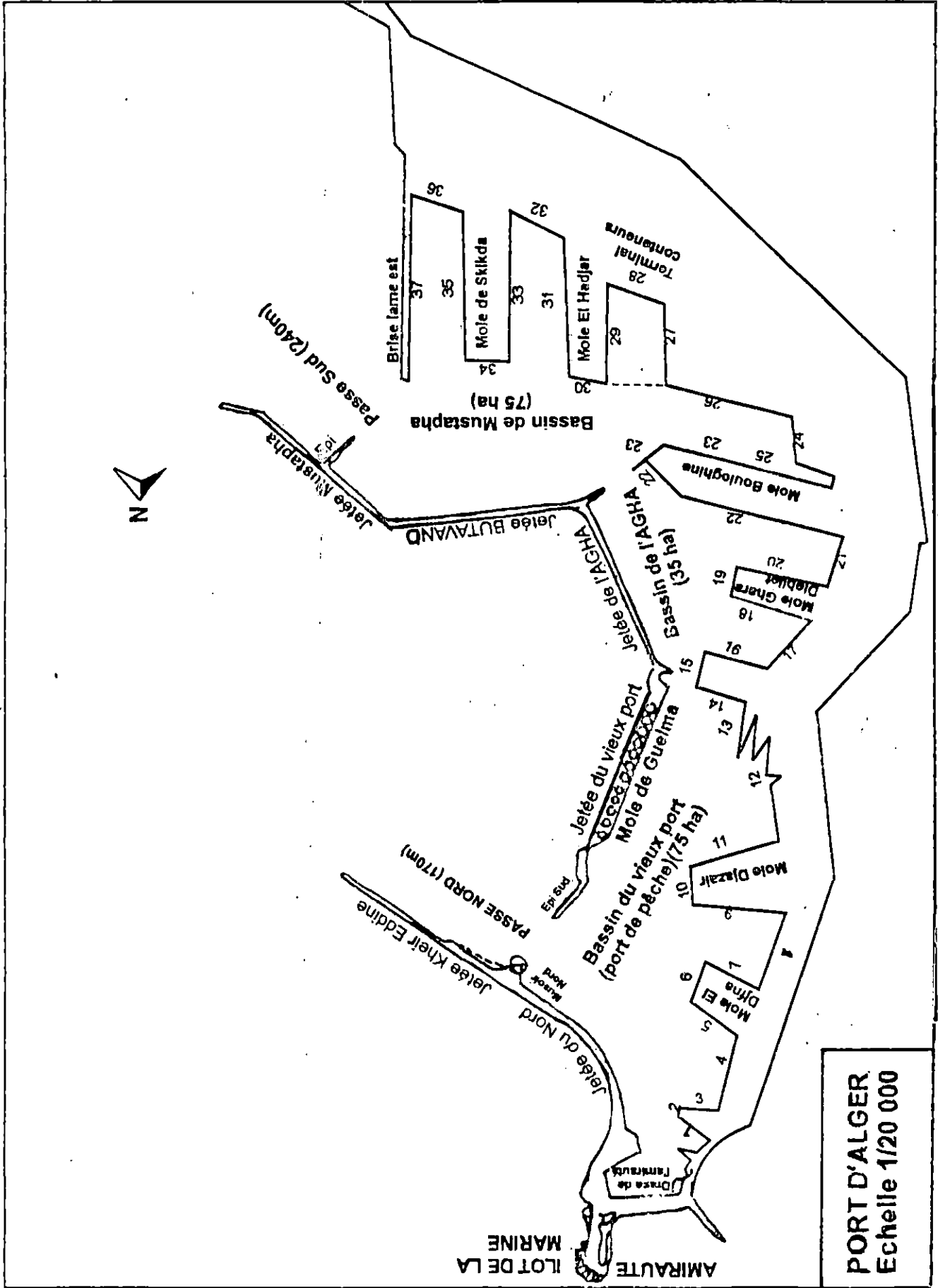


Fig 2 : Plan de masse du port d'Alger.

.Le bassin de l'Agha :

C'est un bassin où s'exerce le transport de marchandises diverses. De part sa position, il subit, d'une part l'influence défavorable des eaux du bassin de Mustapha par le Sud, et d'autre part, celle relativement favorable du bassin du vieux port par le Nord.

.Le bassin du vieux port :

Il est le siège d'activités diverses, pêche, plaisance, transport de marchandises et voyageurs. Il est moins affecté par la pollution que les deux (02) autres bassins.

Les rejets d'eaux usées sont essentiellement urbains et l'apport des eaux du large de la baie par la passe Nord est fréquent et favorisé par le trafic naval.

Dans le cadre de la présente étude, deux prélèvements ont été effectués au niveau de la jetée de l'Espadon, le premier date le 04 juin 1999 et le second le 06 août 1999.

2.1.2. Environnement et source de pollution :

L'eau du port est relativement stagnante et vulnérable à la contamination, vu que les plus grands ports, très souvent juxtaposent de grandes agglomérations, assez denses ou le volumes d'eau ménagère et résiduelle en provenance de sources diverses est énorme.

Actuellement la plus grande source de pollution de l'eau dans les ports algériens semble venir des eaux d'égouts des villes et des réseaux résiduelles industrielles.

C'est le cas du port d'Alger où les eaux d'égouts et les eaux industrielles produisent des dégâts sérieux.

On dénombre 26 rejets d'eaux usées au niveau du port d'Alger (Fig 3) :

- 03 bouches d'eaux usées au niveau du quai 4 ; elles sont de faible importance (eaux pluviales de la zone portuaire).

- 02 bouches d'eaux usées au niveau du quai 8 ; elles sont de faible importance (eaux pluviales de la zone portuaire).

- 02 bouches d'eaux usées au niveau du quai 12 ; elles sont de faible importance (eaux usées et pluviales de la zone portuaire).

- 02 bouches d'eaux usées au niveau du quai 17; elles sont de faible importance (eaux usées et pluviales de la zone portuaire).

- 03 bouches d'eaux usées au niveau du quai 21 elles sont de faible importance (eaux usées et pluviales de la zone portuaire).

- 02 bouches d'eaux usées au niveau du quai 24 elles sont de moyenne importance (eaux usées domestiques et pluviales de la zone portuaire).

- 01 bouche d'eau usée au quai 25, elle est très importante (eaux usées domestiques).

- 01 bouche d'eau usée au quai 26, quatre bouches au quai 32 et une bouche au quai 36, elle sont de grande importance (eaux usées industrielles de l'usine des corps gras au niveau du port (E.N.C.G) :

- 02 bouches d'aspiration et de refoulement au quai 26 de la centrale électrique de Sonelgaz.

- 04 Bouches d'eaux usées au quai 31 ; elles sont de grande importance (eaux usées domestiques).

En plus de la pollution industrielle, il y a huit rejets d'origine domestique, situés au niveau de la darse de l'amirauté.

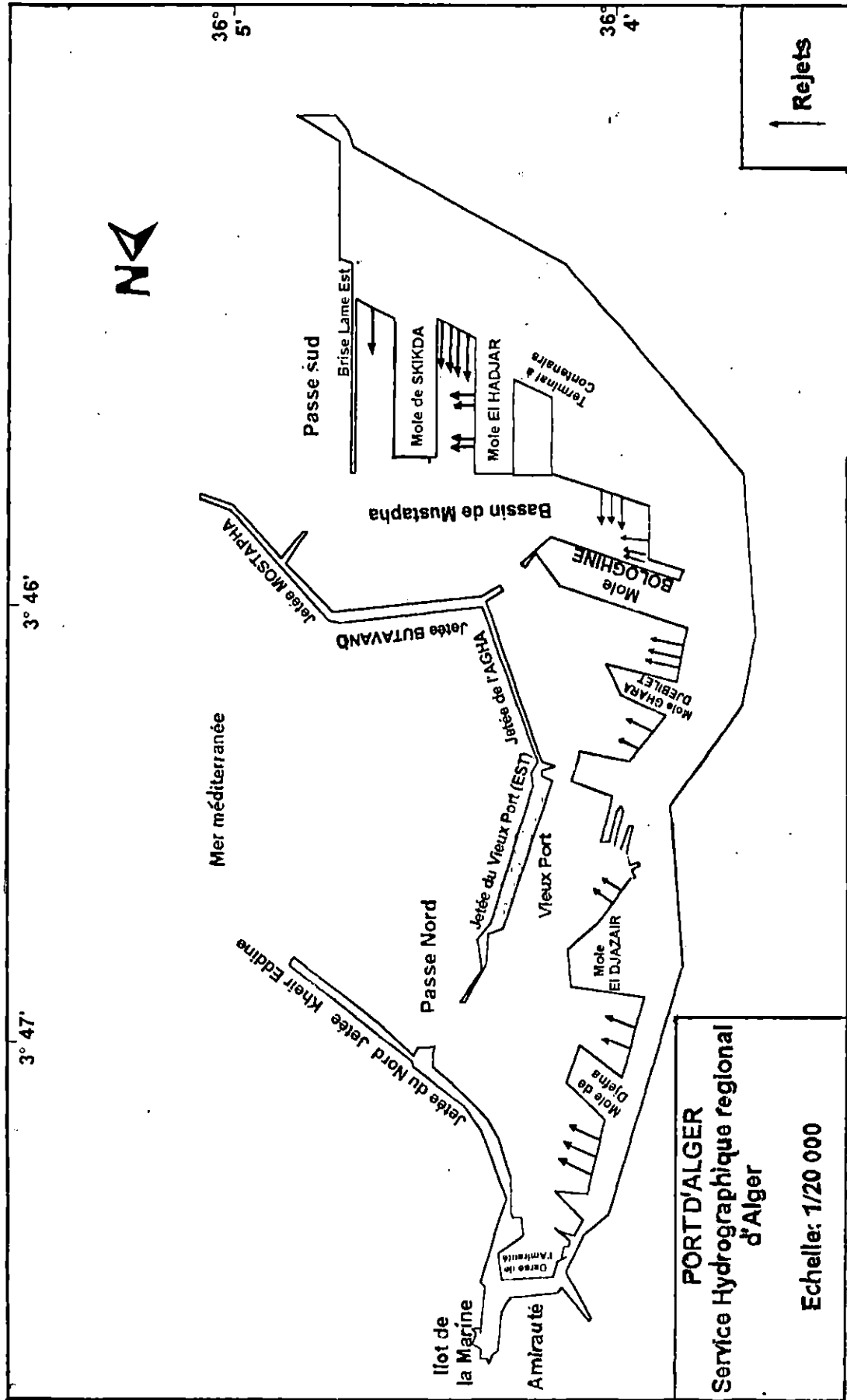


Fig 3 : Les principaux rejets d'eaux usées du port d'Alger.

2.2.Méthodologie :

2.2.1. La matrice biologique :

L'indicateur biologique sélectionné est la moule *Perna perna* et *Mytilus galloprovincialis* conformément au choix du PNUE et en raison de certaines caractéristiques : filtration et sédentarité qui font d'elles des espèces bioaccumulatrices, ce qui permet de les utiliser comme indicatrices du niveau de la pollution du milieu marin .

Selon **Asso(1982)** elle existe sur les côtes d'Afrique du Nord, parfois en très grande abondance, elle est connue sous les noms de

Perna perna (linné 1758) ou bien
Mytilus africanus (Chemitz 1758), ou encore
Mytilus pictus (born).

Peres et Picard (1964) définissent sa présence par répartition depuis les côtes occidentales d'Afrique jusqu'à la région de Skikda.

Zouali (1973) Quant à lui, signale sa présence dans le golfe de Bizerte (Tunisie) où elle vit conjointement avec *Mytilus galloprovincialis*.

En 1955, **Scoot –Ryen** sépare le genre *Mytilus* du genre *perna*.

Lubet (1973) a donné un exposé synoptique sur la moule et précise que *perna*, se rencontre en Atlantique tropicale et subtropicale (Maroc, Mauritanie, Sénégal).

Cayre (1978) l'étudie sur les côtes de la République populaire du Congo.

On peut la rencontrer aussi sur les côtes d'Amérique du Sud, des Antilles à l'Argentine

Sa pénétration en Méditerranée est limitée aux côtes africaines de la région occidentale, ainsi qu'aux côtes espagnoles jusqu'à Malaga.

Par contre, la moule *Mytilus galloprovincialis* se rencontre en Méditerranée, en mer Adriatique, en mer Noire, aux côtes atlantiques du Maroc, du Portugal, de la France, du SW du Royaume –Uni et de la Manche occidentale.

Sur le littoral d'Afrique du Nord, cette moule est toujours rare, sauf dans les zones portuaires et l'on peut se demander si elle n'a pas été introduite par les bateaux (elle est présente à Oran, Alger, Bizerte) .

En revanche elle serait inexistante au Sud –Est du Cap.-Bon en Tunisie.

De manière générale, l'utilisation des bivalves pour les études de bioaccumulation ont plusieurs avantages qui sont les suivants : (**Awad, 1979**).

- Absence de métabolisme des hydrocarbures dans leurs tissus.
- Persistance des hydrocarbures pétroliers dans les bivalves après de longues périodes d'épuration.

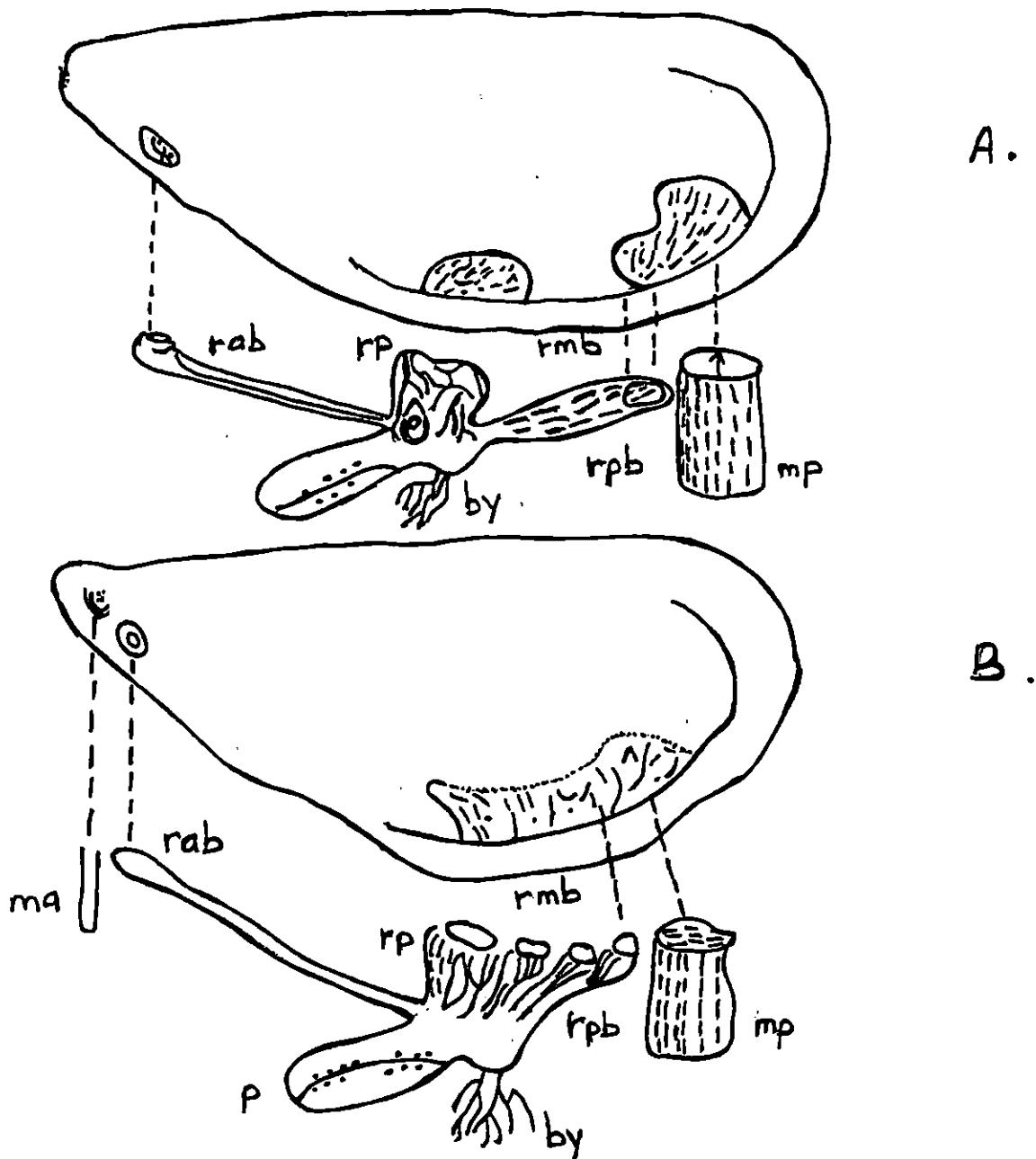


Fig : - Disposition des insertions musculaires.

A = Aerna perna

B = Nytillus galloprovincialis (Lmk).

by = byssus.

mp = muscle adducteur postérieur.

ma = muscle adducteur antérieur.

P = Pied.

rab = rétracteurs antérieurs du byssus.

rmb = rétracteurs moyens du byssus.

rp = rétracteur du pied.

rpb = rétracteurs postérieurs du byssus.

-Possibilité d'accumuler les hydrocarbures à la fois dans des conditions naturelles et au laboratoire.

-Très bonne connaissance de leur biologie et de leur physiologie.

-Facilité de maintenir ces organismes dans les conditions du laboratoire pendant de longues périodes.

-Grande distribution dans le monde, y compris dans les eaux polluées par le pétrole.

-Grande taille des animaux rendant aisée la dissection des tissus.

Lors de nos prélèvements en mois de juin , nous avons constaté une coexistence des deux espèces ,alors qu'au mois d'août ,nous avons trouvé une prédominance de *Mytilus galloprovincialis* ,mais cette situation peut être due au fait que le site est trop fréquenté .

2.2.2. Echantillonnage et conservation :

Les échantillons de moules ont été récoltés au niveau du port d'Alger (jetée de l'Espadon). Une fois au laboratoire, et avant toute manipulation du matériel biologique ,les conditions optimales de propreté des instruments de dissection ainsi que la verrerie utilisée, doivent être réunies pour éviter les problèmes de contaminations . Pour ce faire, les instruments coupants sont en inox, parfaitement propres ,la verrerie est nettoyée avec des détergents commerciaux ,rincée à l'eau ,séché, rincé par du Méthanol, puis par de l'Hexane pour enlever toute trace d'hydrocarbures .

Un premier tri est fait, consistant en la séparation des deux espèces . Le deuxième tri permet la répartition des moules en différentes classes de taille, les critères de choix des tailles sont d'ordre biologique, mais également d'ordre pratique, dans le cas par exemple des très petites moules qui ne donnent pas parfois assez de chair permettant l'analyse. En fait il importe surtout de respecter la même fourchette de taille d'un prélèvement à un autre, ce qui permet la comparaison des résultats.

Après le tri, ces moules sont débarrassées de leur coquille, congelées, puis déshydratées à froid par lyophilisation, qui est sublimation de la glace formée.(fig 4).

Ce procédé est préférable au séchage à l'étuve qui, non seulement est une source de perte des hydrocarbures les plus volatiles, mais également une source d'altération de l'échantillon.

Une fois lyophilisée, la chair est broyée par un broyeur électrique, remise dans un pilulier et homogénéisée durant 10 minutes, elle peut être alors conservée sans disposition particulière jusqu'à l'analyse.

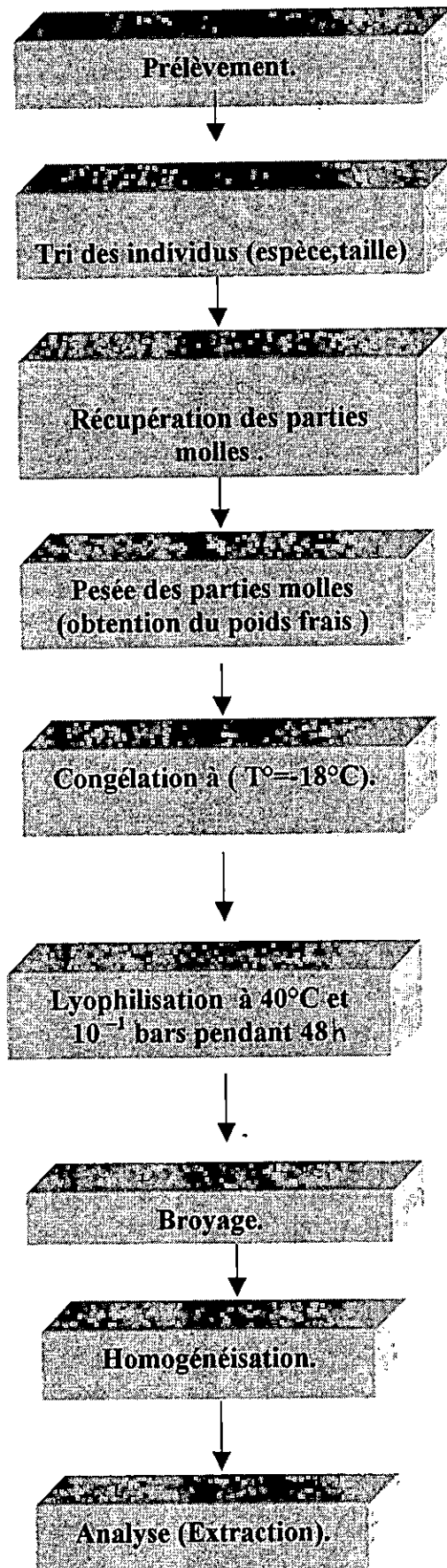


Fig 4 : les différentes étapes suivies dans le traitement des moules.

2.2.3. Extraction des Hydrocarbures :

L'extraction des hydrocarbures consiste en une dilution de toute phase organique présente dans la matrice sédimentaire ou biologique, dans un solvant organique.

Elle se fait grâce à un extracteur soxhlet qui permet la récupération des hydrocarbures dans la moule.

- 5 à 10 g de moules lyophilisées sont introduits dans une cartouche en cellulose +(wattman) préalablement rincée au Méthanol. (F137)
- 220ml de Méthanol assurent le « lavage » de l'échantillon et ainsi l'extraction des hydrocarbures.

Chaque cartouche contient 5g de l'échantillon auquel on ajoute 50 ul de la solution d'étalons internes.

- La solution étalon interne est constitué d'un mélange de trois composés :
 - 9,10 dihydroanthracène pour la fraction aromatique.
 - N-octadécène C18 :1 et C32 pour la fraction aliphatique.
 L'extraction dure 8 heures.
- Un blanc de procédure est réalisé et un échantillon de référence certifié (CRM) et lyophilisé, fourni par le M.E.S.L (AIEA) (Marine environment Study laboratory) à Monaco et codé I.A.E.A 142 est analysé.

♦ Saponification des lipides :

La saponification est une étape nécessaire pour les moules, son principal objectif est la séparation des lipides polaires des hydrocarbures à analyser.

On doit ajouter à l'extrait 20 ml de KOH a 0,7M et 30 ml d'eau.

• Matière organique extractible (MOE) :

Avant de procéder au nettoyage de l'échantillon, il est recommandé de déterminer la quantité de matière organique extraite.

La quantité de matière organique extractible (MOE) est mesuré de la façon suivante :

On évapore une quantité connue (jusqu'à 100 ml) de l'extrait de biota sur le plateau d'une plaque chauffante, et on pèse le résidu pour déterminer la quantité de lipides extraits dans la quantité prélevée, puis à partir de là, dans l'échantillon total.

Trois pesées sont effectuées et la moyenne est calculée.

La quantité des lipides (MOE) est donnée par :

$$\text{MOE(ug/g)} = \frac{\text{P2 (g)} \times \text{vol de l'extrait.}}{\text{P1(g) x vol évaporé (ul).}}$$

P1 = quantité d'échantillon extrait.

P2= poids du volume évaporé.

Il faut noter que la quantité de matière organique extractible est calculée à partir des lipides saponifiés et non saponifiés.

- **Purification et fractionnement :**

La purification est une opération servant à éliminer les matières organiques autres que les hydrocarbures, dont la présence chargerait les chromatogrammes les rendant ainsi inexploitable d'une part et créer des interférences d'autre part.

Le fractionnement est une méthode qui permet de séparer les pics sur les chromatogrammes. Elle est basée sur le passage de l'extrait à travers une colonne remplie de produits adsorbants suivie d'une élution avec des solvants de polarité différente.

- **Concentration des extraits :**

L'extrait récupéré à la fin de la purification, environ 120 ml est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 10 ml à une température de 40°C et une pression de 1,5 bars, puis concentré également sous jet d'azote jusqu'à 2 ml (T° = 40°C, débit 1ml/mn).

Les échantillons sont ensuite stockés au réfrigérateur dans de petits flacons appelés « vials » en prenant soin de bien boucher les couvercles afin d'éviter d'éventuelles pertes ou contaminations.

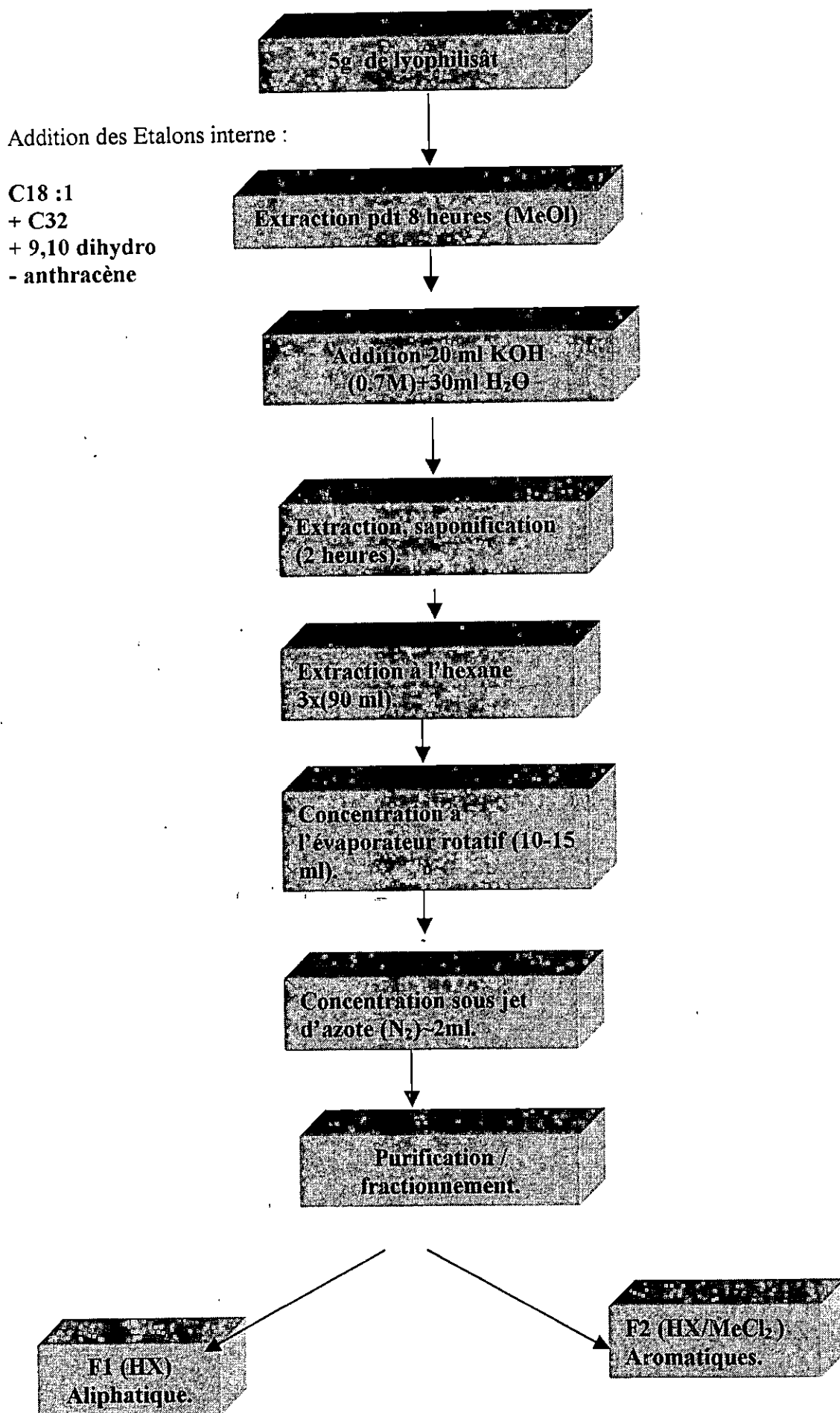


Fig 7 : Résumé des différentes étapes d'extraction des hydrocarbures.

2.2.4. La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) :

La pollution organique du milieu aquatique est un phénomène reconnu depuis une vingtaine d'années.

Pour l'ensemble des polluants organiques recherchés, l'objectif analytique est une différenciation des substances et une identification spécifique : la chromatographie en phase gazeuse.

Elle constitue alors sans conteste la technique de base, particulièrement grâce au développement des colonnes capillaires.

Des Etudes détaillées sur la chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées par Freman (1981) ; et Tranchant et al (1982) .

L'utilisation d'un gaz comme phase mobile en remplaçant des phases liquides a été pour la première fois mentionné, en 1914 par Martin et en collaboration avec James eurent en 1952, l'idée de séparer les solutés à l'état de vapeur.

Ainsi les bases de la chromatographie en phase gazeuse furent posées, ce qui a permis par la suite le développement de cette technique a de très larges applications (chimie, biologie, industrie alimentaire).

Cette technique a l'avantage d'analyser des composés à de très faibles concentrations de l'ordre du nanogramme.

Elle donne de bons résultats du point de vue qualitatif en procédant par une bonne séparation des composés à analyser selon l'expérience qu'on a fait sur des échantillons étudiés au laboratoire.

L'analyse commence à l'instant où on introduit l'échantillon dans l'injecteur qui le porte à l'état de vapeur dans la colonne, mélangé au gaz vecteur ou gaz porteur (en général N_2 , He ou H_2) qui les entraînent à des vitesses inégales.

Le courant gazeux issu de la colonne, trouve un détecteur qui donne un signal enregistré sous la forme d'un pic chromatographique. (fig 1)annexe1.

2.2.5. Analyse quantitative et qualitative :

- Mode opératoire d'analyse chromatographique utilisé :

Echantillon :

solvant :

- Fraction aliphatique : hexane
- Fraction aromatique : hexane / dichlorométhane

Chromatographe :

-Marque : PERKIN ELMER. Modèle 1022.

- Colonne :

- Type capillaire (diamètre interne de 0.25 mm)
- Longueur : 30mm
- Nature support : silice fondue.
- Température maximale : 295°C .

- Détecteur :

Détecteur à ionisation de flamme (FID). La flamme est obtenue avec un mélange Air - H² à une pression de 1 bar (400 ml d'air et 40 ml d'H²) et à une température de 300°C.

- Conditions opératoires :

- Gaz vecteur :

- Débit colonne : 1,5 ml/mn
- Make up: 30ml/mn
- Nature : Hélium

- Injecteur : POC (program on colon).

- Température de la colonne programmée de la manière suivante :

- Température initiale : 70°C pendant 1 mn
- Vitesse de montée : 3°C/mn
- Température finale : 295°C pendant 20 mn
- Température de refroidissement pendant 10 mn

- Soit 100 mn pour une analyse complète.

2.2.5.1. Analyse qualitative :

Elle est réalisée à partir de l'injection d'un standard d'une solution mixte (Aliphatique et Aromatique) fournie par le M.E.S.L

La concentration de chaque composé est donné par le tableau n°1 de l'annexe 1. Le temps de rétention relatif (trr) déterminé à partir du pic de l'air permet l'identification de chaque composé analyse. On procède à l'injection d'un standard une fois par semaine afin de vérifier que les trr ne subissent pas trop de modification.

Les composés aliphatiques à nombre impair de carbone sont identifiés comme ayant un (trr) correspondant au milieu géométrique d'un segment reliant deux composés aliphatiques pairs.

2.2.5.2. Analyse quantitative :

L'analyse quantitative débute par le calcul des facteurs de réponses (RF) de chaque composé sur le standard. Ces facteurs, selon **Gardais (1982)**, indiquent si la surface du pic est proportionnelle à la quantité injectée. Ces facteurs entrent dans l'équation de calcul de la

concentration de l'échantillon. Ceux-ci sont définis comme étant le rapport de la quantité injectée en ng et de la surface du pic en mm².

$$RFc = \frac{Qc}{Sc} \quad (\text{ug/mm}^2)$$

Qc : quantité en (ug) du composé à analyser
Sc : surface en mm² du composé.

Les facteurs de réponses ((R.F) des composés à nombre impair de carbone sont calculés en effectuant la moyenne de deux alcanes à nombres pairs de carbone qui l'entoure.

• **Calcul du rendement :**

Injecté en début de traitement des échantillons, l'étalon interne nous permet de déterminer le rendement de l'analyse.

la quantité injectée étant connue (5ug), le rendement se calcul par la relation suivante :

$$Qt = \frac{Sc \times RFc \times Vfc}{Vic}$$

Sc : Surface de l'étalon en mm²
RFc : facteur de réponse de l'étalon en (ug/mm²)
Vfc : Volume final de travail (150 ul)
Vic : Volume d'injection de l'étalon en ul
Qt : Quantité de l'étalon trouvée en ug.

Le rendement (en pourcentage) est déterminé par la relation :

$$R(\%) = \frac{Qt}{Qi}$$

R(%) Rendement du traitement de l'échantillon.
Qt : Quantité trouvée (ug)
Qi : Quantité injectée (ug) lors du traitement des échantillons

Le rendement, pour la fraction aliphatique est calculé par le n-C₃₂ et le n- C_{18:1}, pour la fraction aromatique c'est le 9,10 Dihydro-anthracène.

• **Calcul de la concentration d'un composé d'hydrocarbure :**

On détermine la quantité trouvée du composé en (ug) d'un échantillon à partir de la relation suivante :

$$C_c \text{ (ug/g P.S)} = \frac{\frac{S_c \times R_{Fc} \times V_{fc}}{V_{ic} \times R} - C_b}{P.S}$$

S_c : Surface du composé (mm^2)

R_{Fc} : Facteur de réponse sur le standard du composé (ug/mm^2)

V_{fc} : Volume final de travail de l'éch (200 ul)

V_{ic} : Volume d'injection de l'éch (0,3 ul)

R_c : Rendement de l'éch en (%)

C_b : Concentration du composé dans le blanc (ug)

$P.S$: Poids sec (en gramme).

• **Calcul de la concentration du massif non résolu (U.C.M) :**

La concentration de l'U.C.M se calcule en deux étapes :

• **Calcul de la surface :**

Le calcul de la surface de l'U.C.M est obtenue après la mesure du poids d'une unité de surface référence (un carré de $10.000 \text{ mm}^2 = 0,54610 \text{ g}$) à partir du papier de l'enregistreur.

On calque l'U.C.M sur le même papier, on coupe la surface obtenue et on la pèse.

Sachant le poids de l'unité référence et par une règle de trois on obtient la surface de l'U.C.M de chaque échantillon.

• **Calcul du facteur de réponse (RF) :**

Le calcul du RF est obtenu en calculant la moyenne des RF des pics qui émergent de l'U.C.M

$$U.C.M(\text{ug/g p.s}) = \frac{\frac{S_{ucm} \times R_{F} \times V_{fe}}{V_{ic} \times R}}{P.S}$$

S_{ucm} : Surface du massif non résolu (mm^2)

R_F : Facteur de réponse moyen (ug/mm^2)

V_{fe} : Volume final de travail de l'éch (200 ul)

Vic : Volume d'injection de l'éch (ul)
 R : Rendement de l'échantillon
 P.S : Poids sec de l'éch en gramme.

2.2.6.Exercices d'intercalibration :

Pour surmonter les problèmes et aider les instituts de recherche méditerranéens dans leurs projets sur la surveillance continue des hydrocarbures dans les organismes et les sédiments marins, des exercices d'intercalibration sur des échantillons standards sont organisés, dans le cadre du MED-POL, par le M.E.S.L. de l'A.I.E.A. sis à Monaco. Les résultats communiés tant dans l'ensemble du monde que dans la région Méditerranéenne, font l'objet d'une compilation et d'un traitement statistique. Dans cette étude, nous avons utilisé un échantillon standard d'organismes marin codé AIEA-142 :

2.2.6.1.But des exercices d'intercalibration :

Ils permettent d'apprécier la justesse de la méthode d'analyse choisie. Cette appréciation concerne toute la procédure d'analyse de l'extraction jusqu'à l'analyse en Chromatographie en phase gazeuse.

Le nombre de résultats obtenus ne permet pas d'apprécier la précision de la méthode par un test statistique, mais permet néanmoins la comparaison des valeurs du standard à celles trouvées par le M.E.S.L..

Les résultats obtenus (tab 4) concernent deux fractions obtenues par CPG : les aliphatiques (Σ aliphatiques résolus, $\Sigma C_{14} - C_{34}$ et le phytane) et les aromatiques (Σ aromatiques résolus, le total des aromatiques, le chrysène, le phénanthrène, l'anthracène et le pyrène).

Tableau n°4 - Valeurs trouvées, valeurs de références de l'échantillons de l'AIEA.

Composés	Valeurs trouvée (ug/g p.s).	Valeurs référence (AIEA) (ug/g p.s)
$\Sigma C_{14} - C_{34}$ (1)	47,57	5,2
$\Sigma C_{14} - C_{34}$ (2)	56,26	
$\Sigma C_{14} - C_{34}$ (3)	237,47	
Σ résolus (1)	53,79	9,2
Σ résolus (2)	63,49	
Σ résolus (3)	264,88	
Phytane (1)	1,83	0,12
Phytane (2)	2,13	
Phytane (3)	8,08	
Σ aromatiques résolus (1)	60,04	9,8
Σ aromatiques résolus (2)	57,51	
Σ aromatiques résolus (3)	70,58	
Total des aromatiques (1)	126,1	42
Total des aromatiques (2)	149,22	
Total des aromatiques (3)	274,1	
Chrysène (1)	4,48	0,032
Chrysène (2)	4,32	
Chrysène (3)	9,38	
Phénanthrène (1)	5,86	0,06
Phénanthrène (2)	5,34	
Phénanthrène (3)	12,27	
Pyrène (1)	4,76	0,057
Pyrène (2)	4,74	
Pyrène (3)	10,29	
Anthracène (1)	5,45	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Anthracène (2)	5,03	
Anthracène (3)	11,20	

(1) – (2) : Première serie
d'échantillon traité
(3) : Deuxième série
d'échantillon traité.

Ces résultats indique que l'échantillon est plus sujet à des contaminations qu'a des pertes. Ceci peut être expliqué par différentes hypothèses admises, et qui sont :

- *La stabilité de l'échantillon à la conservations dans le réfrigérateur.
- *Possible volatilisation des hydrocarbures légers (aliphatiques).
- *Des pertes ou des contaminations peuvent surgir lors de l'étape délicate de la purification/fractionnement.

Cependant, cette méthode d'analyse (CPG) donne en général de bons résultats.

**CHAPITRE 3 : RESULTATS ET
INTERPRETATIONS**

3-Hydrocarbures aliphatiques ou non aromatiques (H.N.A) mesurés par CPG :

3.1.Distribution des concentrations totales :

Les estimations des hydrocarbures aliphatiques dans les moules prélevés au niveau du port d'Alger sont illustrées par la fig 8. Le total des aliphatiques présente une dispersion spatiale assez importante dans les trois classes de taille t_1, t_2, t_3 des trois espèces tel que :

t_1 : individus de grande taille

t_2 : individus de taille moyenne

t_3 : individus de petite taille.

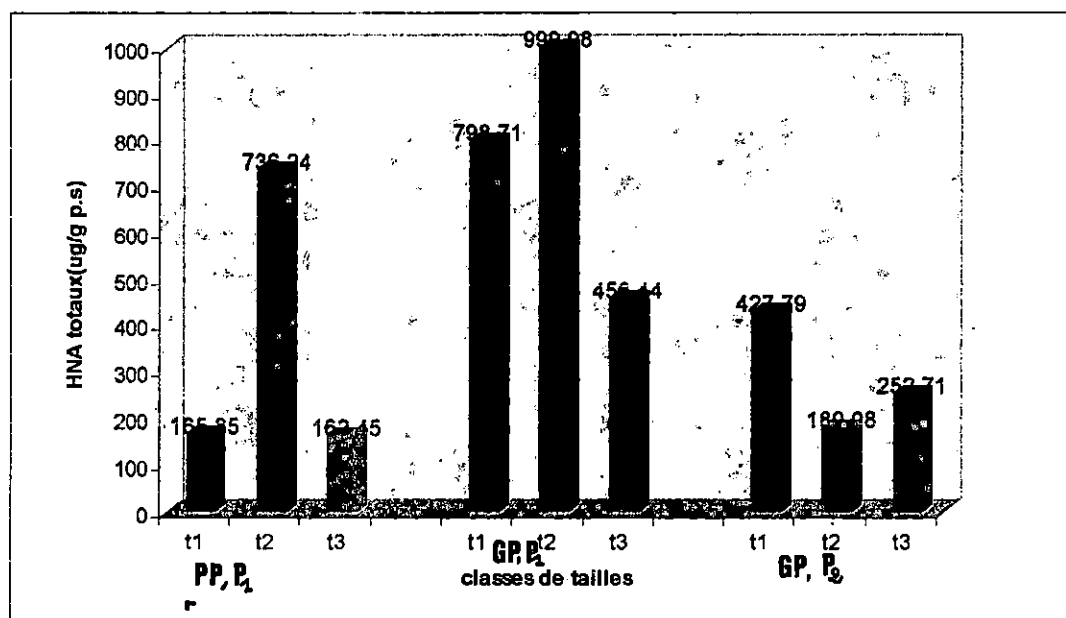


Fig 8 :Evolution des teneurs en HNA dans les trois classes de taille des trois espèces du port d'Alger.

Les deux espèces concernant le premier prélèvement (P₁) sont *Perna perna* (Pp, P₁) et *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₁), par contre dans le 2^{ème} prélèvement P₂ seule *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂) a été identifiée.

Les résultats démontrent que l'accumulation des hydrocarbures aliphatiques est plus grande dans les organismes qui appartiennent aux classes de moyennes grandeurs, concernant le 1^{er} prélèvement (736,24 ug/g p.s, 999,98 ug/g p.s)

Contrairement au 2^{ème} prélèvement, les plus grandes teneurs appartiennent à la classe des individus de grande taille (427,79 ug/g p.s) et on note également que l'accumulation chez les individus de petite taille (252,71 ug/g p.s) est plus grande que celle des individus de taille moyenne (180,08 ug/g).

Cette situation, paradoxale à première vue, peut être expliquée en tenant compte de leur taux de filtration qui diffère d'une classe de grandeur à l'autre.

Ainsi, les organismes de petite taille filtrent dans des conditions normales 274 ml/h, tandis que ceux d'une taille plus grande seulement 190 ml/h, ceux qui ont une taille moyenne filtrent 233 ml/h :

A ces volumes d'eau correspondant, normalement des quantités différentes de suspensions (organiques, phytoplanctons, bactéries,.....) donc les moules reflètent d'une façon différente les teneurs en hydrocarbures du milieu liquide qui les entoure.

Ces teneurs en HNA trouvées ne sont pas comparables à celles enregistrées par **Mc Leod et al (1977)** (220 – 460 ug/g p.s) à Puget – sound (USA) lors d'une pollution chronique.

Clarck et finely (1973) à Washington , enregistrent une valeur de 50 ug/g p.s lors d'une forte pollution par le rejet du Fuel n°2.

De même **Fossato et Canzonier (1976)** dans leur analyse des moules contaminées en conditions contrôlées par une solution d'huile diesel, enregistrent des valeurs allant de 222 ug/g à 460 ug/g p.f.

3.2.Composition et teneurs :

L'étude de l'allure des chromatogrammes permet de caractériser deux aspects : les composés résolus et le massif non résolu ou Unresolved Complex Mixture (UCM).

3.2.1. Le massif non résolu :

Il est présent dans l'ensemble des échantillons sous la forme d'une « Bosse » ou « Cloche » ou « Massif ». Il résulte de la co-élution ou du chevauchement des pics dus à certaines familles de composés (cyclanes et certaines alcanes ramifiés) ne pouvant être résolus par la colonne capillaire. **Mille et al (1982), Melzian et Lake (1986 / 1987) et Bouloubassi et Saliot (1993)**.

Ce massif non résolu témoigne de la présence d'un mélange fort complexe d'hydrocarbures. Ces molécules sont résistantes à la biodégradation. De ce fait elles s'accumulent dans les organismes. Ce « Massif » apparaît très tôt lors du vieillissement et de la dégradation du pétrole.

Boehm et al (1981) et Bodennec et al (1983) dans des études du vieillissement du pétrole provenant de deux accidents majeurs sur les côtes Bretonnes, respectivement, « l'Amoco – cadiz » et le « Tanio », montrent que ce massif, au fur et à mesure du temps, prend de l'importance. Cette dernière est le résultat d'un processus bactérien ou chimique.

La concentration en UCM varie sur l'ensemble des espèces de 34,18 à 515,58 ug/g p.s (fig 9) **Kennicut et al (1988)** indiquent que des concentrations de 5 à 10 ug/g de p.s. d'UCM caractérisent l'origine biogénique.

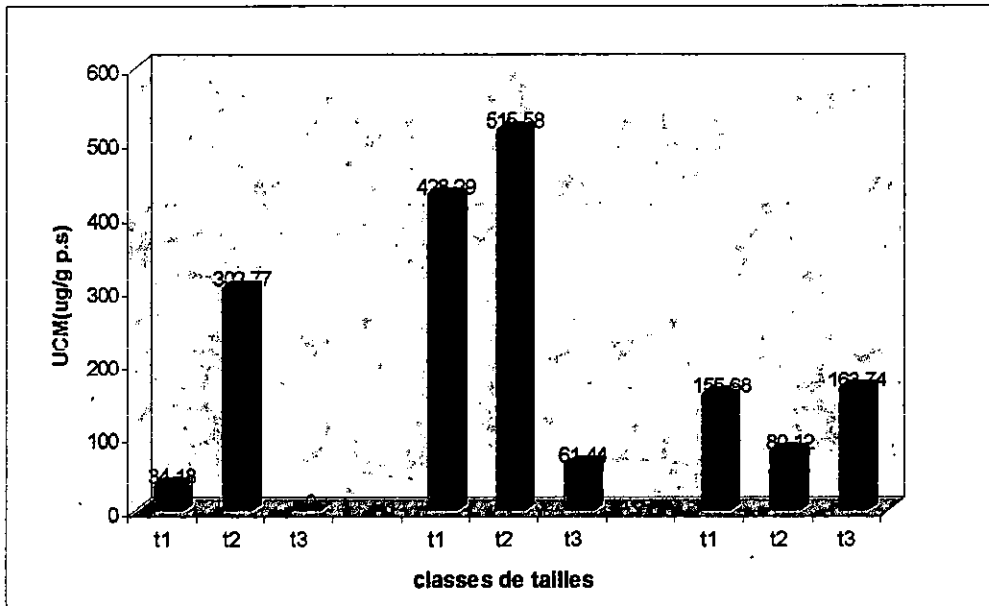


Fig 9 : Evolution des teneurs en UCM dans les trois classes de tailles des trois espèces.

On remarque que la plus forte concentration en UCM est de 64,79% du total des aliphatiques, et est représentée par les individus de petite taille de (GP, P₂) (Mytilus galloprovincialis du 2^{ème} prélèvement) (fig10).

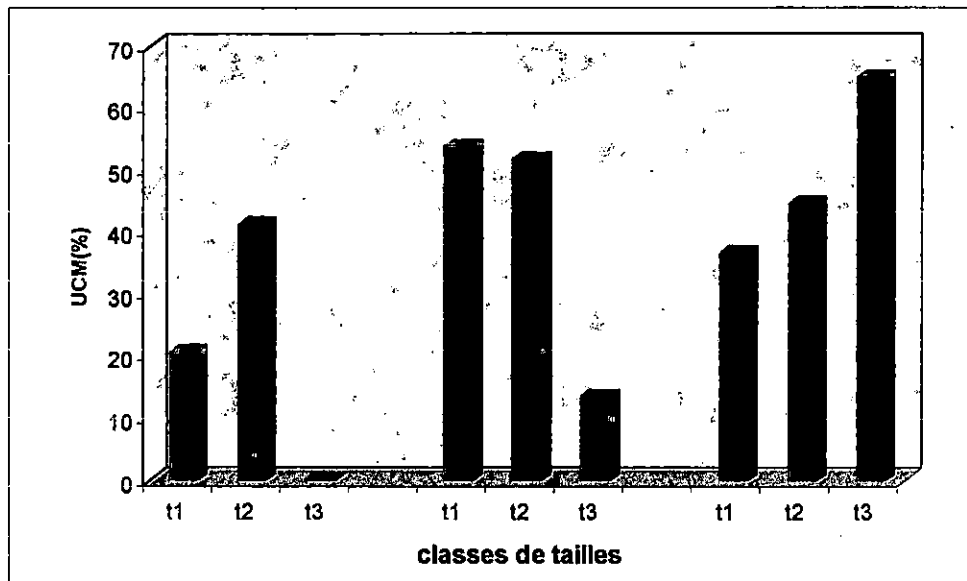


Fig10 : Evolution des pourcentages en UCM dans les trois classes de taille des trois espèces.

Mytilus galloprovincialis du 1^{er} prélèvement, présente des concentrations allant de 13,4% à 53,62% du total des aliphatiques alors que pour l'espèce Perna perna, les valeurs évoluent dans un intervalle plus réduit [20,61% - 41,12%].

3.2.2. Les hydrocarbures résolus:

Du massif non résolu (UCM) émerge un certain nombre de pics résolus dont la plupart correspondent à des alcanes linéaires (n-C₁₄ à n-C₃₄) et ramifiés (pristane, phytane et squalane).

- Les n-alcanes :

La composition des n-alcanes est en général identique dans les trois classes de tailles de chaque espèce, excepté les individus de taille moyenne de *Perna perna* qui présentent une valeur plus importante (229,42 ug/g de p.s) (fig 11).

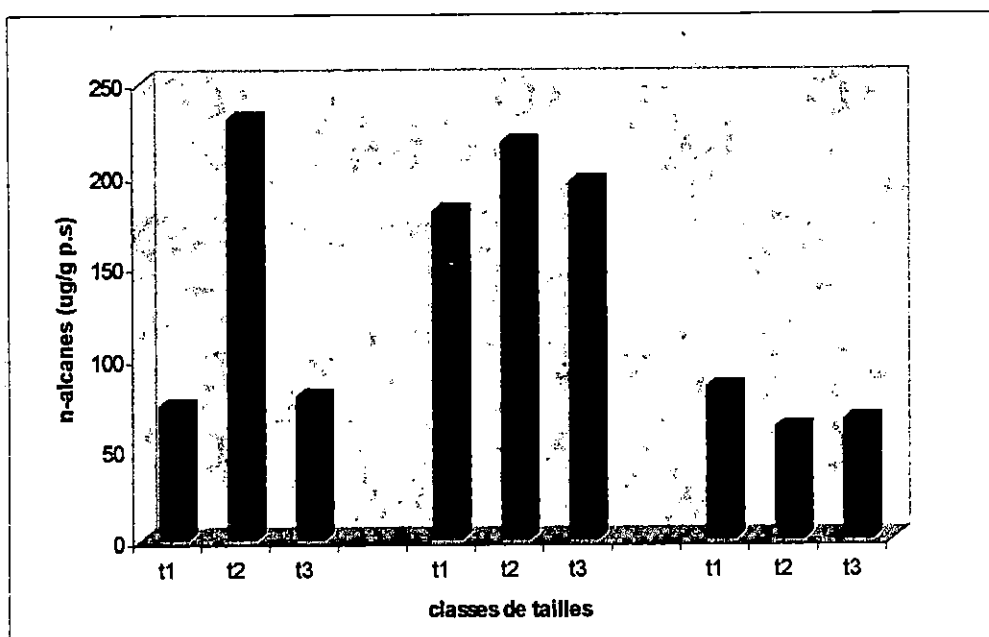


Fig11 : Evolution des teneurs en n-alcanes dans les trois classes de tailles des trois espèces.

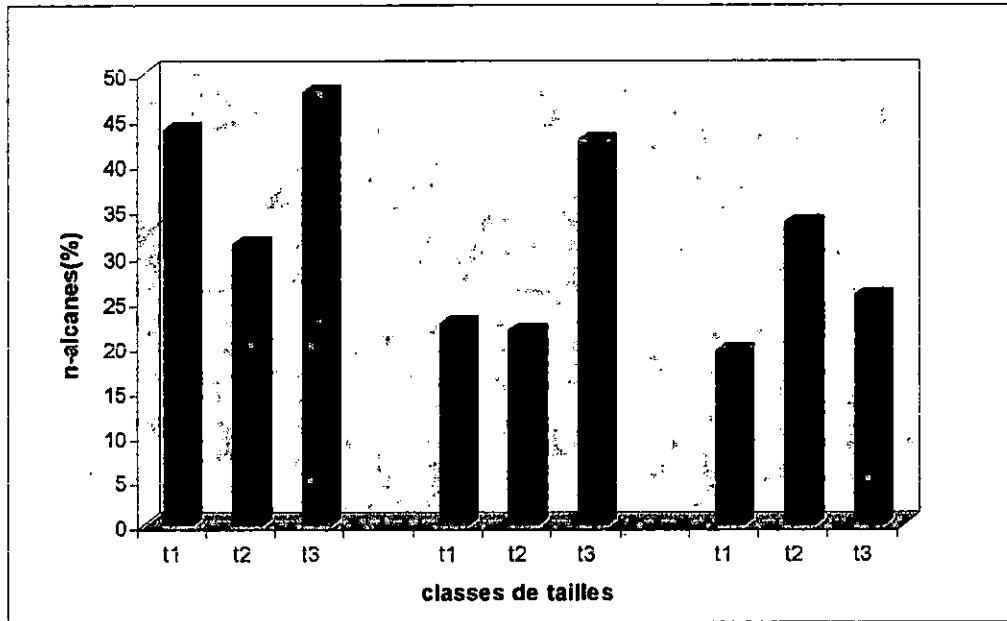


Fig12 : Evolution en pourcentages des n-alcane dans les trois classes de tailles des trois espèces.

- Les iso-alcane ou isoprénoïdes :

Les iso-alcane identifiés dans l'ensemble des espèces sont au nombre de 3 : le pristane, le phytane et le squalane.

On note une forte concentration chez l'espèce *Perna perna* pour les échantillons de taille moyenne (34,26 ug/g de p.s).

La distribution est pratiquement identique chez *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₁) pour les trois classes de tailles.

Par contre, on note l'absence des isoprénoïdes de la classe moyenne, de *Mytilus galloprovincialis* lors du 2^{ème} prélèvement (fig 13).

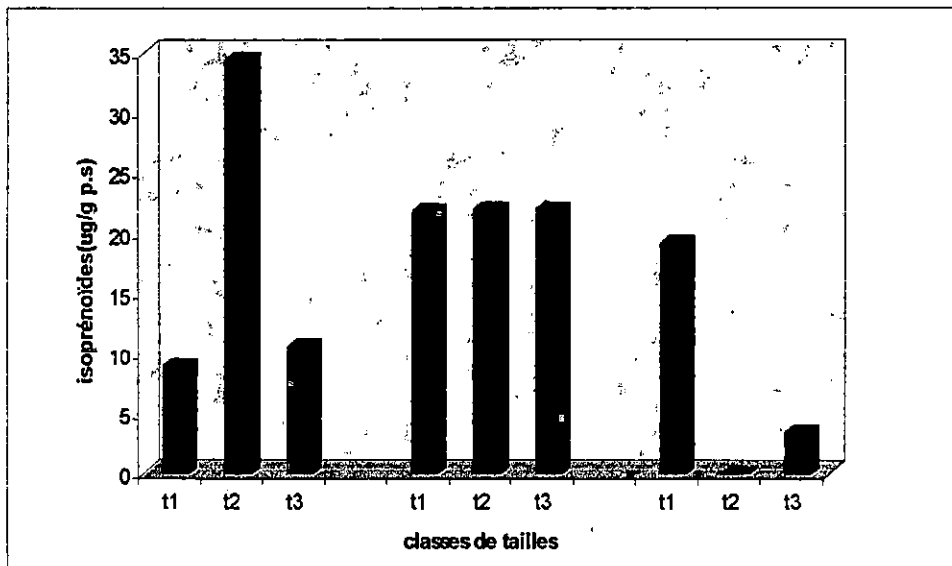


Fig13 : Evolution des teneurs en Isoprénoïdes dans les trois classes de tailles des trois espèces.

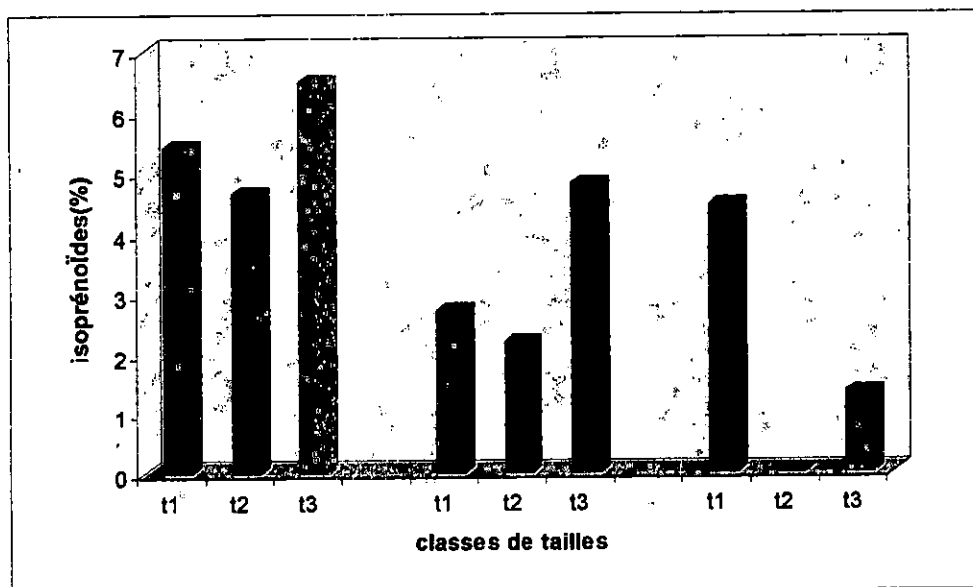


Fig14 :Evolution en pourcentage des Isoprénoïdes dans les trois classes de tailles des trois espèces.

En proportion, les isoprénoïdes sont moins importants que les n-alcanes (fig 14).

3.3. Approche multi-diagnostique :

Proposé par **Saliot et al. (1992)**, elle permet de caractériser l'origine des hydrocarbures, leur importance et leur évolution. Cette approche est établie par le calcul d'un certain nombre de rapports UCM/résolus, CPI₂₅₋₃₁, CPI₁₅₋₂₁, CPI₂₁₋₃₅, pairs/impairs, pristane/phytane, C₁₇/pristane, C₁₈/phytane, C₁₉/UCM, Phytane/UCM et Isoprénoïdes/n-alcanes.

3.3.1. UCM/Résolus :

Le rapport UCM/résolus caractérise la charge en hydrocarbures pétroliers dans le sédiment et la chair des organismes (**Payne et al., 1985**). De ce fait son étude permet de signaler l'importance de ces apports. Plus ce rapport augmente et plus la charge pétrolière est importante.

Dans notre cas, on remarque que les valeurs trouvées dans chaque classe de taille des trois espèces sont faibles, elle varient de 0.28 à 2.41 (fig 15)

Mazurek et Simoneit (1984) in **Bouloubassi et Saliot (1993)** estiment qu'un rapport UCM/résolus > 4 est un critère évident de l'importance de la contamination par les hydrocarbures pétroliers.

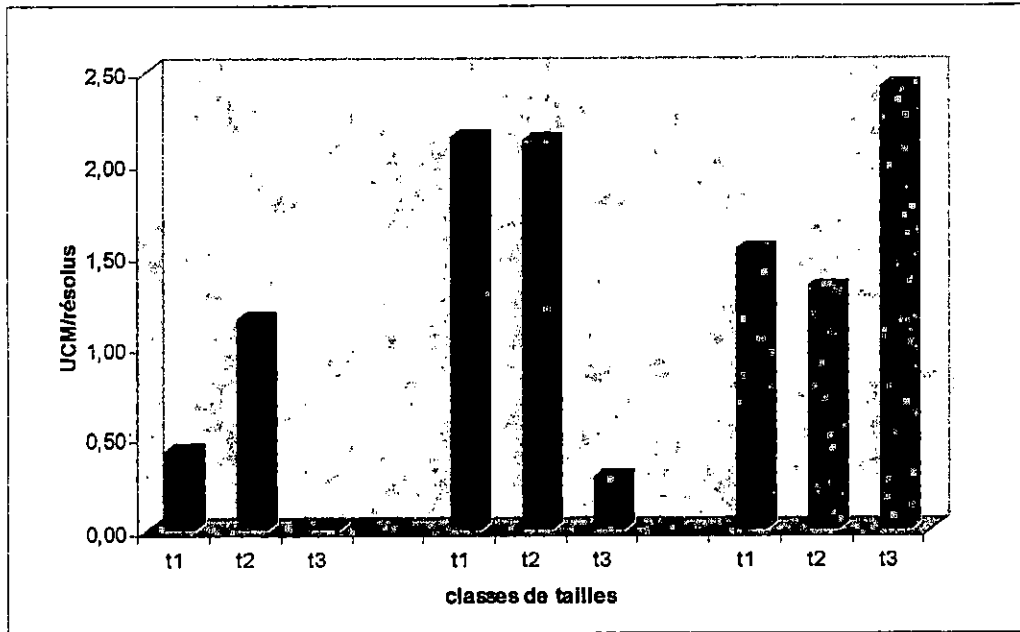


Fig15: Evolution du rapport UCM/résolus dans les trois classes de tailles des trois espèces.

3.3.2. Le CPI₂₅₋₃₁, CPI₁₅₋₂₁, CPI₂₁₋₃₅, R₂₉₋₃₁, Pairs /impairs :

Ces rapports indiquent la dominance des hydrocarbures à nombre impair de carbone sur ceux à nombre pair.

Le « Carbon Preference Index » ou CPI₂₅₋₃₁ :

Défini par Cooper et Bray (1963) in Bodennee et al. , (1981) et Morel et Courtot (1981) pour la série d'hydrocarbures n-C₂₅- n-C₃₁. La formule de cet index est la suivante :

$$\text{CPI}_{25-31} = 1/2 \times \left[\frac{\begin{array}{c} n=31 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=25 \end{array}}{\begin{array}{c} n=30 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=24 \end{array}} + \frac{\begin{array}{c} n=31 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=25 \end{array}}{\begin{array}{c} n=32 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=26 \end{array}} \right]$$

Selon la valeur obtenue, ce rapport caractérise la provenance des hydrocarbures :

- CPI » 1 : l'origine est terrestre marine ou continentale.
- CPI ≈ 1 : l'origine est pétrolière.
- CPI < 1 : Les hydrocarbures proviennent des bactéries contenues dans le sédiment (Morel et al., 1992).

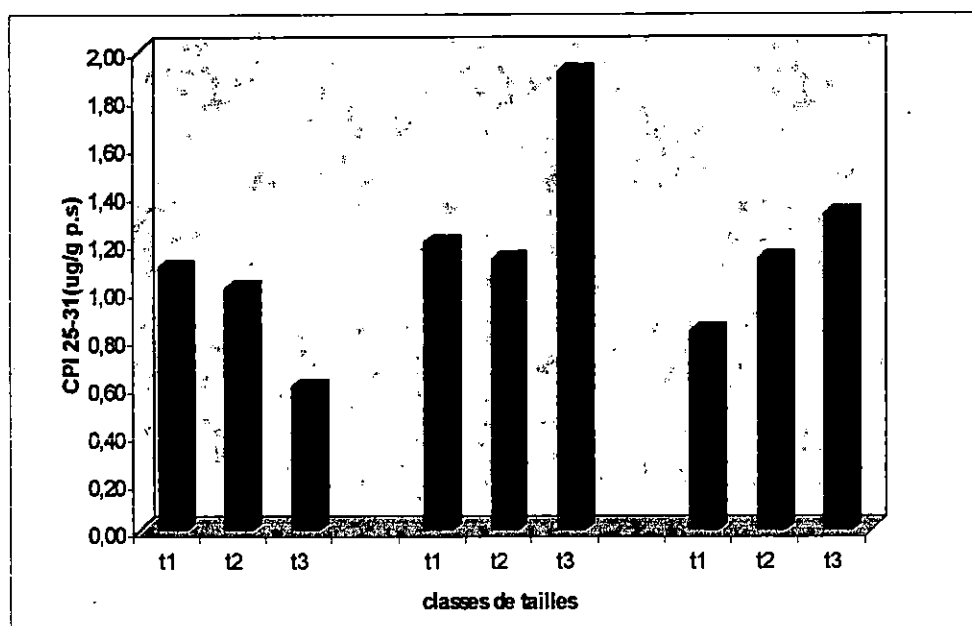


Fig16 : Evolution du CPI₂₅₋₃₁ dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Ce rapport défini pour l'ensemble des échantillons, présente des valeurs faibles, variant entre 0,60 et 1,91.(fig 16).

. Le «Carbon Préférence Index» CPI₁₅₋₂₁ : (Morel et al., 19991)

Ce carbone est défini pour la série n-C₁₅ – n C₂₁ , il offre la possibilité de connaître l'origine des hydrocarbures. La formule de cet index est :

$$\text{CPI}_{15-21} = \frac{1}{2} \times \left[\frac{\begin{array}{c} n=21 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=15 \end{array}}{\begin{array}{c} n=20 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=14 \end{array}} + \frac{\begin{array}{c} n=21 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=15 \end{array}}{\begin{array}{c} n=22 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=16 \end{array}} \right]$$

Selon la valeur obtenue, ce rapport caractérise la provenance des hydrocarbures :

CPI > 1 : Hydrocarbures d'origine phytoplanctonique ou algale.

CPI > 1 : Hydrocarbures provenant des plantes terrestres.

CPI ≈ 1 : Hydrocarbures d'origine pétrolière.

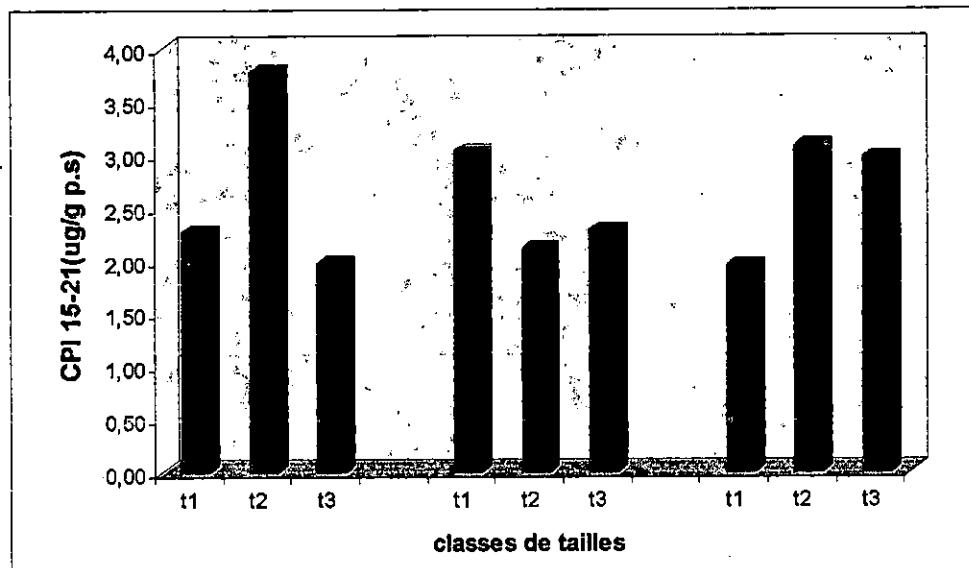


Fig17: Evolution du CPI₁₅₋₂₁ dans les trois classes de tailles des trois espèces

Les valeurs enregistrées, sont toutes supérieures à 1, pour les trois espèces et dans les trois classes de tailles, elle varient entre 1,94 et 3,77 (fig17). On peut parler donc d'une origine phytoplanctonique ou algale.

. Le « Carbon preference Index » CPI₂₁₋₃₅ :

Selon la valeur de CPI obtenue, ce rapport caractérise l'origine des hydrocarbures :

$$\text{CPI}_{21-35} = 1/2 \times \left[\frac{\begin{array}{l} n=35 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=21 \end{array}}{\begin{array}{l} n=34 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=20 \end{array}} + \frac{\begin{array}{l} n=35 \\ \Sigma C \text{ impair} \\ n=25 \end{array}}{\begin{array}{l} n=36 \\ \Sigma C \text{ pair} \\ n=22 \end{array}} \right]$$

CPI >> 1 : Apports terrestres à partir des cires cuticulaires des végétaux supérieurs.
 CPI ≈ 1 : Origine biogène marine.
 CPI < 1 : pollution pétrolière.

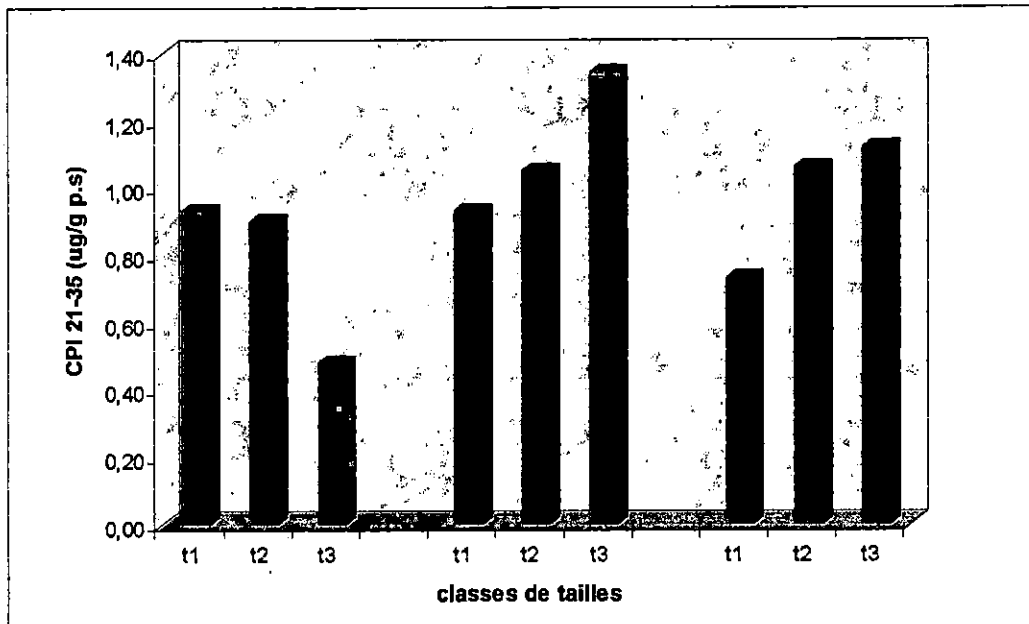


Fig18 : Evolution du CPI 21-35 dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les résultats des CPI₂₁₋₃₅ sont inférieurs à 1 chez *Perna perna*.
 Pour *Mytilus galloprovincialis*, les valeurs sont supérieures à 1 sauf pour la classe des individus de grande taille.(fig18).

. R₂₉₋₃₁ : (Tissot et al. in Ducreux et Marchand,1981)

Ce rapport caractérise la prédominance des hydrocarbures impairs à 29 et 31 carbones ou celle des hydrocarbures pairs à 28,30 et 32 carbones, sa formule est la suivante :

$$R_{29-31} = \frac{2 \times (C_{29} + C_{31})}{C_{28} + 2 \times C_{30} + C_{32}}$$

Si $R > 1$: Prédominance des impairs.

Si $R = 1$: Pas de prédominance.

Si $R < 1$: Prédominance des pairs.

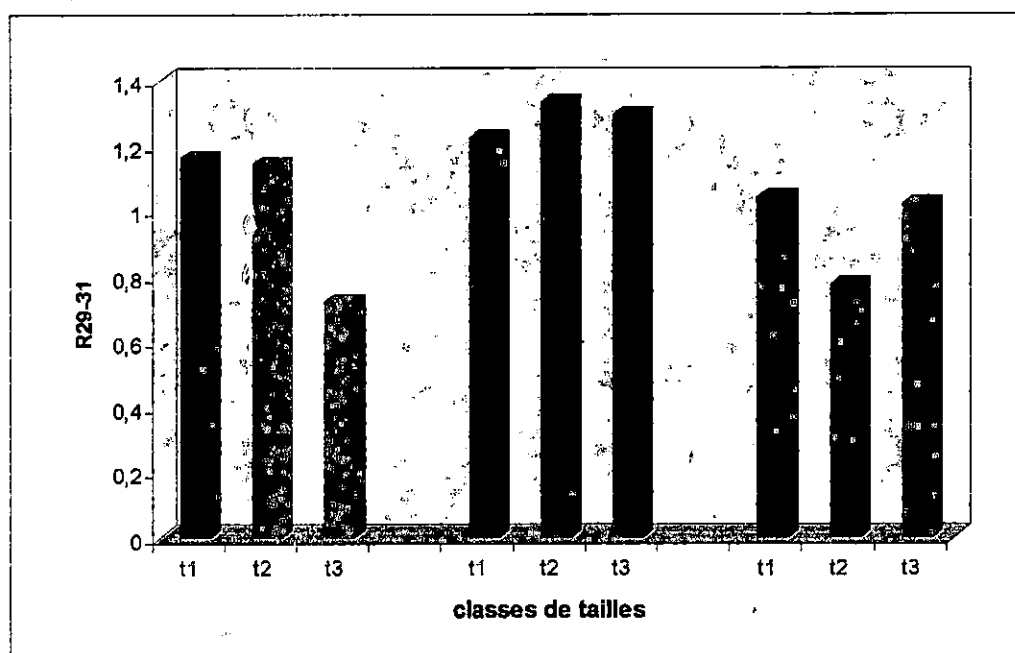


Fig19 : Evolution du R_{29-31} dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les valeurs obtenues sont pratiquement toutes supérieures à 1 sauf pour la classe des individus de petite taille (t_3) de l'espèce *Perna perna* et les individus de taille moyenne (t_2) de *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂). (fig19).

. Le rapport Pairs /Impairs : (Payne et al., 1985).

Il renseigne sur la prédominance des hydrocarbures à nombre pair de carbones (C_{14} à C_{34}) sur ceux à nombre impairs (C_{15} à C_{33}).

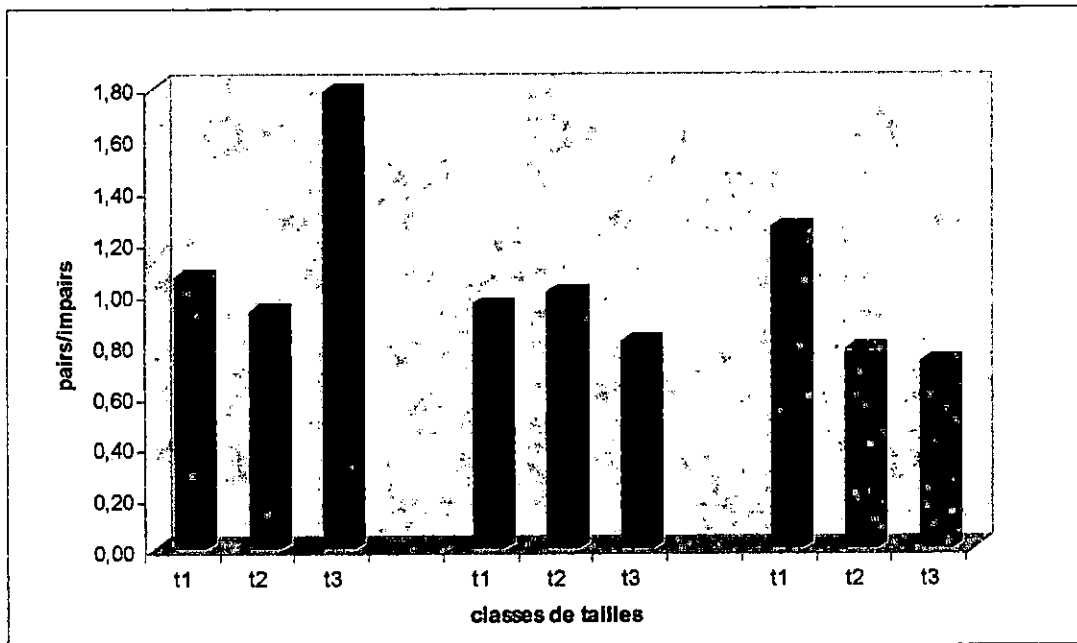


Fig20 : Evolution du rapport Pair/Impair dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Chez l'espèce *Perna perna*, les valeurs obtenues présentent une dominance des pairs pour les classes de taille t_1 et t_3 par contre la classes de taille t_2 présente une dominance des impairs.(fig20).

L'espèce *Mytilus galloprovincialis* (GP, P_1) montre qu'il y a une dominance des impairs, et également pour (GP, P_2).

Discussion des résultats :

L'analyse des rapports chromatographiques, montre l'influence des apports d'origine terrigène (CPI $_{25-31} > 1$, CPI $_{21-35} > 1$, R $_{29-31} > 1$).

Le rapport CPI $_{15-21} > 1$ dénote la présence d'hydrocarbures d'origine phytoplanctonique ou algale. Sauf pour l'espèce *Perna perna* qui présente des valeurs révélatrices d'une contamination d'origine pétrolière.

Le rapport UCM/ résolu ne révèle pas une importante contamination par les hydrocarbures à laquelle est soumise cette espèce dans ce secteur.

La faible prédominance des impairs /pairs (CPI $_{25-31} \approx 1$, Pair /impair > 1) est relevée chez l'espèce *Perna perna*. L'origine pétrolière des hydrocarbures est donc fortement probable pour cette espèce.

La proportion élevée des n-alcanes jointe au fait que ces constituants du pétrole se dégradent rapidement, nous incite à penser que la majeure partie des hydrocarbures présents dans le port sont issus de pollution récente.(Awad, 1979).

3.3.3. Les rapports pristane/phytane, C₁₇/pristane, C₁₅/phytane, C₁₉/UCM, phytane/UCM, et Isoprénoïdes/Alcanes :

3.3.3.1. Le rapport pristane /Phytane : (Albaigès et al.,1978 et Bodennec et al.,1983).

Ce rapport permet d'identifier la provenance des hydrocarbures pétroliers. Ainsi des rapports légèrement supérieurs à 1 caractérisent des pétroles de type Algerian & Lybian light (Albaigès et al.,1978).(fig21).

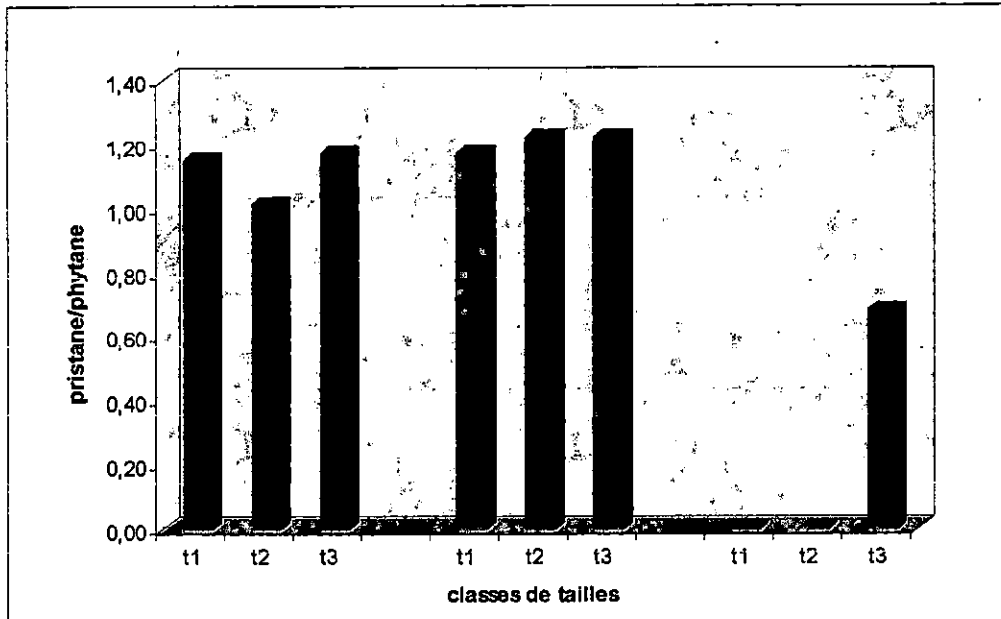


Fig21 : Evolution du rapport Pristane/Phytane dans les trois classes de tailles des trois espèces.

3.3.3.2. Les rapports C₁₇ / pristane, C₁₈/Phytane et C₁₉ /UCM : Ducreux et Marchand, 1981 ; Thompson et Elington, 1978 in Morel et Courtot, 1981 ; Burns et al., 1982 ; Bodennec et al.,1983).

Ces rapports permettent d'estimer le taux de dégradation des hydrocarbures. Les isoprénoïdes sont des alcanes ramifiés très résistants à la dégradation bactérienne au contraire des alcanes normaux (Burns et al.,1982 ; Bodennec et al.,1983).

Le rapport C₁₉ /UCM situe l'évolution des n-alcanes par rapport au vieillissement du pétrole. Des valeurs élevées de ces rapports indiquent une faible dégradation des hydrocarbures et inversement le contraire.

▪ Le Rapport C₁₇/Pristane :

Les valeurs enregistrées pour le rapport C₁₇/Pristane présentent un maximum de 7,99 chez l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (GP₁ P₂) dans la classe de petits grandeurs.

Les valeurs sont plus faibles concernant les espèces du 1^{er} prélèvement, elles varient de 0,89 jusqu'à 1,08. (Fig22).

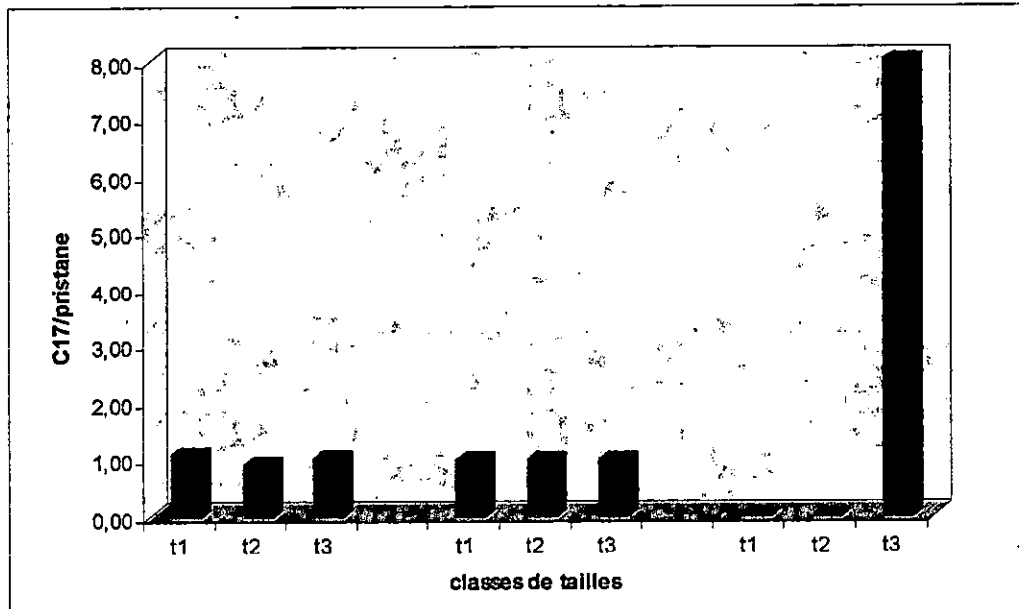


Fig22 : Evolution du rapport C₁₇/Pristane dans les trois classes de tailles des trois espèces.

▪ Le Rapport C₁₈/Phytane :

L'évolution du rapport C₁₈/ phytane est quasi semblable à celle du C₁₇ /Pristane. La valeur la plus importante est enregistrée au niveau de la classe de petites grandeurs de l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (GP ,P₂) (2.72). par contre, les espèces du 1^{er} prélèvement présentent es valeurs allant de 0,08 à 1,19 (Fig23)

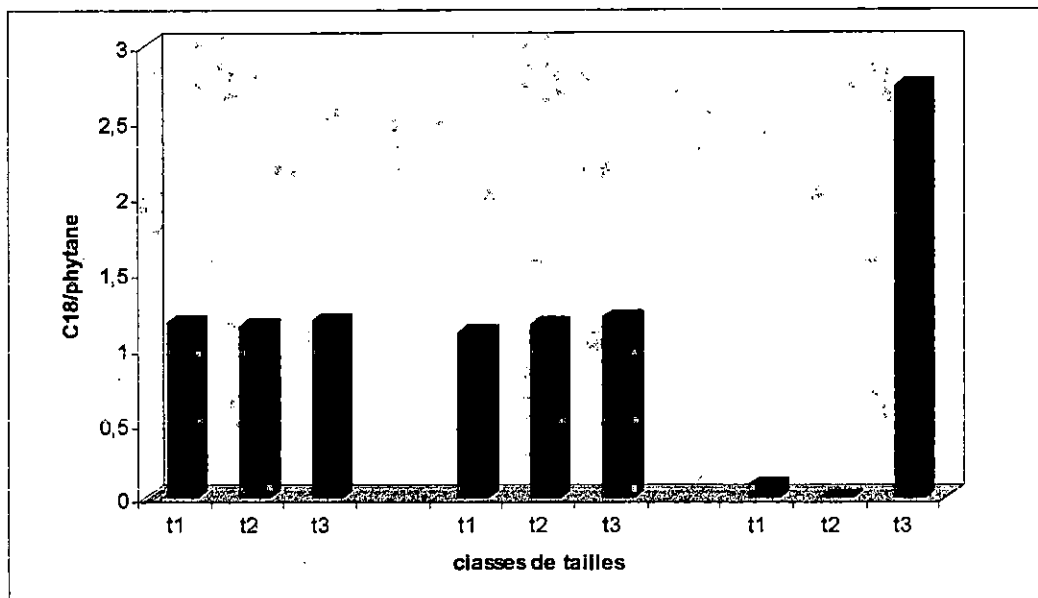


Fig23 : Evolution du rapport C₁₈/Phytane dans les trois classes de tailles des trois espèces.

▪ **Le rapport C_{19}/UCM :**

Le rapport C_{19}/UCM présente chez *Perna perna* un maximum de 0,11, et une valeurs de 0,15 chez *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₁). cette valeur maximale est de 0,07 chez *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₂) (Fig24).

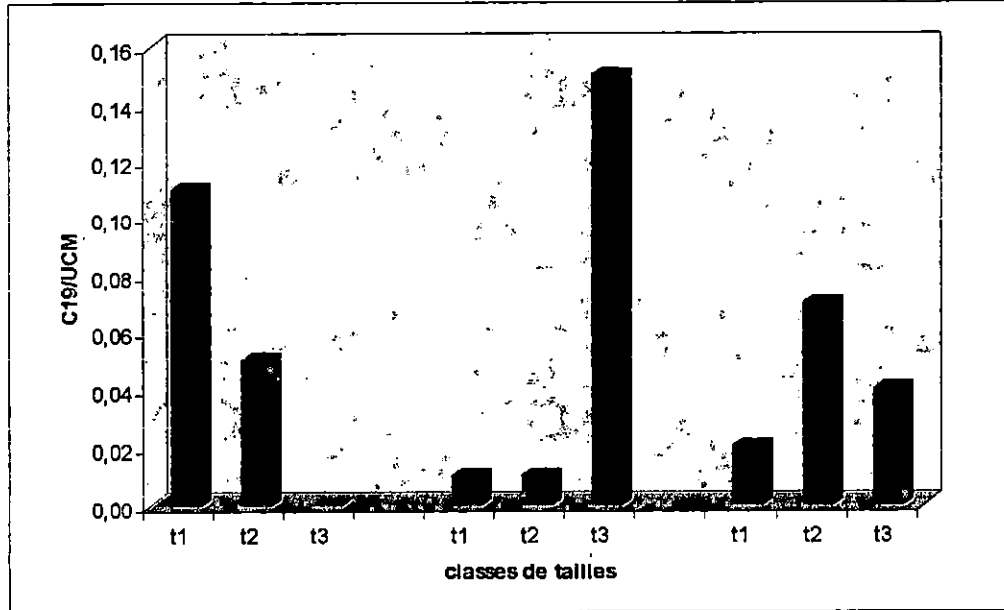


Fig24 : Evolution du rapport C_{19}/UCM dans les trois classes de tailles des trois espèces.

3.3.3.3 Le rapport Phytane/UCM : (Morel et Courtot,1981 ; Burns et al. , 1982).

Il nous renseigne sur l'intensité de l'activité bactérienne par la dégradation de l'isoprénoïde phytane par rapport à l'UCM.

Des valeurs élevées sont indicatrices d'une faible activité bactérienne au contraire de faibles valeurs qui illustrent une importante activité .

Ce rapport montre une dispersion spatiale assez importante. Les valeurs enregistrées sont de faibles teneurs, elles varient entre 0,01 et 0,10. (Fig 25).

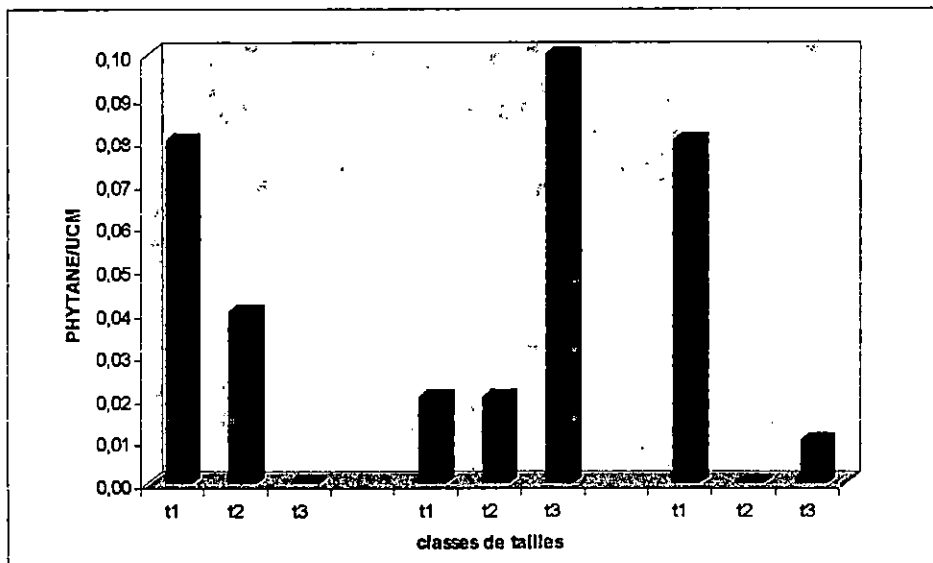


Fig25 : Evolution du rapport Phytane/UCM dans les trois classes de tailles des trois espèces

3.3.3.4. Le rapport Isoprénoïdes /Alcanes : (Boehm et al. , 1981).

Ce rapport caractérise le processus de dégradation microbien des hydrocarbures. Des valeurs élevées dénotent une dégradation significative au contraire de faibles valeurs.

Le rapport Isoprénoïdes /Alcanes présente la plus forte valeur dans la classe des individus de grande taille de *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂).

Les valeurs varient entre 0,11 et 0,15 chez *Perna perna* et *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₁). (Fig 26).

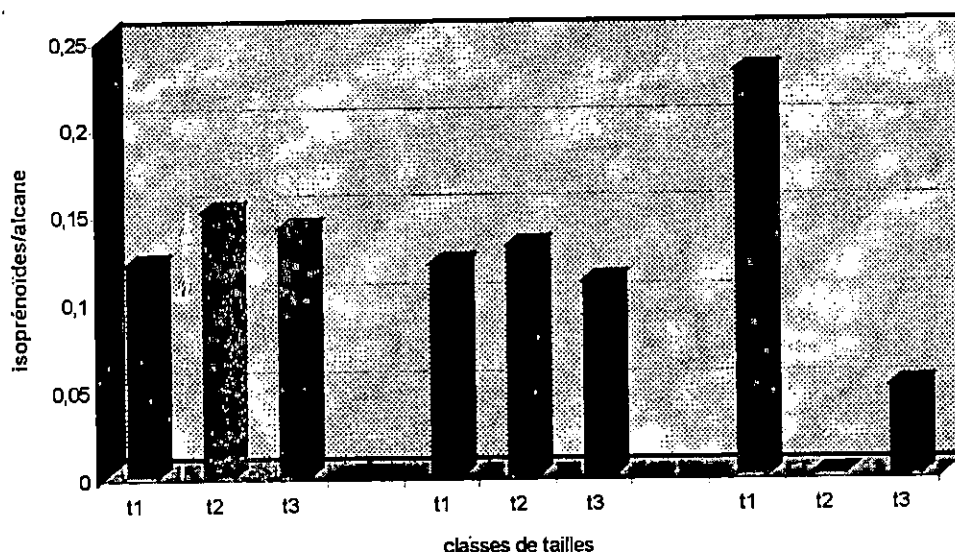


Fig26 : Evolution du rapport Isoprénoïdes/Alcanes dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Discussion des résultats :

Le rapport pristane /phytane est utilisé pour identifier l'origine géographique du pétrole. Les valeurs obtenues sur l'ensemble des espèces caractérisant le pétrole algérien (Albaigès et al. ,1978).

Les valeurs indiquées par les rapports C₁₇/pristane, et C₁₈/phytane montrent qu'il y a une forte dégradation au niveau du port excepté pour la classe des individus de petite taille de l'espèce *Mytilus galloprovincialis* du 2^{ème} prélèvement.

L'activité bactérienne (phytane /UCM) est importante au niveau du port d'Alger. La dégradation des n- alcanes par rapport au vieillissement du pétrole (C₁₉/UCM) semble être forte dans l'ensemble des espèces et au niveau des deux prélèvements.

La dégradation microbienne (Isoprénoïdes /Alcanes) est intense surtout pour la classe des individus de grande taille de *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₂).

Il semble, au vu de ces résultats que les hydrocarbures contenus dans les moules prélevées au port d'Alger présentent un processus de biodégradation important. Les fortes teneurs en

teneurs en hydrocarbures favorisent le développement de micro-organismes, aussi divers que des bactéries, des levures et des moisissures.

Wang et al. (1982) ont présenté quelques genres pour les trois catégories précitées :

Les bactéries (600 souches identifiées) : pseudomonas, vibro, Acinobacter, corynebacterium, Anthrobacter, Bacillus,....

Les levures (500 souches) : Candida, Rhodotorula,.....

Les moisissures (450 souches) : Pénicillium, Aspergillus,.....

Ballerini et al. (1981) montrent que ces espèces utiliseront, en premier lieu, comme source de carbone et d'énergie nécessaire à leur croissance, les n-alcanes. **Shailubhai et al. (1985)** indiquent la préférence de *Rhodotoula rubra* à dégrader les n-alcanes. Cette préférence est observée par la dégradation du C₁₇ (Heptadecane) en présence de pristane. **Bouaricha (1986)** explique que les zones affectées de façon chronique par les produits pétroliers sont plus riches en micro-organismes hydrocarbonoclastiques que les zones non polluées.

Boehm et al. (1981) expliquent que les premières étapes du processus de vieillissement d'un pétrole, consistent en une rapide disparition des n-alcanes au profit des isoprénoïdes et ce à travers une biodégradation microbienne ayant pour conséquence une augmentation relative de l'UCM.

En conclusion, le port d'Alger, de part sa situation et sa configuration, est soumis à une forte charge en hydrocarbures d'origine pétrolière.

Cette charge (de 162,45 à 999,998 ug/g) provient essentiellement des eaux d'égouts des villes et des eaux résiduaires. En plus de la pollution industrielle, il y a huit rejets d'origine domestique, situés au niveau de la darse de l'amirauté.

Les hydrocarbures identifiés se traduisent principalement sous forme d'un massif non résolu « UCM », preuve d'apports pétroliers importants, et secondairement sous forme de pics résolus qui émergent de ce massif.

Les hydrocarbures résolus proviennent en majorité des cires cuticulaires de plantes supérieures.

Une source autochtone est identifiée (CPI₁₅₋₂₁ > 1). Elle est composée d'hydrocarbures provenant du phytoplancton et des bactéries.

Awad (1979) signale que le phytoplancton est essentiellement composé d'hydrocarbures en C₁₅, C₁₇, C₁₉, et C₂₁.

Le fort taux de dégradation (C₁₇/Pristane, C₁₈/phytane, C₁₉/UCM, phytane/UCM, présentent de faibles valeurs), est significatif d'une grande activité bactérienne.

La contamination d'origine pétrolière proviendrait de pétrole algérien (pristane/phytane > 1). (**Albaigès et al. (1978)**).

4. Hydrocarbures Polyaromatiques (HPA) mesurés par CPG :

4.1. Distribution des concentrations totales :

Les concentrations totales en hydrocarbures polyaromatiques (ug/g p.s) obtenues par chromatographie en phase gazeuse sont présentées dans la figure n°27.

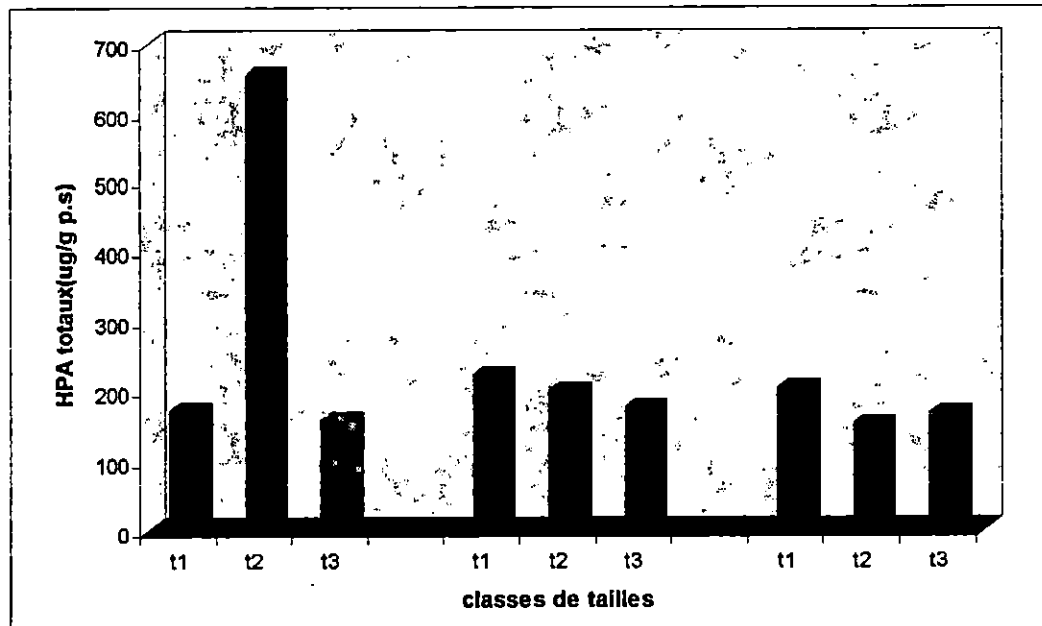


Fig27 : Evolution des teneurs en HPA dans les trois classes de tailles des trois espèces du port d'Alger.

Les concentrations en HPA notées chez les moules varient entre 151,88 et 655,58 ug/g de p.s. Ces teneurs élevées peuvent être expliquées par le fait que le port est soumis à l'influence des émissaires urbains et industriels.

De plus, il est exposé à une forte activité industrielle, et reçoit toutes les fumées issues des incinérateurs industriels.

Une autre source possible et importante pour les HPA sont les émissions dans l'atmosphère de gaz provenant des chauffages domestiques (fuel) et des chaudières (Broman et al.,1988).

Une autre source de pollution et pas moins importante que les précédentes, est représentée par les gaz d'échappement d'automobiles. Pistikopoulos et al.(1990) ont noté que la plupart des HPA dans l'air de Paris sont fournis par les émissions de gaz d'échappement.

Les différentes sources citées ci-dessous sont caractéristiques des grandes agglomérations.

De plus le port d'Alger est un port de ravitaillement, d'importation et d'exportation ainsi qu' un important port de passagers.

D'après le ministère des transports (1999), le trafic global enregistré au cours de l'année 1999 a atteint 81,75 millions de tonnes (Mt) contre 80,69 Mt en 1998 soit une hausse de 1,3% cependant le taux de trafic total au port d'Alger a atteint 5 millions de tonnes durant l'année 1999 soit 6.72 % du trafic national.

Le port d'Alger se classe avec ses 4 millions de tonnes en 1999 au premier rang des ports algériens pour le trafic des marchandises hors hydrocarbures. Quant au trafic des hydrocarbures enregistré en 1999, il a atteint à lui seul au port d'Alger plus d'1 million de tonnes.

4.2- Composition et teneurs :

L'allure des chromatogrammes, révèle deux parties distinctes : Le massif non résolu (UCM) et les composés résolus, représentés par des pics.

4.2.1. Le massif non résolu « UCM » :

L'UCM « Unresolved complex Mixture » ou massif non résolu représente les hydrocarbures aromatiques biodégradés mais aussi les composés non résolus par la colonne capillaire, tels que les composés thiophéniques (I.O.C, 1990). Il est présent sous forme de bosse ou « cloche » sur les chromatogrammes.

Les teneurs en UCM chez *Perna perna* sont très faibles (entre 16,69 et 27,03 ug/g p.s). Par rapport à celles de *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₁) qui varient entre 47,69 et 65,61 ug/g p.s. *Mytilus galloprovincialis* du 2^{ème} prélèvement présente des teneurs entre 35,93 et 96,25 ug/g p.s. (Fig 28).

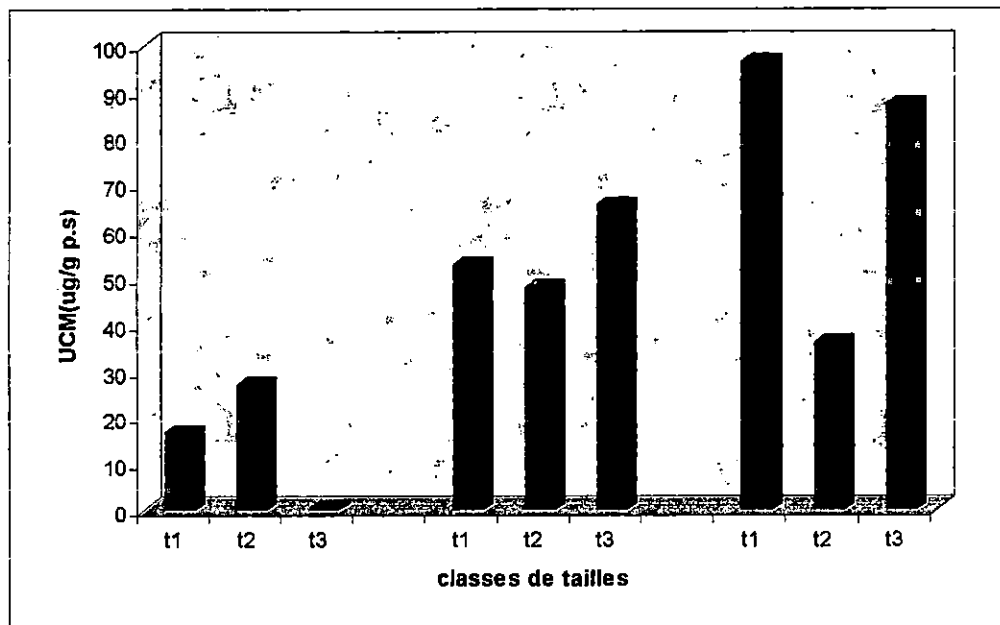


Fig28 : Evolution des teneurs en UCM dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Le pourcentage de l'UCM par rapport au total des aromatiques reste dans des proportions assez faible. On note que les valeurs les plus élevées sont représentées par *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂) (23,66-52,32%) (Fig 29).

Cet UCM présente selon **Morel et al. (1991)** le pétrole dégradé par les différents processus de dégradation, ainsi une forte teneur indique une pollution par le pétrole fossile et ses dérivés (**Albaigès et al., 1982**).

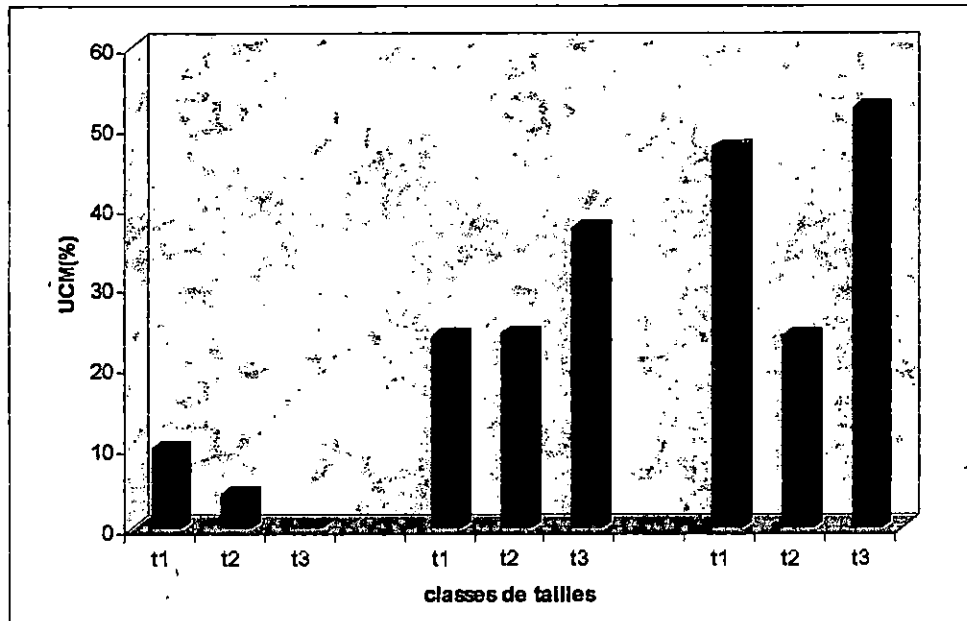


Fig29 : Evolution des pourcentages en UCM dans les trois classes de tailles des trois espèces.

4.2.2. Les composés résolus :

Les composés résolus par la colonne capillaire sont représentés par des pics émergeant de l'UCM.

Ces HPA comportent des composés non alkylés (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, chrysène, pérylène) essentiellement produits lors des processus de combustion et de pyrolyse des pétroles, du charbon, du bois et des ordures.

Les HPA comportent aussi des composés alkylés (substitués) (methyl 1-naphtalène, ethyl-1-naphtalène, methyl 2-phénanthrène, methyl 1-phénanthrène, dimethyl 3,6 phénanthrène, methyl 1-pyrére).

Les teneurs totales en HPA résolus sont représentés dans la figure n° 30.

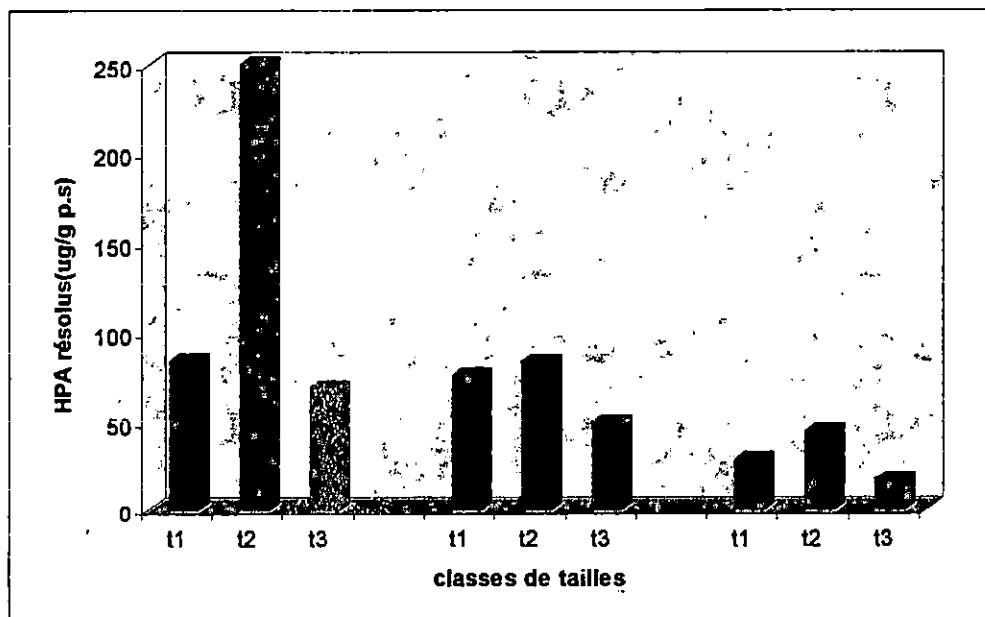


Fig30 : Evolution des concentrations en HPA résolu dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les valeurs que présente *Perna perna* varient entre 69,32 et 249,84 ug/g de p.s.

Chez *Mytilus galloprovincialis*, ces valeurs varient entre 49,39 et 83,41 ug/g de p.s.

Par contre *Mytilus galloprovincialis* du 2^{ème} prélèvement a des valeurs qui sont faibles (17,03 - 44,45 ug/g de P.s).

Les pourcentages en HPA résolu par rapport au total des HPA (UCM et résolu), sont plus importants dans les individus du 1^{er} prélèvement (28,09 - 48,95 %) que ceux du 2^{ème} prélèvement (10,23 - 29,27%). (Fig31)

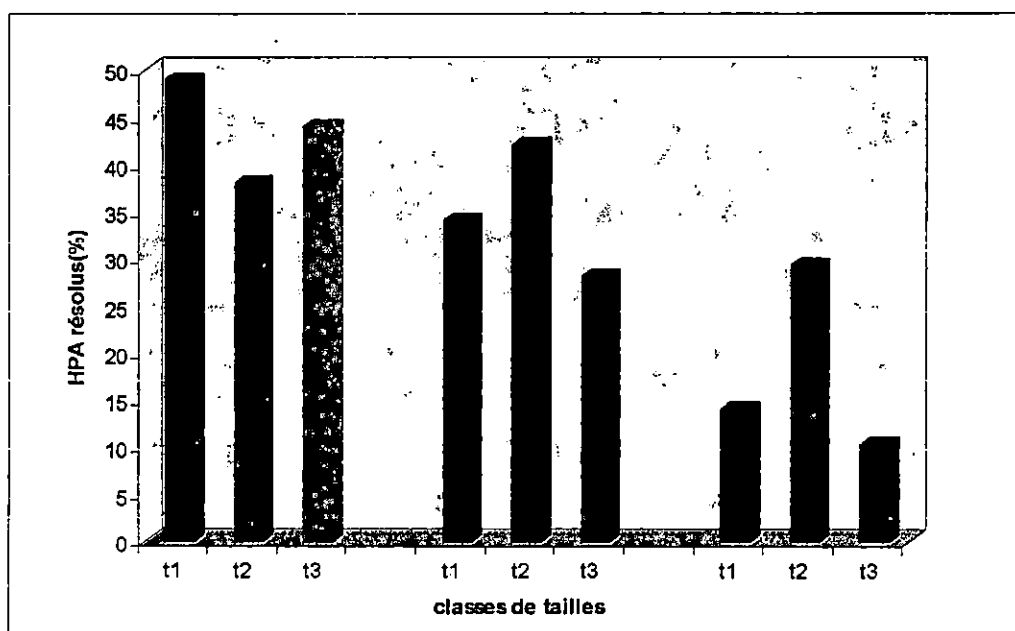


Fig31: Evolution des pourcentages en HPA résolu dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les concentrations en HPA résolus sont plus importantes que le taux en UCM pour les espèces du 1^{er} prélèvement, contrairement à l'espèce *Mytilus galloprovincialis* du 2^{ème} prélèvement qui présente un taux d'UCM plus important et ceci dénote l'importance des apports pétroliers.

. HPA non alkylés (non substitués) :

Les composés non alkylés rencontrés dans la zone d'étude sont : le Naphtalène, l'acénaphthylène, l'acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, Pyrène, chryène, perylène).

Ils sont principalement issus des processus de combustion /pyrolyse. Le phénanthrène est un composé particulier ; il est important dans le fuel non brûlé. Dans le fuel brûlé, il est moins abondant (Scire et al., 1987 ; Bouloubassin et Saliot, 1993 et 1994).

Les produits non alkylés sont les majeurs composants détectés dans les moules. Leurs concentrations totales varient entre 13,83 et 192,25 ug/g p.s. (fig 32)

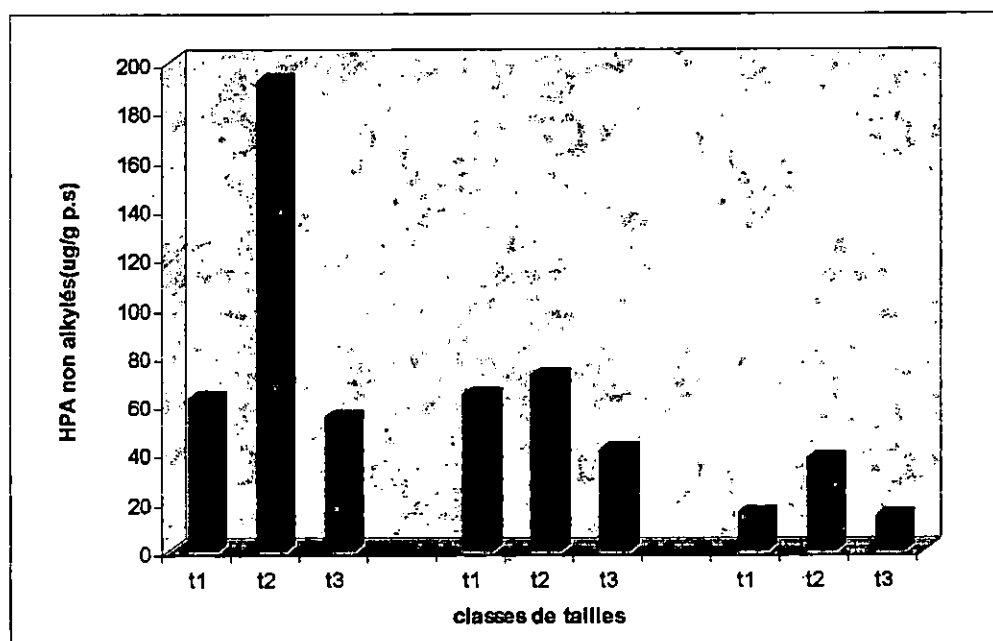


Fig32: Evolution des concentrations en HPA non alkylés dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les proportions de ces composés du total des HPA résolus sont élevées, elles varient entre 52,08% et 85,90%.(fig33)

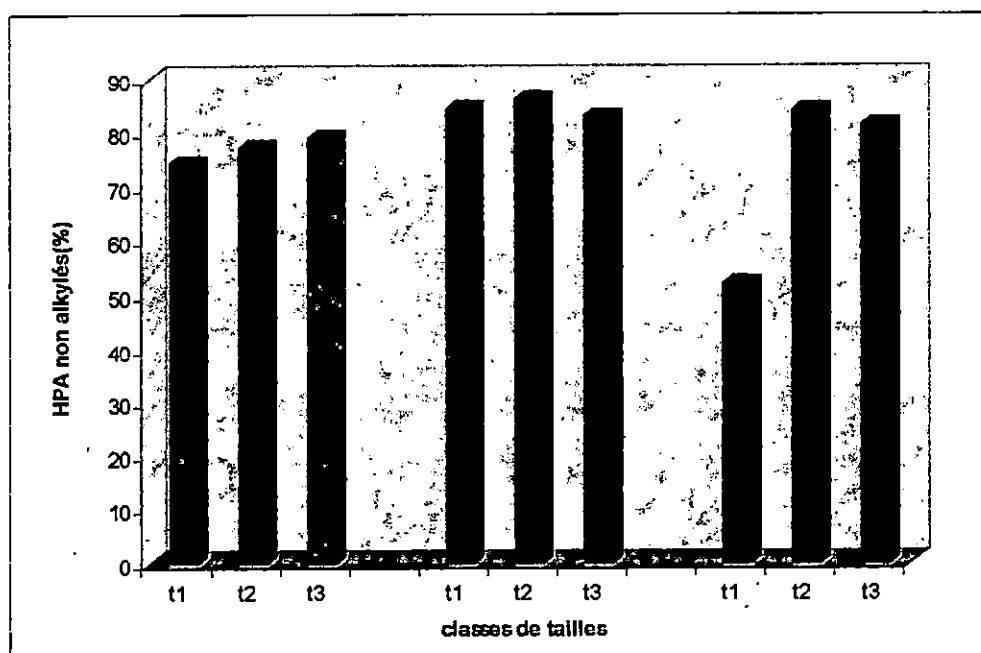


Fig33 :Evolution des pourcentages en HPA non alkylés dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Selon **Broman et al. (1988)**, le chrysène, le fluoranthène et le pyrène sont principalement produits et à des concentrations élevées, dans les gaz d'échappement de voitures utilisant comme combustibles : l'essence et le mazout.

Ces même composés sont également trouvés dans les émissions des bateaux, et autres engins maritimes. Ils sont aussi produits à des quantités considérables lors des incinérations de plantes et sont présents dans les gaz émis par les chauffages domestiques.

Au vu des résultats, il est possible de noter une pollution par les HPA non substitués, issus principalement des processus de combustion/pyrolyse. Ceci est dû à l'activité industrielle et urbaine concentrée au niveau du port.

Hydrocarbures alkylés (substitués) :

Les composés alkylés rencontrés dans la zone d'étude sont au nombre de 6 :

-Composés alkylés du naphtalène :

Methyl 1- naphtalène.

Ethyl 1- naphtalène.

-Composés alkylés du phénanthrène :

Methyl 2- phénanthrène.

Ethyl 1-phénanthrène.

Dimethye 3,6- phénanthrène.

-Composés alkylés du pyène :

Methyl 1-pyrène.

Dans plusieurs cas, l'empreinte des hydrocarbures fossiles est faiblement reconnue dans les HPA que celles des hydrocarbures pyrolytiques, sauf s'il y a des apports pétroliers (Pavoni et al., 1987 ; GESAMP, 1990 ; Bouloubassi et Saliot, 1993).

Les concentrations totales en HPA alkylés sont beaucoup moins importantes que les HPA non alkylés. Celles-ci varient entre 3,2 et 57,59 ug/g p.s.

L'espèce *Perna perna* présente des valeurs allant de 14,74 à 57,59 ug/g p.s
Mytilus galloprovincialis (GP, P₁), a des valeurs qui varient entre 8,47 et 12,08 ug/g p.s et
Mytilus galloprovincialis (GP, P₂), présente des valeurs de 3,2 à 13,59 ug/g p.s (Fig34).

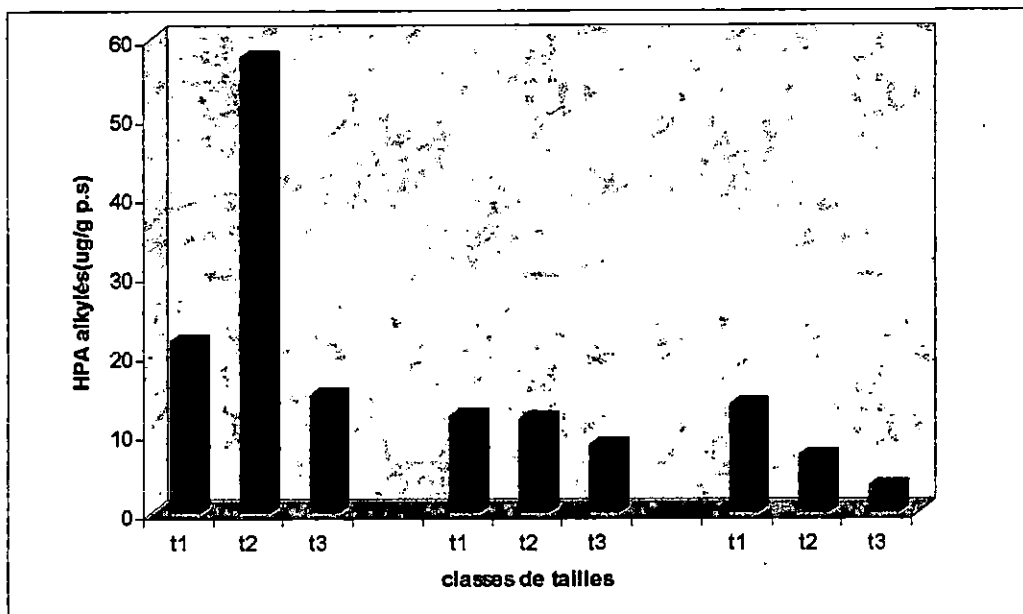


Fig34 : Evolution des teneurs en HPA alkylés dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les pourcentages des HPA alkylés par rapport au total des HPA résolus sont beaucoup plus faibles comparés aux pourcentages des HPA non alkylés. Ils fluctuent entre 16,11% et 47,92% . (fig 35).

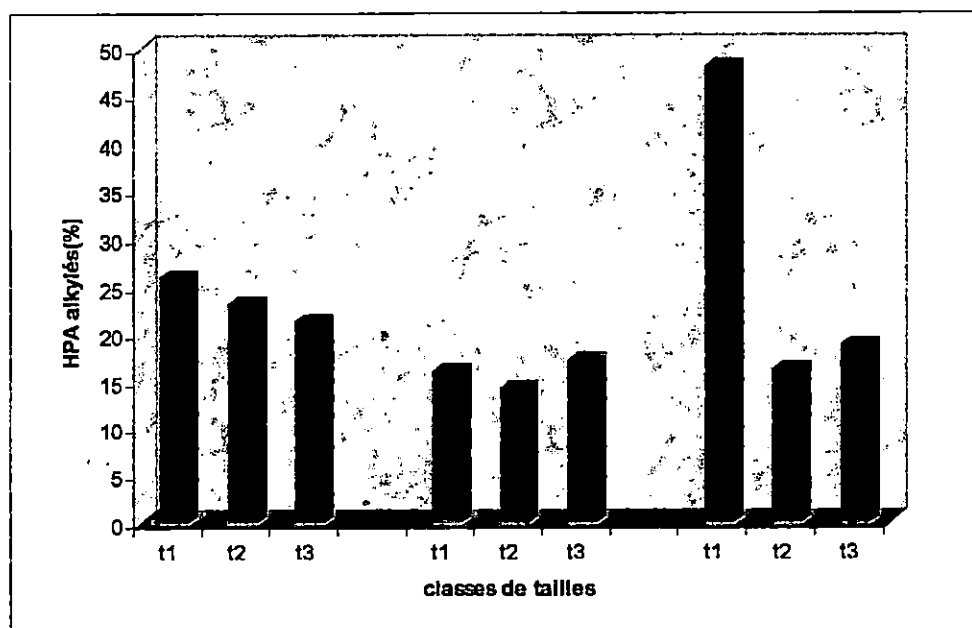


Fig35 : Evolution des pourcentages en HPA alkylés dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Le composé le plus abondant chez *Perna perna* est le Methyl 1-naphtalène avec une teneur de 5,10 ug/g p.s dans la classe des individus de grande taille (t_1), 13,79 ug/g dans la classe des individus moyens, et 3,52 ug/g dans la classe des individus de petite taille.

Chez *Mytilus galloprovincialis*, c'est le Dimethyl 3,6-phénanthrène qui domine. Il représente 4,66 ug/g p.s dans t_1 , 4,48 ug/g p.s dans t_2 , et 3,28 ug/g p.s dans t_3 .

Selon Saliot et al.,(1992), lorsque le 2 Methyl-Phénanthrène est plus abondant que le 1Methyl- phénanthrène , les apports pétrogéniques sont présents.

Chez l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (GP,P₂),c'est le Methyl 1-phénathrène qui domine pour les classes de taille t_1 (8,79ug/g p.s) et t_3 (2,68 ug/g p.s).

De faibles quantités des HPA alkylés peuvent être produites à partir de processus de combustion, ainsi selon Morel et al. , (1991), de faibles températures tels que les feux de forêt donnent naissance à des séries alkylés. La diagénèse récente produit, à des températures faibles (50°C), une large gamme d'HPA alkylés comme ceux présents dans le pétrole. Cependant le pétrole brut et ses dérivés restent l'origine principale de ces composés.

4.3. Approche multi - diagnostique :

L'approche multi-diagnostique consiste en l'étude d'un certain nombre de rapport. Ceux-ci nous permettent selon leur valeur de déterminer les sources et origines de la pollution par les hydrocarbures polyaromatiques.

4.3.1. Le rapport MP/P :

Il représente le rapport entre le mono- methylphénanthrène et le phénanthrène.

Le phénanthrène est présent dans les HPA issus de combustion mais aussi dans les pétroles fossiles.

Le rapport MP/P permet de distinguer ces deux origines (Lee et al. , 1977) :

MP/P < 1 : Les hydrocarbures proviennent des processus de combustion /pyrolyse.

MP/P entre 2 et 6 : l'origine des hydrocarbures est pétrolière.

Tab 4 : Valeurs du rapport MP/P.

MP/P	0,059	0,069	0,069	0,012	0,068	0,071	-	0,071	2,91
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---	-------	------

Les HPA sont donc issus de processus de combustion (tab1). L'origine pétrolière caractérise la classe des petites grandeurs (t_3)(2.91) de l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂), cette dernière est influencée essentiellement par les déversements de produits pétroliers.

4.3.2. Le rapport phénanthrène /Anthracène :

Ce rapport, selon Wade et al.(1988) et Garrigues et al.(1991), lorsqu'il est inférieur à 50 : les hydrocarbures proviennent des processus de combustion /pyrolyse, car d'après Wade et al.(1988), l'anthracène est très peu présent dans le pétrole et le rapport entre ces deux composés y est de 50.

Tab 5 : Valeurs du rapport phénanthène /Anthacène.

PHE									
ANT	1,10	1,12	1,10	1,10	1,10	1,10	-	1,10	-

L'ensemble des classes de taille où ce rapport a pu être calculé sont soumises à une pollution par les hydrocarbures issus de processus de combustion /pyrolyse.

4.3.3. Le rapport Fluoranthène/pyrène :

Ce rapport est défini comme suit (Lipiatou et al .,1993) :

Fluo/ Pyr < 1 : HPA d'origine pétrolière additionnelle .

Floo / Pyr >1 : HPA d'origine pyrolytique.

Tab 6 : Valeurs du rapport Fluranthène/ pyrène.

<u>FLUO</u> PYR	0,67	0,69	0,69	0,68	0,67	0,66	2,56	0,68	3,33
--------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Les résultats obtenus (tab 6) indiquent qu'il y a des HPA d'origine pétrolière additionnelle sauf pour les individus de grande taille (t_1) et de petite taille (t_3) de *Mytilus galloprovincialis* (GP, P₂) qui présente des HPA d'origine pyrolytique.

4.3.4. Le rapport HPA non alkylés / HPA alkylés :

Ce rapport permet d'apprécier l'importance des hydrocarbures non alkylés par rapport aux hydrocarbures alkylés et par conséquent de différencier entre les deux origines à savoir la combustion / pyrolyse et l'origine pétrolière (L.O.C.(1990) et G.E.S.A.M.P (1993).

Tab 7 : Valeurs du rapport HPA non alkylés /HPA alkylés :

<u>HPA non alkylés</u> HPA alkylés	2,87	3,34	3,70	5,27	6,09	4,83	1,09	5,21	4,32
---------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Ce rapport varie entre 1,09 et 6,09. La combustion/ pyrolyse prédomine dans toutes les classes de tailles.

Il apparaît nettement que les apports en hydrocarbures d'origine pyrolytique (HPA non alkylés), dépassent largement les apports en hydrocarbures pétroliers (HPA alkylés).

La prédominance des HPA non alkylés est liée aux différentes activités industrielles et urbaines associées aux phénomènes de combustion et de pyrolyse.

Les fumées résultant de ces processus contiennent un maximum d'HPA non alkylés dont certains (HPA à 4 noyaux et plus) sont connus pour leur stabilité dans le milieu marin. Selon **Readman et al. (1984)**, les HPA pyrolytiques s'incorporent à l'intérieur des particules émises lors de la combustion, et deviennent ainsi inaccessibles pour les échanges avec l'eau de mer. **Behymer et al.(1970)** ont noté que les HPA adsorbés sur les particules de cendre sont plus persistants que les HPA adsorbés sur d'autres particules, poussières par exemple.

Jones et al.(1986) in Bouloubassi et Saliot,(1993), ont noté une dégradation préférentielle pour les HPA dérivés du pétrole que pour les HPA d'origine pyrolytique. Ces derniers montrent une association spécifique avec les particules qui les rendent inaccessibles à l'action bactérienne, alors que les HPA dérivés du pétrole sont essentiellement introduits sous forme d'émulsions présentant ainsi une large surface pour les organismes de dégradation.

En définitive, la prédominance des HPA d'origine pyrolytique dans l'environnement marin résulte des apports élevés à partir des différentes sources, mais aussi à leur préservation et à leur stabilité dans le milieu.

4.3.5. Le rapport UCM /Résolus :

Selon **Bouloubassi et Saliot (1994)**, ce rapport permet d'apprécier l'importance de dégradation des hydrocarbures pétroliers dans le milieu.

Tab 8: Valeurs du rapport UCM/ résolus.

UCM									
Résolus	0,20	0,11	0	0,69	0,57	1,33	3,39	0,81	5,11

Les résultats obtenus (tab⁸) permettent de relever un faible taux de dégradation. L'UCM /résolus varie entre 0,11 et 0,81, sauf pour les classes de grande taille (3,39) et de petite taille (5,11) de *Mytilus galloprovincialis* qui présentent des valeurs élevées, permettant de relever une activité de dégradation.

Discussion des résultats :

Les moules du port d'Alger sont contaminées par les HPA, puisque ces dernières peuvent concentrer également plusieurs hydrocarbures aromatiques.

Ainsi, les concentrations totales notées en HPA chez ces moules varient entre 151,88 et 655,58 ug/g de p.s. L'UCM présente des valeurs entre 16,69 et 96,25 ug/g p.s d'où un pourcentage entre 4,12% et 52,32%.

Les composés résolus ont des valeurs allant de 17,03 à 249,84 ug/g p.s.

Parmi les composés résolus, on trouve les composés alkylés (3,2 - 57,59 ug/g p.s) et les composés non alkylés (13,83 - 192,25 ug/g p.s) qui représentent la majorité des HPA résolus.

Les pourcentage en HPA non alkylés varient entre 52,08% et 85,90%. La prédominance des hydrocarbures issus principalement des processus de combustion /pyrolyse, est clairement notée. Ceci est confirmé par les rapports MP/P, phénanthrène/anthracène, fluoranthène/pyrène et HPA non alkylés/ HPA alkylés.

Cette dominance est due au fait que les apports en HPA non alkylés sont élevés dans le port d'Alger, mais aussi à leur bonne préservation dans le milieu marin.

Ainsi, **Jones et al.(1986)** in **Bouloubassi et Saliot (1993)**, ont noté une dégradation préférentielle des HPA alkylés que les HPA non alkylés.

Ces derniers s'adsorbent sur des particules émises lors de la combustion les rendant inaccessibles à l'action bactérienne (**Readman et al., 1984**). Les HPA alkylés sont généralement introduits en mer sous forme d'émulsions, facilitant ainsi leur dégradation (**Bouloubassi et Saliot, 1994**).

La comparaison des teneurs obtenues à d'autres aires géographiques, montre que celles-ci sont de très loin supérieures. Ainsi, **Cocchieri et al.(1990)** signalent une teneur de 0,295 ug/g de p.s. chez *Mytilus edulis* sur les côtes italiennes.

Burns et al. (1982) notent une concentration de 1,6 ug/g de p.f chez *Perna perna* sur les côtes omanaises. **Payne et al. (1985)** relèvent un taux de 136 ug/g de p.s chez *Mytilus californianus* des côtes californiennes (E.U).

En résumé, le port d'Alger est pollué par des HPA essentiellement d'origine anthropogénique. Selon **Ducreux et Marchand (1981)**, les HPA d'origine aquatique (Phytoplancton, zooplancton, et necton) ou d'origine terrestre (sédiments récents) sont très faibles (<5%).

Les hydrocarbures anthropogéniques sont largement répartis et sont originaires des produits de pétrole et de combustion, des dérivés du pétrole, du charbon, du bois.....

Les sources sont pour la plupart continentales associées aux activités industrielles et humaines mais aussi dans les mers dues à l'augmentation du trafic pétrolier.

L'origine pyrolytique des HPA vient en première position, avec des quantités importantes.

5. Les hydrocarbures totaux (aliphatiques et aromatiques) :

5.1. Distribution générale ou globale :

Les teneurs en hydrocarbures totaux (HCT), trouvées dans les moules du port d'Alger sont présentés dans la figure n°36.

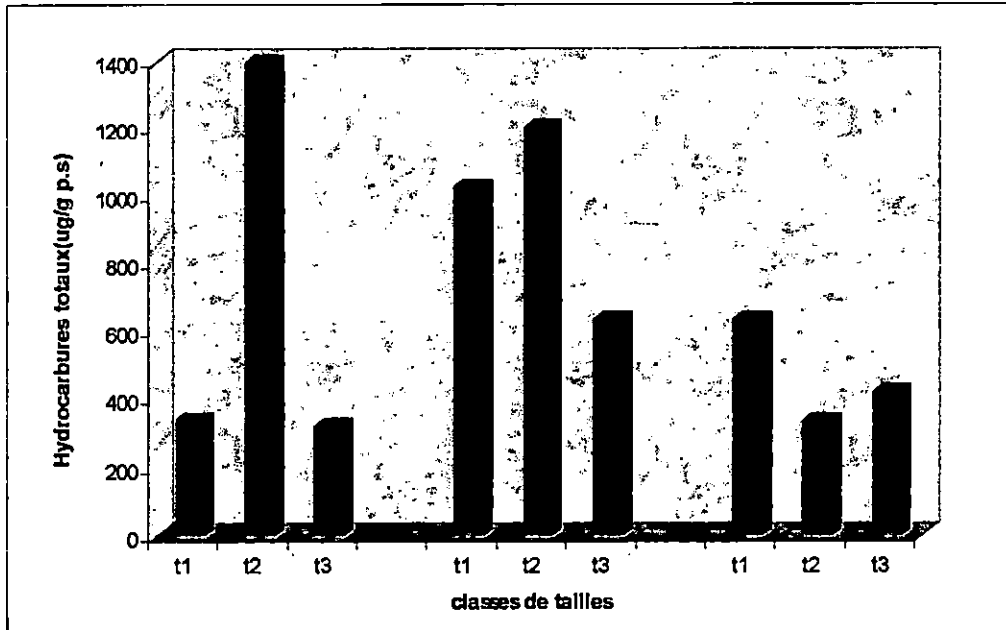


Fig36 : Evolution des teneurs en hydrocarbures totaux dans les trois classes de tailles des trois espèces.

Les valeurs obtenues présentent la même répartition que celle des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Pour l'espèce *Perna perna* les valeurs évoluent de 320,1 ug/g p.s à 1391,82 ug/g.

L'espèce *Mytilus galloprovincialis* présente des valeurs allant de 632,28 ug/g p.s à 1198,57 ug/g p.s.

Quant à l'espèce *Mytilus galloprovincialis* du 2^{ème} prélèvement (GP,P₂) a des valeurs qui varient entre 331,96 et 630,88 ug/g p.s.

Les pourcentages en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques par rapport au total des hydrocarbures montrent clairement la dominance des hydrocarbures aliphatiques dans les 3 espèces. (tab9).

Tab9 : pourcentages en HNA et HPA par rapport au total des hydrocarbures.

HNA%	49,22	52,90	50,75	78,20	83,43	72,19	67,81	54,25	60,29
HPA %	50,78	47,10	49,25	21,80	16,57	27,81	32,19	45,75	39,71

Au vu de ces résultats les hydrocarbures aliphatiques représentent la principale source en hydrocarbures dans les moules du port d'Alger.

La distribution des hydrocarbures totaux montre, clairement que le port d'Alger subit très fortement les rejets urbains et industriels.

5.2. Marine Oil Pollution Index (MOPI) :

Payne et al.(1985) l'ont défini afin de comparer les niveaux d'hydrocarbures pétroliers dans les tissus d'organismes marins (Moules) de l'étage intertidal et subtidal. Ce rapport est aussi appliqué pour les sédiments. Il se présente sous la forme d'une équation regroupant tous les rapports traités dans l'approche multi-diagnostique les valeurs obtenues sont réparties sur une échelle de -2 à + 15 (fig37), caractérisant ainsi la nature des apports en hydrocarbures au niveau des espèces.

$$MOPI = \ln \left[\left(\frac{UCM_H + 1}{RES_H} \right) \times \left(\frac{PAIR}{IMPAIR} + 1 \right) \times \left(\frac{ISOP}{ALC} + 1 \right) \right] \times (RES_H + UCM_H + UCM_B)$$

UCM_H : UCM dans la fraction aliphatique (ug/g p.s.).

UCM_B : UCM de la fraction Aromatique (ug/g p.s.).

RES_H : Total des composés aliphatiques (Alcanes + Isoprénoïdes) (ug/g p.s.).

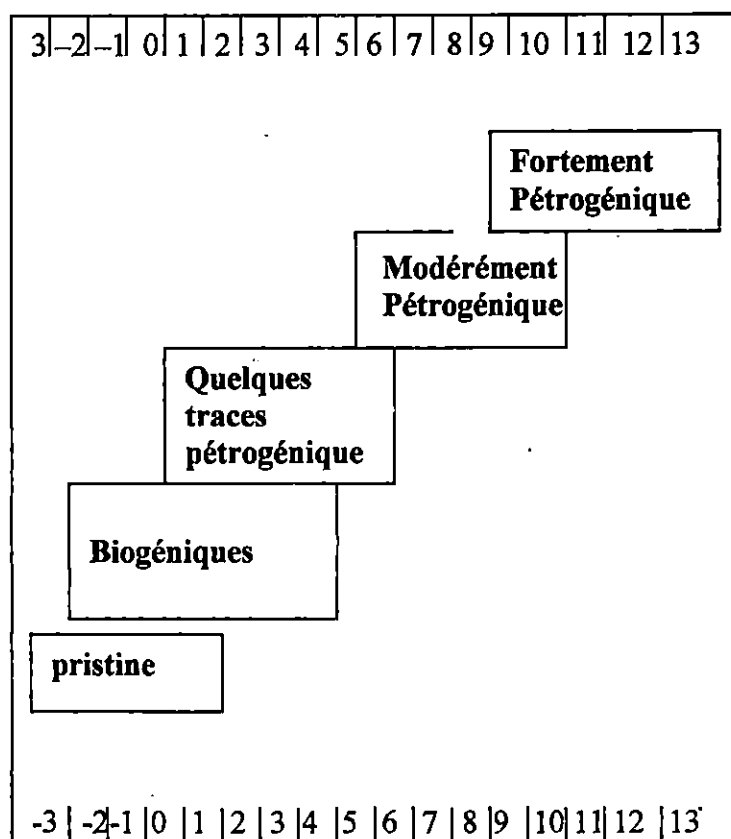
PAIR : Tous les alcanes à nombre pair de carbone (ug/g p.s.).

IMPAIR : Tous les alcanes à nombre impair de carbone (ug/g p.s.).

ISOP : Total du phytane + pristane + squalane (ug/g p.s.).

ALC : Les alcanes de C₁₄ à C₃₄ (ug/g p.s.).

Fig 37 : Diagramme d'interprétation du « Marine Oil Pollution Index » MOPI.



Les 3 espèces présentent une plage de valeurs allant de 5,63 à 8,65.

L'espèce *Perna perna* est sous l'influence d'apports biogènes avec quelques traces de pétrogéniques.(fig 38).

L'espèce *Mytilus galoprovincialis* est caractérisée par quelques traces pétrogéniques à modérément pétrogéniques.

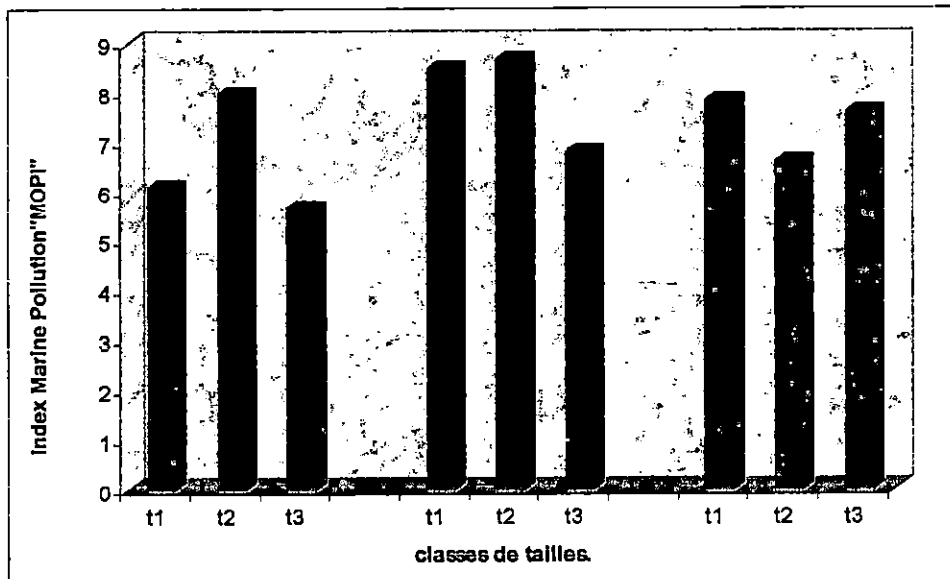


Fig38 : Evolution du MOPI dans les différentes espèces.

Conclusion générale :

L'identification et la quantification des hydrocarbures présents dans les moules du port d'Alger, sont menées par la chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire. Cette méthode a permis de réaliser une analyse quantitative et qualitative des fractions aliphatiques et aromatiques. C'est une technique bien adaptée à ce type d'études. Très sélective, elle fournit des renseignements fiables. C'est une méthode fine et précise.

Tenant compte du fait que les mollusques ont un mécanisme de filtrage très perfectionné, pouvant filtrer journalièrement une grande quantité d'eau (environ 60 litres d'eau en 24 heures) en retenant les particules en suspension. (Awad, 1979).

Ce mode de nutrition permet à ces organismes d'accumuler sans discrimination aussi bien les particules alimentaires que celles minérales, de même taille. C'est pour cette raison que les moules sont très représentatives de la pollution, et nous pouvons donc considérer que l'espèce *Mytilus galloprovincialis* peut refléter l'état de contamination en hydrocarbures, des eaux littorales.

Le comportement de la moule *Perna perna* devant une agression chimique peut être mis en évidence indirectement par l'observation de stress physiologique ressentie par la moule, notamment celui de la mortalité, vu son absence dans le 2^{ème} prélèvement.

Et si l'on se base sur l'hypothèse de la différence de croissance signalée par **Abada-Boudjemaa et Moueza (1981)** chez les deux espèces, *Mytilus galloprovincialis*, bien que plus petite de taille que *Perna perna*, est supposé avoir une croissance plus rapide, ceci du fait qu'elle présente des valeurs plus élevées.

C'est une espèce cosmopolite, elle semble mieux s'adapter à la pollution, et serait donc plus résistante. Et l'adaptation de certains organismes aux conditions de pollution qui s'exprime par une résistance élevée aux polluants, constitue un bon caractère pour la population parce qu'elle permet sa survie et sa prolifération à des conditions de milieu pollué nocif pour les formes non adaptées.

Quand cette adaptation s'accompagne d'une concentration élevée du corps des organismes adaptés aux polluants, cela peut devenir dangereux pour les consommateurs y compris les humains.

La concentration des hydrocarbures dans les eaux naturelles est basse, de l'ordre de quelques μg ; aussi leur analyse nécessite des techniques très sophistiquées. Or, certains filtreurs ont la possibilité de concentrer fortement ces polluants. Cette bio-accumulation nous fournit l'opportunité de suivre les agressions ponctuelles des pollutions subies par l'environnement et enregistrés par des organismes-indicateurs ou organismes-sentinelles. L'analyse du contenu en hydrocarbures de ces espèces peut constituer une première étape de la surveillance de l'état de « santé » du milieu marin.

Le métabolisme des hydrocarbures et leur taux d'élimination rapide chez les poissons, les vers et les crustacés, suggèrent que ces organismes ne sont pas aussi utiles que les bivalves pour surveiller les apports de pétrole dans l'environnement.

Dans une zone de déversement ou dans une zone de pollution chronique par le pétrole, la composition en hydrocarbures des bivalves reflète la concentration et la quantité relatives des différents hydrocarbures dans l'eau.

Les concentrations totales en HNA sont élevées et dénotent d'un état de pollution. Leurs variations sont fortement corélées aux concentrations de matière organique.

Les HNA sont quantitativement dominés par le massif non résolu et dénotent de l'importance de la pollution pétrolière.

L'approche multi-diagnostique permet de détecter deux origines pour les hydrocarbures résolus par la colonne :

- Une origine biogène allochtone (cires cuticulaires de plantes terrestres).
- Une origine pétrolière anthropogène.

L'étude des rapports chromatographiques C17/Pristane, C18/Phytane, C19/UCM, et Isoprénoïdes/alcanes indique que les hydrocarbures présentent des niveaux de dégradation importants.

On remarque que les moules favorisent l'accumulation d'hydrocarbures aliphatiques, mais les concentrations totales en HPA sont élevées, ce qui révèle un état de pollution.

Les HPA non alkylés (non substitués) prédominent dans les composés résolus, ceci dénote de l'importance des apports pyrolytiques. L'approche multi-diagnostique confirme cet état.

Les sources en HPA sont anthropogènes. Elles sont associées aux diverses activités industrielles et urbaines.

Les hydrocarbures totaux détectés dans les moules du port d'Alger, sont généralement dominés par les hydrocarbures aliphatiques.

Enfin, l'indice MOPI indique que cette station est influencée par des sources biogéniques à modérément pétrogéniques.

BIBLIOGRAPHIE :

ABADA-BOUDJEMAA Y.M. ET MOUEZA M. (1981) – Structure des populations d'une moulière naturelle en baie d'alger – Acta oceanol. ,(océanol. génér.) 2(2) :pp.183-194.

ALBAIGES J., BORBON J., and ROS J. (1978) Source identification for tar balls the western Mediterranean *IV^{ème} Journée d'Etud. Pollutions, Antalya, C.I.E.S.M.*, pp. 103-109.

ALBAIGES J., ALBAGA J., BAYONA J.M. and GRIMALT J. (1982) – New perspective in the evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbon in the western Mediterranean coast. *VI^{ème} Journée d'Etud. Pollution, Cannes, C.I.E.S.M.*, pp. 199 - 206.

ALLINGER N.L., CAVANE P., DE JONGH D.C, JONSHON C.R, LEBEL N.A et STEVENS L.L (1985)–Chimie organique:structure des *molécules* .*Ed. Mc Graw Hilt*, Vol. 1, 309p.

ASSO.A. (1982) - Contribution à l'étude de polluants métalliques chez la moule perna perna (L.) dans la région d'Alger - *Thèse de 3^{ème} cycle*, Université d'Aix- Marseille: 138 p.

AWAD H. (1979) - Détermination des taux d'acumulation des hydrocarbures par les moules dans des conditions de pollution chronique. *Science et pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*; n°291, pp.9-14

BAKALEM A., REBZANI-ZAHAF F.C., ROMANO J.C., TAHAR M.L. (1986) – Cartographie des peuplements benthiques du port d'alger in circulation des eaux et pollution des côtes méditerranéennes des pays du Maghreb – Pub. I.N.O.C., Ed. Chouikhi A., Izdar E. et Menioui M, Izmir Turquie, 1993. pp. 215-218.

BALLARENI O., RIVIERES J. et VANDECASTEELE J.P. (1981) - Simulation en laboratoire de la dégradation microbienne du pétrole en milieu marin in «Amoco Cadiz» conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. *C.N.E.X.O.*, pp. 219-222.

BEHYMER T. and HITES R.A. (1970) - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Characterization and Carcinogenesis. *Cook M., Dennis A J., Eds.*, Battelle Press, p.1052.

BODENNEC G., PIGNET P et CAPRAIS J.C (1983) – Le «Tanio» suivi chimique de la pollution pétrolière dans l'eau les sédiments Rapport *Scientifiques et Techniques, C.N.E.X.O.* n° 52.108 p.

BOHEM P.D., FIEST D.L. et ELSKUS A. (1981) - Comparative weathering patterns of hydrocarbons from the «Amoco Cadiz» oil Spill observed at a variety of coastal environments in «Amoco Cadiz» conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. *C.N.E.X.O.*, pp.159-173.

BOUARICHA N. (1986) - Effet d'un pétrole brut «Arabian Light» sur l'activité dénitrifiante dans un sédiment superficiel marin. Méditerranéen. *Mémoire de D.E.A. d'Océanologie*, Faculté des Sciences de Luminy Université d'Aix Marserville II, 40p.

- BOULOUBASSI I. and SALIOT A. (1993)** - Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers. *Oceanologica acta*. Vol. 16, n° 2, pp. 145-161.
- BOULOUBASSI I. and SALIOT A. (1994)** - Implications of a multi-layered repheloid system for hydrocarbon distributions and transport in a macrotidal mediterranean estuary. *Marine chemistry*. n°46, pp.101-117.
- BROMAN D., COLMSJO A., GANNING B and ZEBUHR Y(1988)** - A multi-trap study on the temporal and spatial variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and lead in an anthropogenic influenced archipelago. *Environ -Sci. Technol.*, n° 22, pp.1219-1228.
- BURNS K.A., VILLENEUVE J.P., ANDERLIN V.C. and FOWLER S.W.(1982)** - Survey of tar, hydrocarbons and metal pollution in the coastal waters of Oman. *Mar.Poll.Bull.*, Vol. 13 pp. 240 - 247.
- CAYRE P. (1978)** - Etude de la moule *Perna perna* (L.) et possibilités de mytiliculture en république populaire du Congo. *Cahier O.R.S.T.O. M. Sci.Océanogr.*, 16(1):pp.9-17.
- CLARCK R.C. and FINLEY J.S.(1973)** - Paraffin hydrocarbon patterns in petroleum polluted mussels. *Mar. Pollut. Bull.* n° 4(11), pp.172-176.
- COCCHIERI R.A., ARNESE A. and MINICUCCI A.M.(1990)** - Polycyclic aromatic hydrocarbon in marine organisms from italian central mediterranean coasts. *Mar.Poll.Bull.*, Vol.21,n° 1, pp. 15-18.
- DIRECTIONS DES PORTS ,(1991)** - Guide du port d'Alger. *Ed. MAGHREB relations* p.96.
- DIRECTIONS DES PORTS (1999)** - Annuaire statistique des ports de commerces d'Algérie. Ministère des transports.p.50.
- DUCREUX J., et MARCHAND M (1981)** - Evolution des hydrocarbures présents dans les sédiments de l'Aber Wrac'h d'avril 78 à juin 79 in AMOCO CADIZ conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. *C.N.E.X.O.*, pp. 175 - 189.
- FERAL J.P., FUSEY P., GAIL F., LOPEZ E., MARTELLY E., OUDOT J., VAN PRAET M., (1979)** - Evolution des teneurs en hydrocarbures chez quelques organismes marins du Nord - Finistère depuis l'échouage de l'amoco Cadiz et comparaison des méthodes de dosage en infrarouge et spectrofluorométrie. *C.R.Acad.Sci.Paris , Série D 288*. pp.713-716.
- FOSSATO V.U. and CANZONIER W.J. (1976)** - Hydrocarbon uptake and loss by the mussel *Mytilus edulis*. *Mar.Biol.*, n°36, pp.243-250.
- FREEMAN R.R. (1981)** - High resolution gas chromatography. *Hewlett Packard, Freeman R.R. Ed.*; 2nd Edition 1977 p.
- GARDAIS J.F. (1982)** - Analyse quantitative in Manuel pratique de la Chromatographie en Phase Gazeuse. *Ed. Masson*. pp. 338-380.

GARRIGUES P., RAOUX C., NARBONNE J.F., RIBERA D. LEMAIRE P., MATHIEU A., SALAUN J.P. and LAFABRIE M. (1991) – Distribution and biotransformation of aromatic compounds in coastal mediterranean ecosystems. *MAP Technical Reports Series*, n°59, pp.209-224.

G.E.S.A.M.P. (1993) – IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UN/UNEP – Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution . Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment . *Rep.Stud. GESAMP. n°50*, 180p.

GOLDBERG E.D. (1975) – The mussel watch. A first step in global marine monitoring. *Mar.Pollut.Bull.*, n°6, p.111

I.O.C (1990) – The determination of petroleum hydrocarbons in sediments. *Manuels and guides, UNESCO*, n° 11, 96p.

KENNICUT II M.C., BROOKS J.M., BIDIGARE R.R. et DENOUX G.J. (1988) – Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities – 1. Regional distribution of hydrocarbon seepage and associated fauna. *Deep – Sea Research*, Vol. 35, n°9 PP.1639-1651.

LACAZE J. C. (1980) - La pollution pétrolière en milieu marin. *Ed. Masson, Paris*, 117 P.

LEE M.L., PRADO G.O., HOWARD J.B. and HITES R.A. (1977) – Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed. environ. mass. Spectrom.*, n° 4, pp. 182-186.

LIPIATOU E., MARTY J.C. and SALIOT A. (1993) – Sediments trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the mediterranean sea. *Marine chemistry*, n°44, pp.43-54.

LUBET P. (1973) - Exposé syroptique des données bibliographiques sur la moule *Mytilus galloprovincialis (LMK)* - Synop. *F.A.O.*, (88):pp.1-125.

Mac LEOD W.D., BROWN D.W., JENKINS R.G., RAMOS L.S. and HENRY V.D. (1977) – Petroleum hydrocarbon in the Northern Puget Sound Area. A pilot design study. NOAA, U.S. Dep. Of Commerce, *NOAA Technical Memorandum ERL*, p.53.

MASCLET P. et MOUVIER G. (1988) - La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Bllut. Ahm. Issue*, pp.25-31.

MELIZANE B.O. and Lake J. (1986/87) - Accumulation and retention of n°2 fuel oil compounds in the blue Crab, *Callinectes sapidus Rathbun*. *Oil and chemical pollution*, n° 3, pp. 367-399.

MEATAP., (1994) – Etude de protection contre la pollution des ports et du littoral Algérien . *Rapport final, banque Européenne d'Investissement , ministère des transports , direction des ports , Algérie* 170 p.

MICHEL P (1976) - Cinétique d'épuration in-situ de moules contaminées par un gas oil. *Science et pêche, Bull, Inst, pêches marit*, n° 259:pp 1-7.

MICHEL P.(1983) – Dosage globale des hydrocarbures Aromatiques dans les organismes marins par CLHP-Fluorescence. in Manuel des analyses chimiques en milieu marin. *CNEXO*. pp.337-346

MILLE G., CHEN Y , DOUH. (1982) - Hydrocarbures présents dans des sédiments superficiels méditerranéens (zone côtière Fos/mer- Monaco). *V^{ième} Journées d'Etud. Pollutions*, Cannes, C.I.E.S.M., pp.191-198.

MOREL G. et COURTOT P.(1981) - Evolution des hydrocarbures dans l'eau et le sédiment de l'ABER BENOIT in «Amoco Cadiz» conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures.C.N.E.X.O.,pp. 107-1.

MOREL G., SAMHAN O., LITERATHY AL- HASHASH P.,, MOULIN L., SAEED T., AL-MATROUK K., MARTIN-BOUYER M., SABER A., PATUREL L., JAROSZ J., M., COMBET E., FACHINGER C., and SUPTIL J.(1991) - Evaluation of chromatographic and spectroscopic methods for the analysis of petroleum-derived compounds in the environment. *Fresenius J. Anal.Chem.*, n° 399, pp.699-715.

OMI/PNUE (1995) – Système régional d'information Partie D. Guides opérationnels et Document. Techniques, Fascicule 1, *Guide de lutte contre les pollutions marines accidentelles en méditerranée. REMPEC-*

PAVONI P., SFRISO A.and MARCOMINI A.(1987) – Concertation and flux of PCBs,DDTs and PAHs in dated sediment core from the lagoon of Venice. *Marine Chemistry*, n°21, pp. 25-35.

PAYANE J.R, CLAYSTON J.R., PHILLIPS C.R., LAMBACH J.L. and FARMER G.H. (1985) – Marine Oil Pollution Index. *Oil and Petrochemical Pollution*, n°2, pp. 173-191.

PERES J.M., PICARD J.(1964) - Nouveau manuel de bionomie benthique de la méditerranée.*Rev. Trav. Sta. Mar. Endoume. T.31 n° 47*, pp.5-173.

PERES J.M., BELLAN G., DE JONGH D.C, JOHNSON C.R, LEBEL N.A et STEVENS L.L (1985) – La pollution des eaux marines . *Ed. Gautier*,p 231.

PISTIKOPOULOS P.,MASCLET P. and MOUVIER G(1990) – A receptor model adapted to reactive species:polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contributions in an open urban. Site-1 Particle compounds. *Atmospheric Environment*, Vol.24A, n°5, pp.1189-1197.

PNUE/OMS (1979) - Principes et directives aux déversements de déchets dans le milieu marin, pp 45-110.

PNUE (1988) – Evaluation de l'état de la pollution de la mer méditerranée par les hydrocarbures de pétrole P.N.U.E.

RABZANI ZAHAF C (1990) – Les peuplements macrobenthiques du port d'Alger. Evolution spatio-temporelle, impact de la pollution. *Thèse de magister, INS, USTHB. 199p.*

RAMADE F (1992) - Eléments d'écologie (écologie appliquée). *Ediscience international*, 578p.

READMAN J.W., MANTOURA R.F.C. and RHEAD M.M. (1984) - The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fres. J. anal. Chem.*, n° 319, pp.126-131.

SALIOT A.(1981) - Natural hydrocarbon in sea water in DUURSMA E.K & DAWSON R. Ed: Marine organic chemistry. *Elsvier Oceanography Series*, n° 31, pp. 327-374.

SALIOT A.,BOULOUBASSI I et LIPIATOU E.(1992) - Stratégie d'échantillonnage et d'analyse appliquée à l'étude des polluants organiques dans les eaux côtières.*Hydroécol. Appl.*, Tome 4, Vol. 2, pp.9-21.

SCIRE M.A., MARTY J.C., SALIOT A., APARICO X., GRIMALT J and ALBAIGES J.(1987) - Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea occurrence and origin. *Atmospheric Environment* .Vol.21,n°10, pp.2247- 2259.

SCOOT RYEN T. (1955) - A repport on the family of Mytilidae. Alan Hanock-Pacif. Exped. T.20 n°1.

SHAILUBHAI K., RAO N.N and MODI V.V (1985) - Degradation of petroleum oil sludge by *Rhodotorula rubra* and *pseudomonas aeruginosa*. *Oil and petrochemical pollution*, n°2, pp.133-136.

STEGEMAN J.J. and TEAL J.M. (1973) - Accumulation, release and retention of petroleum hydrocarbons by the oyster *Crassostera virginica*. *Mar.Biol.*, n°22,pp.37-

THEOBLAND N. et GAMA A. (1969) - Géologie générale et pétrologie, éléments de géodynamique. *Ed. Dan Deren et Cie*, 586 p.

TRANCHANT J., GARDAIS J.F., GORIN, PRÉVOTA., SERDINET J. et UNTZ G. (1982) - Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse.*Ed. Masson*, 493 p.

UNEP/IMO/IOC (1987) - Assesment of the present state of pollution by petoleum hydrocarbons in the mediterranean sea. *Fifth meeting of the working group for scientific and technical co- operation for Med-pol*, n° 160, 65 p.

VAILIANT J.R.(1973) - Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution. Contrôle de déversement d'eaux polluées. *Coll; Du BCEOM, Ed. Eyrolles.Paris*, 403 p.

VANDERMEULEN J.H., BUCKLEY D.E., LEVY E.M., LONG B., MC LAREN P., WELLS P.G. (1978) - Immediate impact of Amoco - Cadiz environmental oiling: oil behavior and biological aspects. *C.N.E.X.O. Serie « Actes de colloques »* n° 6 :pp. 159-179.

WADE T.L, ATLAS E.L., BROOKS J.M., KENNICUT II M.C., FOX R.G., SERICANO J., GARCIA-ROMERO B. and DE FREITAS D.(1988) - NOAA Gulf of Mexico status and trends program:trace organic contaminant distributon in sediments and oysters, *Estuaries Reaserch Federation*, Vol. 11, n°3, pp.171-179.

ZOUALI J. (1973) - Note sur la présence de perna perna (L.) (*Mytilus africanus* (chemitz)) dans la region de Bizerte - *bill de l'inst. Oceanogr. de Salambo*, (2):pp. 637-642.

ANNEXE

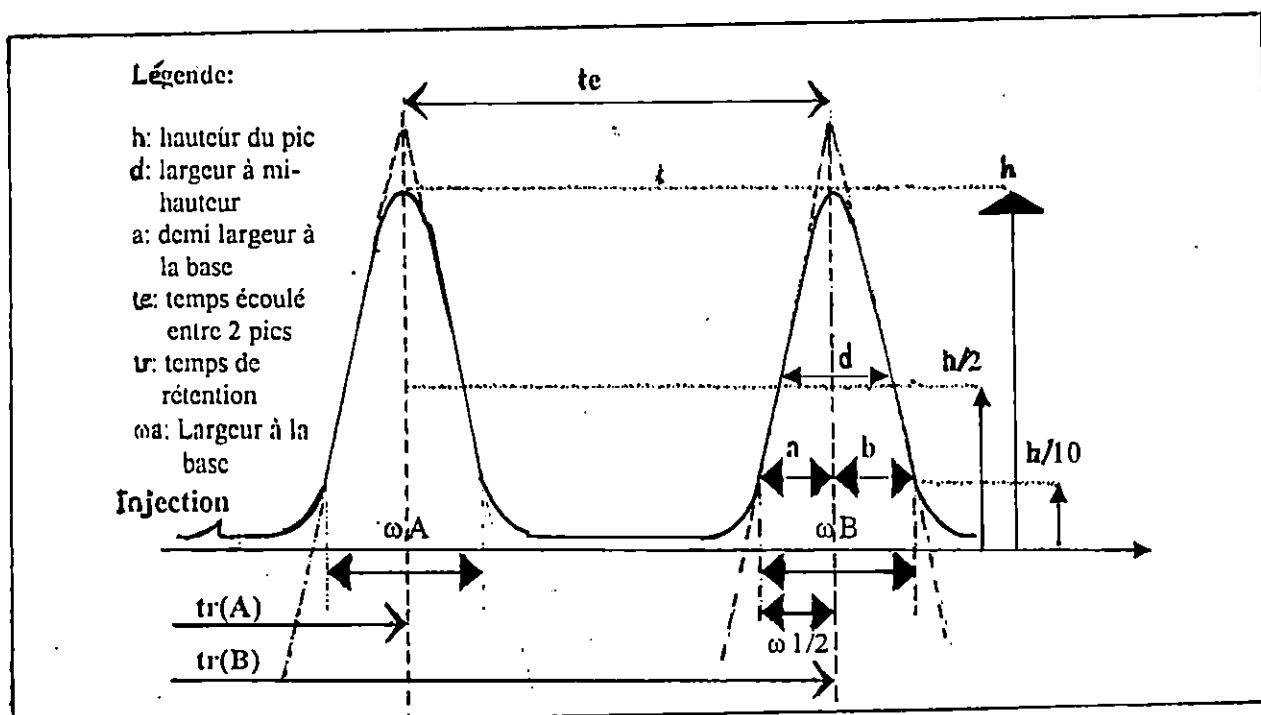
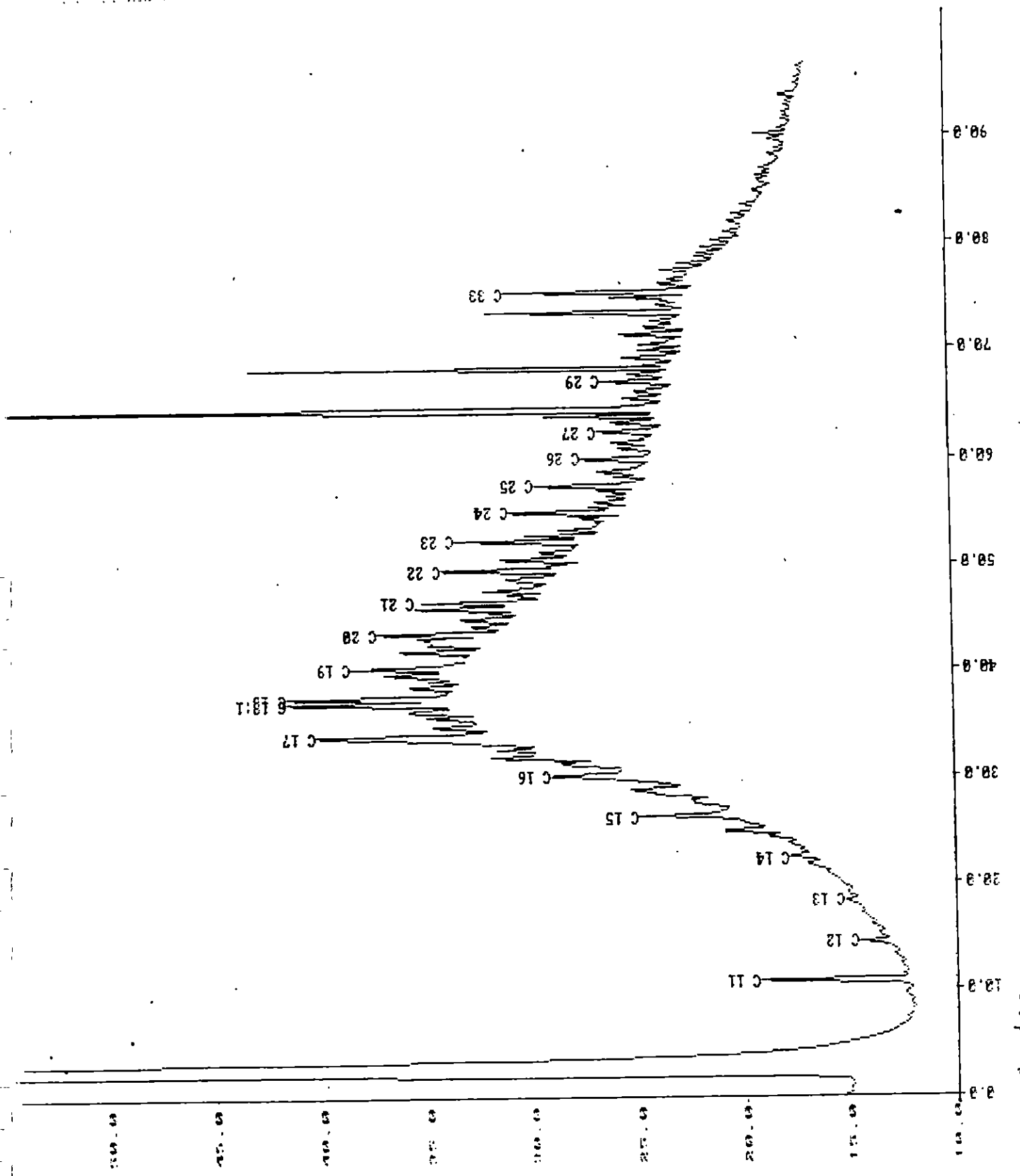
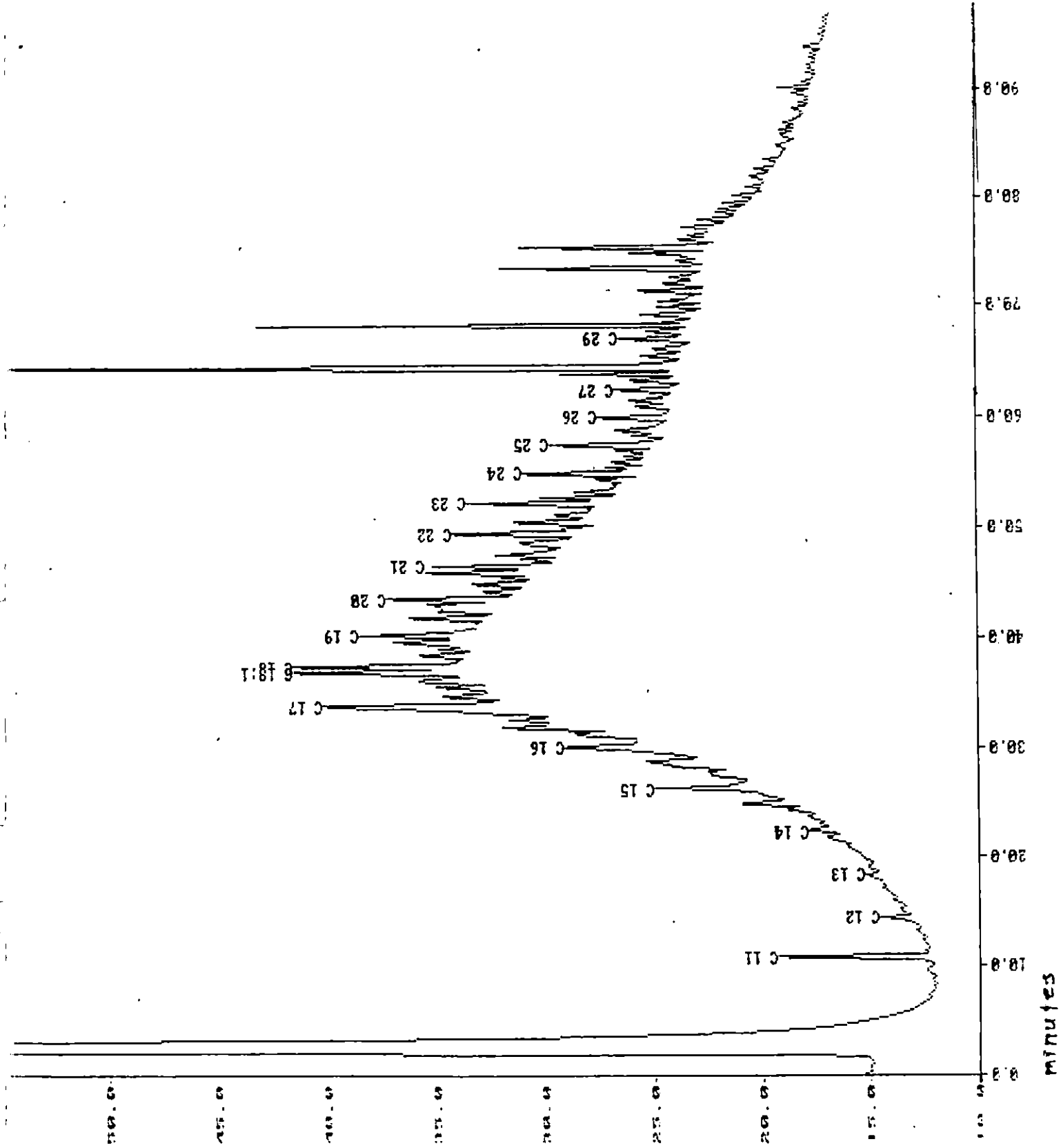


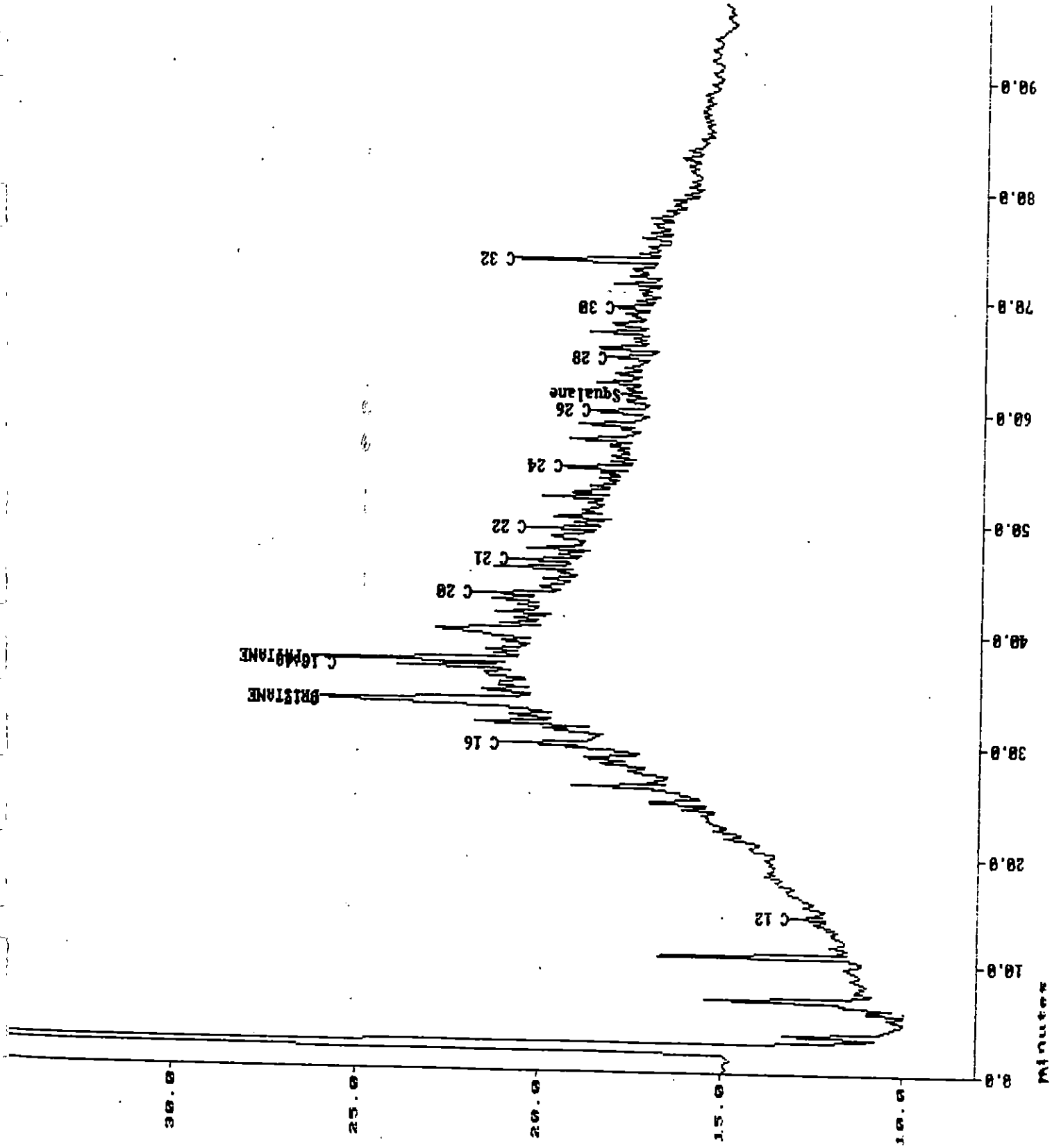
Fig 1: Pic chromatographique ou courbe Gaussienne et ses caractéristiques.

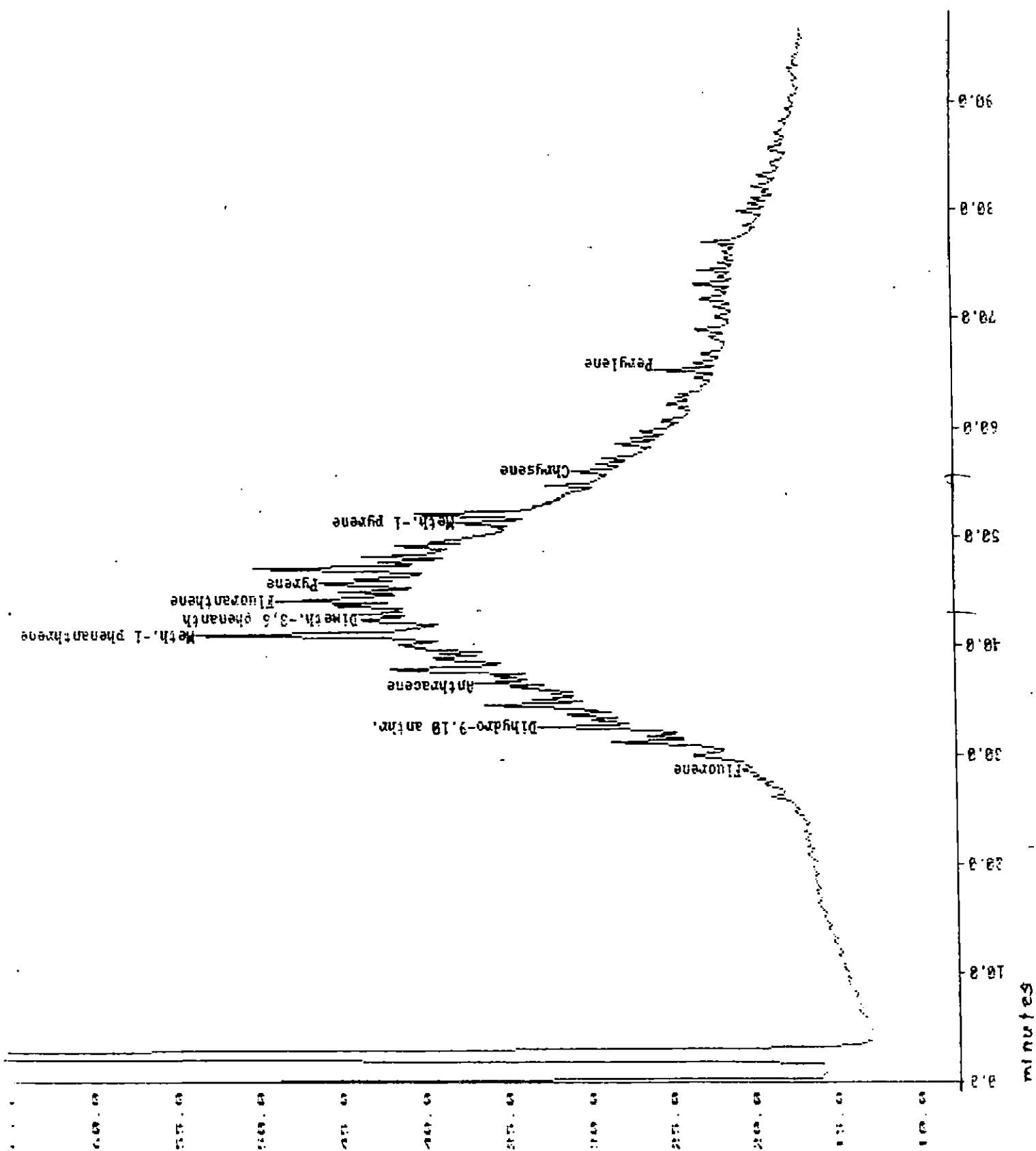
tableau N° 1: New F.I.D Calibration Mixture

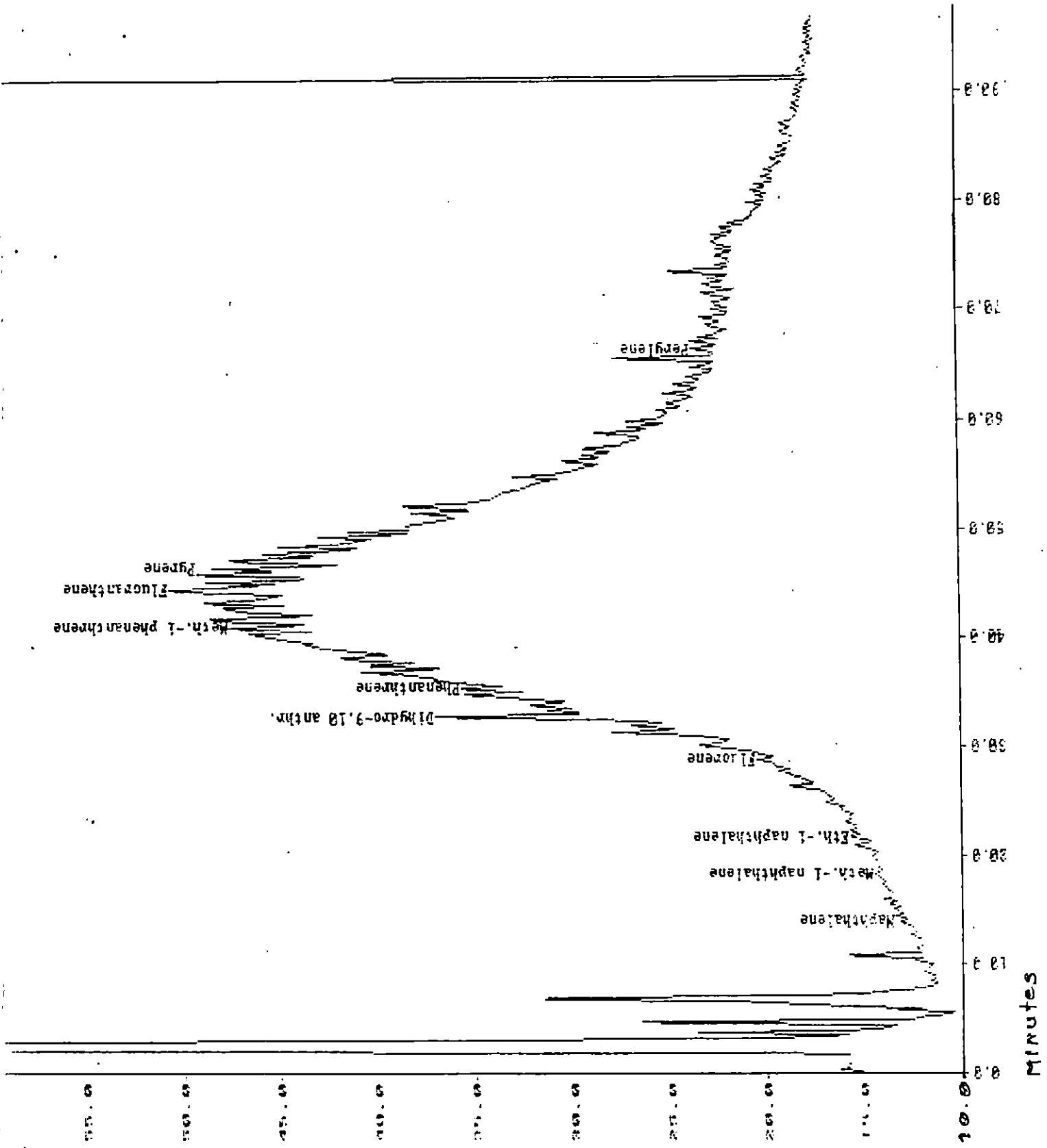
SE 52 elution order	Composés	Concentration in ng/ul
1	C-10	15,00
2	Naphthalène	31,61
3	C-12	15,40
4	1 methyl naphthalène	19,02
5	1 ethyl naphthalène	16,71
6	C-14	15,20
7	Acenaphtylène	34,05
8	Acenaphène	24,52
9	2,3,6 trimethyl naphthalène	17,38
10	Fluorène	38,00
11	C-16	15,00
12	C-17	15,20
13	Pristane	15,00
14	Phenanthrène	36,67
15	Anthracène	33,34
16	n-octadecene	15,40
17	C-18	15,00
18	Phytane	12,80
19	2 methyl phenanthrène	11,38
20	1 methyl phenanthrène	2,59
21	3,6 dimethyl phenanthrène	16,76
22	C-20	15,00
23	Fluoranthene	20,86
24	Pyrene	30,35
25	C-21	15,00
26	C-22	14,95
27	1 methyl pyrene	12,86
28	C-24	15,00
29	Chrysene	28,04
30	C-26	15,00
31	Squalane	15,40
32	C-28	15,00
33	Perylene	17,90
34	C-30	15,00
35	C-32	30,00
36	C-34	30,00











Perna perna (1er prélèvement)

individus de grande taille (50-60)

N° ind	taille(mm)	poids(g)
1	55	3
2	57	4,3
3	56	4
4	59	4,4
5	50	2,3
6	53	2,4
7	54	4,5
8	60	2,6
9	49	2,6
10	49	1,8

individus de petite taille (20-30)

N°ind	taille(mm)	poids(g)
1	30	0,6
2	22	0,3
3	30	0,6
4	26	0,4
5	26	0,4
6	26	0,4
7	24	0,2

individus de taille moyenne(40-50)

N°ind	taille(mm)	poids(g)
1	39	0,9
2	42	1,1
3	42	1,3
4	40	1,4
5	40	1
6	40	1
7	44	1,2
8	43	1,3
9	42	1,2
10	44	2
11	39	1,5
12	44	1,5
13	45	1,7
14	47	1,6
15	44	1,5
16	47	1,6
17	46	1,9
18	44	1,6
19	45	1,7
20	47	1,8

Mytilus galloprovincialis (1er prélèvement)

Individus de grande taille(40-50)

N°ind	taille(mm)	poids(g)
1	47	1,9
2	46	2
3	50	2,6
4	45	2
5	47	2,3
6	47	2,6
7	47	2,2
8	47	1,8
9	47	1,9
10	43	1,6
11	48	2,4
12	41	2,6
13	46	2
14	44	1,8
15	46	2
16	48	1,7
17	45	1,4
18	46	2,6
19	46	2,6
20	48	2,1
21	42	1,5
22	47	2
23	46	1,6
24	44	2,2
25	43	1,3
26	43	1,5
27	45	1,8
28	42	2,1
29	45	1,9
30	43	1,4
31	43	1,9
32	42	1,6
33	43	1,4
34	43	1,6
35	46	2
36	44	2,1
37	43	1,8
38	45	1,7
39	45	2,1
40	46	1,1
41	47	1,4
42	44	1,7
43	43	1,6
44	42	2
45	42	1,9
46	44	1,8
47	44	1,5
48	42	2
49	42	1,4
50	44	1,7
51	42	1,3

individus de petite taille(20-30)

N°ind	taille(mm)	poids(g)
1	29	0,6
2	29	0,5
3	28	0,4
4	28	0,5
5	29	0,4
6	29	0,5
7	26	0,4
8	29	0,5
9	28	0,4
10	29	0,7
11	24	0,3
12	24	0,3
13	25	0,3
14	29	0,3
15	29	0,5
16	29	0,6
17	24	0,3
18	29	0,7
19	27	0,5
20	27	0,5
21	27	0,4
22	28	0,5
23	24	0,4
24	24	0,3
25	29	0,5
26	27	0,3
27	26	0,4
28	21	0,2
29	27	0,5
30	29	0,3
31	29	0,5
32	30	0,5
33	30	0,5
34	30	0,6
35	30	0,6
36	30	0,6
37	30	0,6
38	30	0,6
39	30	0,5
40	30	0,5
41	30	0,5
42	30	0,6
43	26	0,4
44	29	0,4
45	27	0,5
46	30	0,4
47	29	0,2
48	30	0,4
49	27	0,2
50	29	0,6

52	42	1,2
53	42	1,7
54	43	1,7
55	42	1,8
56	50	1,4
57	42	1,6
58	45	1,7
59	45	1,9
60	43	2
61	43	1,4
62	42	2
63	42	1,8
64	44	1,7
65	43	1,7
66	43	1,3
67	42	1,1
68	43	1,3
69	42	1,4
70	44	1,2
71	43	1,2
72	43	1,8
73	43	1,2
74	43	1,4
75	43	1,4
76	41	1,4
77	41	1,4
78	41	1,7
79	45	2,5
80	43	1,8
81	41	1,5
82	45	1,2
83	41	1,3
84	42	1,2
85	43	1,6
86	44	1,5
87	43	1,4
88	41	1,4
89	41	1,3
90	41	1,4
91	43	1,3
92	43	1,5
93	41	1,2
94	42	1,3
95	42	1,2
96	41	1,2

51	29	0,5
52	29	0,4
53	30	0,6
54	27	0
55	21	0,2
56	29	0,4
57	28	0,5
58	27	0,4
59	24	0,2
60	30	0,6
61	21	0,2
62	26	0,3
63	27	0,4
64	30	0,5
65	25	0,2
66	29	0,5
67	25	0,3
68	29	0,4
69	23	0,2
70	25	0,3
71	23	0,3
72	23	0,3
73	26	0,4
74	28	0,5
75	27	0,5
76	23	0,2
77	22	0,2
78	27	0,2
79	30	0,5
80	22	0,2
81	22	0,2
82	26	0,2
83	24	0,3
84	22	0,3
85	22	0,3
86	26	0,2
87	24	0,3
88	24	0,3
89	26	0,4
90	28	0,5
91	23	0,2
92	22	0,2
93	26	0,3
94	20	0,2
95	20	0,2
96	20	0,2
97	20	0,2

individus de taille moyenne(30-40)

N°ind	taille(mm)	poids(g)
1	38	1,2
2	39	1,5
3	38	1,5
4	40	1,1
5	37	1,6
6	40	1,4
7	40	1,6
8	40	1,8
9	40	1,7
10	40	1,6
11	39	1,5
12	40	2,1
13	39	1,4
14	38	1,2
15	40	1,8
16	38	1,2
17	39	1,3
18	40	1,5
19	39	1,2
20	40	1,5
21	40	1,3
22	39	1,5
23	39	1,4
24	38	1,3
25	38	1
26	39	1,5
27	38	1
28	37	1,4
29	38	1,2
30	38	1,2
31	37	1,4
32	38	1,4
33	37	1
34	35	1
35	38	1,5
36	33	1
37	38	1,9
38	37	1,5
39	38	1
40	40	1,3
41	40	1,3
42	38	1,8
43	40	1,5
44	40	1,3
45	39	1,1
46	38	1,5
47	40	1,3
48	40	1,4
49	40	1,4

50	39	1,3
51	40	1,6
52	40	1,3
53	37	1,5
54	38	1,1
55	39	1,3
56	38	1,4
57	40	1,4
58	38	1,5
59	38	1,2
60	39	1,2
61	40	1,7
62	39	1,3
63	37	1
64	40	1,1
65	37	0,9
66	38	1
67	40	1,9
68	38	1
69	40	1,8
70	37	0,8
71	40	1,1
72	37	1,1
73	38	1,4
74	40	1,2
75	35	1,9
76	40	0,9
77	37	0,9
78	34	1
79	40	0,8
80	38	1,4
81	38	1,3
82	38	1,4
83	36	1,1
84	35	0,9
85	39	1,1
86	35	1,3
87	35	1,1
88	39	1,1
89	40	1,2
90	38	1,2
91	38	1,2
92	36	0,9
93	35	1
94	35	1,1
95	40	1,2
96	38	0,8
97	40	1,2
98	35	1
99	39	1,5
100	37	1,3

101	37	1
102	38	1,1
103	38	1,3
104	40	1,6
105	38	0,9
106	37	1,2
107	39	1,2
108	39	0,9
109	37	1,2
110	38	1
111	36	0,9
112	35	0,8
113	37	1
114	37	1
115	35	1,2
116	37	1,2
117	36	1,1
118	39	1,2
119	38	1,1
120	35	1,5
121	38	0,9
122	35	0,8
123	38	0,8
124	38	1,2
125	39	1,3
126	36	1
127	35	0,8
128	33	1,1
129	34	1
130	35	1,6
131	34	0,8
132	33	1,1
133	35	1
134	38	1,2
135	35	1
136	38	0,8
137	36	1,1
138	34	0,7
139	37	1
140	38	1,1
141	40	1,3
142	36	1,3
143	37	1
144	36	1,1
145	38	0,7
146	35	1,5
147	33	0,8
148	36	0,7
149	35	0,9

150	34	1
151	36	0,8
152	34	0,9
153	35	0,8
154	34	1,2
155	36	1
156	38	0,7
157	39	1
158	35	1,1
159	35	1,1
160	34	0,9
161	36	0,6
162	35	0,9
163	34	0,9
164	34	0,9
165	33	0,6
166	31	0,7
167	35	0,8
168	33	1
169	38	0,8
170	33	1,3
171	33	0,7
172	32	0,9
173	34	0,5
174	37	1,1
175	31	1,3
176	32	0,9
177	32	0,9
178	34	0,6
179	37	1
180	36	1
181	37	0,8
182	32	0,7
183	35	0,8
184	35	0,5
185	36	0,6
186	33	0,8
187	33	0,7
188	31	0,7
189	33	0,8
190	33	0,6
191	32	0,6
192	35	0,7
193	33	0,7
194	33	0,8
195	32	0,7
196	34	0,7
197	32	0,8
198	34	0,9
199	34	0,7
200	37	0,9

201	32	0,7
202	31	0,8
203	32	0,3
204	33	1,1
205	32	1,1
206	31	0,5
207	31	0,7
208	32	0,7
209	31	0,7
210	34	0,6
211	32	0,7
212	39	0,9
213	39	1,2
214	34	0,5
215	35	0,8
216	33	0,5
217	34	0,3
218	34	0,9
219	35	0,8
220	35	0,7
221	36	1,2
222	33	0,8
223	34	1
224	35	0,8
225	32	0,8
226	35	0,9
227	35	0,7
228	37	1
229	37	1
230	36	1,1
231	35	1
232	31	0,7
233	37	0,9
234	32	0,7
235	36	1
236	34	0,9
237	33	0,3
238	33	0,6
239	33	0,7
240	33	0,6
241	32	0,6
242	31	0,5
243	31	0,2

Mytilus galloprovincialis
(2ème prélèvement)

Classe de taille (50-65) individus agés

No individu	Taille (mm)	Poids (gr)
1	65	5,8
2	64	6,5
3	63	8,7
4	60	4,7
5	53	5,6
6	58	5,8
7	52	3,9
8	51	5,1
9	51	4,2
10	54	4,7
11	54	3,9
12	50	4,5

Classe de taille (35 - 40) petits individus

No ind	Taille (mm)	Poids (g)
1	39	2,9
2	35	1,8
3	38	3,3
4	39	2,2
5	38	2,3
6	39	2,2
7	35	2
8	38	2,6
9	38	2,6
10	38	2
11	39	2,2
12	38	1,6
13	39	2,8
14	39	3,2
15	38	2,6
16	38	2,2
17	37	2,1
18	38	2
19	39	3,1
20	38	1,7
21	35	1,9

Classe de taille (40 - 50) individus moyens

No ind	Taille (mm)	Poids (g)
1	49	4
2	45	2,7
3	46	4,1
4	44	5
5	43	2,4
6	47	3,6
7	48	3,6
8	49	3,1
9	46	2,4
10	46	3
11	46	3,1
12	45	2,9
13	45	3
14	48	4,8
15	45	4
16	48	4,3
17	45	3,4
18	45	3
19	45	2,2
20	44	3,2
21	43	2,2
22	41	2,9
23	41	2,3
24	42	3,6
25	42	2
26	44	2,8
27	44	2,3
28	40	2,4
29	41	3,2
30	42	2,4
31	43	2,3
32	40	0
33	43	2,7
34	42	1,9
35	42	2,5
36	40	3
37	43	4
38	43	2,2
39	42	1,8
40	43	2,8
41	47	2,8
42	41	2,7
43	40	2,9
44	43	3,2
45	41	2,7
46	44	2,6
47	40	2,6
48	45	3,2