

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل  
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer  
et de l'Aménagement du Littoral



**Mémoire de Fin d'Études**  
**En vue de l'obtention du Diplôme d'ingénieur en Sciences de la Mer**

**Option : Environnement**

**Thème :**

**Evaluation de l'état de la pollution des  
eaux superficielles du Bassin Mustapha  
(Port d'Alger)**

**Présenté par : M. TERMOUL Mohammed**

**Soutenu le 26 Octobre 2015, devant le jury composé de :**

Mme. HAMDI CHERNAI S., Maître de Conférences A, ENSSMAL	Présidente
Mme. BACHARI F., Professeur, ENSSMAL	Promotrice
M. KHODJA M. CRD	Co-promoteur
Mme. GHAZI M., Maître de Conférences B, ENSSMAL	Examinatrice
M. KADA M., Doctorant, ENSSMAL	Examineur

**Promotion 2014/2015**

# Remerciements

---

Je remercie Dieu le Tout Puissant qui m'a donné la force morale et physique pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de ENSSMAL, associée au CRD (centre de recherche et de développement), sous la direction de Mme BACHARI (directrices d'études, ENSSMAL) et de M. KHODJA et Mr. KHADRAOUI de CRD à qui je tien témoigner toute notre reconnaissance pour nous avoir accueilli dans leurs laboratoires, pour l'aide précieuse qu'ils m'a toujours apportées.

Je remercie vivement le Professeur BACHARI H. (directrices d'études et enseignante à ENSSMAL) pour avoir bien voulu diriger ce travail. J'exprime ma très profonde reconnaissance pour sa gentillesse et son aide.

Je remercie M. KHODJA, pour avoir Co-encadré ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme. HAMDI S, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements d'adressent aux Mme. GHAZI, M. KADA, pour avoir bien voulu accepté de faire partie de ce jury. Qu'ils sachent que je suis très honorée par leur présence

Le travail exposé dans ce mémoire n'aurait pu être réalisé sans le soutien et l'amicale attention de M MEKKI qui je lui adresse mes reconnaissans, ma profond et sincères remerciements d'être mon guide à toute étape de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mlle. DJAHNIT N. et M. ZERROUKI M. (doctorant à ENSSMAL), Mme. KHENE, pour leur disponibilité et leur aide si efficace.

À tous ceux que je n'ai pas cités et qui, de près ou de loin, ont rendu ce travail possible.

## Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce mémoire :

- ✿ À mes parents qui *ont attendu avec patience l'achèvement* de ce travail. Qui *m'ont* accordé soutien, confiance et aide pendant mes études, un grand merci pour vous. Que dieu les préserve une longue vie pleine de santé et de joie.
- ✿ À mes frères Nassim, Tarek, Zakaria et sa fiancé Ilham, pour leur soutien permanent.
- ✿ À AMARA MADI Lamia qui a été toujours un soutien morale surtout pendant les moments difficiles, merci pour tes encouragements et ta disponibilité; courage toi aussi tu soutiendras bientôt dans tes études.
- ✿ À mon amie de toujours BOUHEBILA Yakoub, pour leurs encouragements et dévouement.
- ✿ À toute la famille TERMOUL et ANANI.
- ✿ À tous mes amies

*Mohammed*

# *Liste des acronymes*

---

**AFNOR**: Association Française de Normalisation.

**CEDRE**: Centre de **D**ocumentation, de **R**echerche et d'**E**xpérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux.

**COGRAL** : Entreprise des corps gras d'Alger.

**CPG** : Chromatographie phase gazeuse.

**CPG/FID** : Chromatographie phase gazeuse couplé d'un détecteur d'ionisation à flamme.

**EPAL** : Entreprise portuaire d'Alger.

**ETRHB** : Entreprise des travaux routiers, hydraulique et bâtiments

**HA** : Hydrocarbures Aliphatique.

**HAP** : **H**ydrocarbures **A**romatiques **P**olycycliques.

**IARC/CIRC**: International Agency for **R**esearch on **C**ancer/**C**entre International de **R**echerche contre le **C**ancer.

**INERIS**: **I**nstitu **N**ational de l'**E**nvironnement **I**ndustriel et des **R**isques.

**ITOPF**: **I**nternational **T**anker **O**wners **P**ollution **F**ederation.

**MES** : Matière en suspension.

**MOP** : Matière Organique particulaire.

**NAFTAL** : Entreprise nationale de raffinage et de distribution des produits pétrolières.

**OAIC** : Office Algérien Interprofessionnel des Céréales.

**ONM** : Office National de la Météorologie.

**pH** : potentiel d'hydrogène.

**PSU** : practical salinity unit.

**RECORD** : **R**Eseau **C**oopérative sur les **D**échets et l'**E**nvironnement.

**REMPEC**: **R**egional **M**arine **P**ollution **E**mergency **R**eponse **C**entre for the **M**editerranean sea.

**UE** : Union Européen.

**US-EPA** : **U**nited **S**tates **E**nvironmental **P**rotection **A**gency.

# Liste des Figures

---

<b>Figure I.1:</b> structures de quelques hydrocarbures appartenant aux différentes familles (Kanan, 2012).....	23
<b>Figure I.2 :</b> liste des 16 HAP prioritaire par US-EPA.....	25
<b>Figure I.3 :</b> hydrocarbure à l'état semi liquide lorsqu'il atteint le point d'écoulement (ITOPF, 2012).....	31
<b>Figure I.4 :</b> phénomènes consécutifs à un déversement des hydrocarbures (OMI, 2005).....	33
<b>Figure I.5:</b> Les émulsions formées par le pétrole dans l'eau de mer (Bertrand et al, 2012a in Rouidi, 2014).....	34
<b>Figure I.6 :</b> Sensibilité générale des organismes marins aux concentrations de bruts d'hydrocarbures dans l'eau (O'sullivan et Jacques, 2003).....	40
<b>Figure II.1:</b> Situation géographique du port d'Alger.....	42
<b>Figure II.2 :</b> Plan de masse du port d'Alger (Bachouche, 2010).....	43
<b>Figure II.3 :</b> Localisation des unités industrielles et rejet du port d'Alger (EPAL).....	46
<b>Figure II.4 :</b> Bathymétrie du port d'Alger (Belkessa, 2005).....	47
<b>Figure II.5 :</b> Circulation des eaux dans le port d'Alger (Rebzani-Zahaf, 1990).....	48
<b>Figure III.1 :</b> Bouteille de prélèvement de type NISKIN.....	51
<b>Figure III.2 :</b> Positionnements des points du prélèvement.....	51
<b>Figure III.3 :</b> Valise multi-paramètres de type HANNA.....	52
<b>Figure III.4 :</b> Dispositif de filtration (pompe sous vide).....	54
<b>Figure III.5 :</b> pH mètre de type METTLER TOLEDO.....	56
<b>Figure III.6 :</b> L'AutoAnalyser San Plus (SKALAR®,1996) ( <a href="http://www.skalar.fr/pr_san.htm">www.skalar.fr/pr_san.htm</a> )..	58
<b>Figure III.7 :</b> les étapes d'extraction des hydrocarbures dans l'eau de mer.....	60
<b>Figure III.8 :</b> Ampoule à décanter.....	61
<b>Figure III.9 :</b> évaporateur rotatif de type Buchi.....	62

<b>Figure III.10</b> : Jet d'azote.....	62
<b>Figure III.11</b> : Constituant de la chromatographie sur colonne ouverte.....	63
<b>Figure III.12</b> : fractionnement par chromatographie sur colonne ouverte.....	64
<b>Figure III.13</b> : Chromatographe de marque Clarus 580 (PerkinElmer).....	66
<b>Figure III.14</b> : Droite d'étalonnage.....	67
<b>Figure IV.1</b> : variation de la température.....	69
<b>Figure IV.2</b> : variation de la salinité.....	70
<b>Figure IV.3</b> : Histogramme variation du pH.....	71
<b>Figure IV.4</b> : variation de l'oxygène dissous.....	72
<b>Figure IV.5</b> : variation de la matière en suspension.....	73
<b>Figure IV.6</b> : variation de la matière organique particulaire.....	74
<b>Figure IV.7</b> : variation de la concentration des nitrates.....	74
<b>Figure IV.8</b> : variation de la concentration des nitrites.....	75
<b>Figure IV.9</b> : variation de la concentration d'ammonium.....	76
<b>Figure IV.10</b> : variation de la concentration des phosphates.....	77
<b>Figure IV.11</b> : variation de la concentration des silicates.....	78
<b>Figure IV.12</b> : variation des concentrations en HA.....	79
<b>Figure IV.13</b> : variation des concentrations en HPA.....	79

# *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau I.1</b> : les 16 HPA classés prioritaires par l'US-EPA ( <b>Rollin et al, 2005</b> ).....	24
<b>Tableau I.2</b> : propriétés physicochimiques des 16 HAP prioritaires ( <b>Record, 2007</b> ).....	26
<b>Tableau I.3</b> : Cancérogénicité des 16 principaux HAP ( <b>Doornaert et Pichard, 2003</b> ).....	27
<b>Tableau I.4</b> : contamination en HAP dans différentes régions ( <b>Kouzayha, 2011</b> ).....	28
<b>Tableau III.1</b> : campagne de prélèvement.....	50
<b>Tableau IV.1</b> : les résultats de différentes analyses.....	69

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	15
<b>Chapitre I : Généralités</b>	
1. La pollution marine .....	18
1.1. Définition .....	18
1.2. Types de la pollution marine .....	18
1.2.1. Pollution chimique .....	18
1.2.2. Pollution physique .....	19
1.2.3. Pollution biologique .....	19
2. Les paramètres physicochimiques de l'eau de mer .....	19
2.1. La température .....	19
2.2. La salinité .....	20
2.3. L'oxygène dissous (OD) .....	20
2.4. Le potentiel d'hydrogène .....	20
3. Les indicateurs de la pollution .....	21
3.1. La matière en suspension (MES) .....	21
3.2. La matière organique particulaire (MOP) .....	21
3.3. La turbidité .....	21
4. La pollution par les hydrocarbures .....	22
4.1. Définition .....	22
4.2. Classification des hydrocarbures .....	22
4.2.1. Les hydrocarbures saturés .....	22
4.2.1.1 Les n-alcane .....	22

4.2.1.2. Les alcanes ramifiés .....	22
4.2.1.3. Les cycloalcanes .....	23
4.2.2. Les hydrocarbures insaturés .....	23
4.2.3. Les hydrocarbures Aromatiques .....	23
4.2.3.1. Les hydrocarbures polyaromatiques (HAP) .....	24
4.2.4. Les asphaltènes .....	28
4.2.5. Les résines .....	28
4.3. Sources des hydrocarbures en milieu marin .....	29
4.3.1. Sources naturelles .....	29
4.3.1.1. Suintements naturels .....	29
4.3.1.2. Hydrocarbures biogéniques .....	29
4.3.2. Sources anthropiques .....	29
4.3.2.1. Pollution chronique .....	29
4.3.2.2. Pollution accidentelle .....	30
4.4. Propriétés physiques des hydrocarbures .....	30
4.4.1. Densité .....	30
4.4.2. La viscosité .....	30
4.4.3. Le point d'écoulement .....	31
4.4.4. Point éclair .....	31
4.4.5. Point d'ébullition .....	32
4.4.6. Tension superficielle .....	32
4.5. Comportement des hydrocarbures en milieu marin .....	32
4.5.1. Evaporation .....	33
4.5.2. Dissolution .....	33
4.5.3. Emulsification .....	34
4.5.4. Sédimentation .....	35

4.5.5. Photo-oxydation .....	35
4.5.6. Biodégradation .....	35
4.6. Impact des hydrocarbures sur l'environnement .....	36
4.6.1. Impact physique .....	36
4.6.2. Impact sur la faune et la flore marine.....	37
4.6.2.1. Impact sur les espèces planctoniques .....	37
4.6.2.2. Impact sur les espèces benthiques .....	37
4.6.2.3. Impact sur les poissons .....	37
4.6.2.4. Impact sur les mammifères marins .....	38
4.6.2.5. Impact sur les oiseaux .....	38
4.6.3. Impact sur la santé humaine .....	39
4.6.4. Impact économique .....	39
4.6.3. Conséquence d'une pollution par les hydrocarbures .....	39

## **Chapitre II : Zone d'étude**

1. Présentation du port d'Alger .....	42
1.1. Position géographique .....	42
1.2. Configuration et infrastructures .....	43
1.3 Bathymétrie du port .....	47
1.4. Données météorologiques .....	47
1.4.1. Précipitations .....	47
1.4.2. Température .....	47
1.4.3. Le vent .....	48
1.5. Facteurs hydrodynamiques .....	48
1.5.1. Les courants .....	48

1.5.2. Circulation des eaux dans le port .....	48
--	----

### **Chapitre III : Matériel et méthodes**

1. Travaux effectués en mer .....	50
1.1. Choix et localisation des stations .....	50
1.2. Prélèvement d'eau .....	50
1.2.1. Mesure des paramètres physicochimiques .....	51
1.2.2. Echantillonnage pour l'analyse des sels nutritifs .....	52
1.2.3. Echantillonnage pour les MES .....	52
1.2.4. Echantillonnage pour la mesure du pH .....	52
1.3. Prélèvement d'eau pour l'analyse des hydrocarbures .....	52
2. Travaux au laboratoire .....	53
2.1. Mesure de la matière en suspension (MES) .....	53
2.1.1. Principe de la méthode .....	53
2.1.2. Mode opératoire .....	53
2.2. Détermination de la matière organique particulaire (MOP) .....	54
2.2.1. Principe .....	54
2.2.2. Mode opératoire .....	55
2.3. Mesure du pH .....	55
2.4. Analyse des sels nutritifs .....	57
2.4.1. Principe de dosage des sels nutritifs .....	57
2.4.2. Analyse automatique des sels nutritifs .....	57
2.4.2.1. Dosage des nitrites .....	58
2.4.2.2. Dosage des nitrates .....	58

2.4.2.3. Dosage de l'Azote Ammoniacal .....	58
2.4.2.4. Dosage des orthophosphates .....	59
2.4.2.5. Dosage du silicium dissous .....	59
2.4.2.6. Etalonnage .....	59
2.5. Analyse des hydrocarbures dans l'eau de mer .....	59
2.5.1. Extraction des hydrocarbures .....	61
2.5.2. Concentration de l'échantillon .....	62
2.5.3. Purification et fractionnement .....	63
2.5.4. Analyse des hydrocarbures par CPG .....	64
2.5.4.1. Principe de la CPG .....	64
2.5.4.2. Analyse par CPG/FID .....	65

#### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

1. Variation des paramètres physico-chimiques .....	69
1.1. La température .....	69
1.2. Variation de la Salinité .....	70
1.3. Variation du Ph .....	71
1.4. Variation de l'oxygène dissous .....	72
2. Variation des paramètres particuliers .....	72
2.1. Variation de la matière en suspension (MES) .....	72
2.2. Variation de la matière organique particulaire (MOP) .....	73
3. Variation des sels nutritifs .....	74
3.1. Variation de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) .....	74
3.2. Variation des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) .....	75

3.3. variation de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) .....	76
3.4. Variation des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) .....	76
3.5. Variation des silicates ( $\text{SiO}_2$ ) .....	77
4. Résultats des hydrocarbures .....	78
4.1. Variation des hydrocarbures Aliphatiques (HA) .....	78
4.2. Variation des hydrocarbure polyaromatique (HPA) .....	79
<b>Conclusion</b> .....	82
<b>Références bibliographiques</b> .....	85
<b>Annexes</b> .....	90

# *Introduction*

---

---

# Introduction

L'environnement marin est le compartiment le plus touché par la pollution par les hydrocarbures.

Les hydrocarbures représentent une importante source de pollution des eaux et des océans. Cette pollution induit une contamination des écosystèmes marins par des rejets industriels et urbains, combustion de produits pétroliers.

Le littoral méditerranéen est notamment le siège d'une pollution récurrente inquiétante par les hydrocarbures pétroliers, puisque le quart des rejets pétroliers mondiaux (environ 80000 tonnes.an<sup>-1</sup>) concernent cette mer quasi-fermée, dont le taux de renouvellement des eaux de 90 ans (**Ghiglione, 2012**).

Le port d'Alger est un port semi-fermé, où convergent les rejets urbains d'une ville de près de deux millions d'habitants, comprenant une importante zone industrielle et commerciale avec des aires de stockage et de manutention ainsi que des secteurs réservés aux activités liées à la pêche et à la plaisance, qui peuvent entraîner une détérioration du milieu dont les conséquences tant sur le plan qualitatif que quantitatif se font sentir (**Rebzani Zahaf et al, 1996**).

Plus de 90% des échanges commerciaux avec l'étranger s'effectuent par voie maritime, le port d'Alger assure le tiers de ces échanges en volume du trafic national des marchandises diverses (céréales, denrées alimentaires, produits pétroliers, ciments, produits métalliques, engrais, produits chimiques, transactions, biens d'équipements). En moyenne le port d'Alger avitaille 20 navires par jour ; 16 millions de tonnes de marchandises y transitent annuellement (**Bachouche, 2010**).

Le présent travail est entre dans le cadre de la convention signé par notre école l'ENSSMAL et la Division Technologique et Développement (SONATRACH).

L'objectif de ce travail est d'évaluer la qualité des eaux superficielles du port d'Alger en particulier le bassin Mustapha.

Ce document comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel des principales données bibliographiques concernant des généralités sur la pollution marine et les hydrocarbures.

Le deuxième chapitre expose la présentation de la zone d'étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour les différentes analyses.

Dans le quatrième et le dernier chapitre on expose et discute l'ensemble des résultats relatifs aux différentes analyses relevés dans la partie matériel et méthodes.

Une conclusion complète cette rédaction.

*Chapitre I*

---

*Généralités*

## 1. La Pollution marine

### 1.1. Définition

La convention de (MONTEGO-BAY 1982) définit la pollution marine comme suite : « l'introduction directe ou indirecte , par l'homme, de substances ou d'énergie dans le milieu marin, y compris les estuaires, lorsqu'elle a ou peut avoir des effet nuisible tels que dommages aux ressources biologiques et à la faune et la flore marine, risques pour la santé de l'homme, entrave aux activités maritimes, y compris la pêche et les autres utilisations légitimes de la mer, altération de la qualité de l'eau de mer du point de vue de son utilisation et dégradation des valeurs d'agrément. » (Didane, 2011).

Selon la loi n° 03– 10 du journal officiel algérien n°43 du 19 juillet 2003 sur la protection de l'environnement la Pollution des eaux est défini comme suite : « L'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestres et aquatiques, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux ».

### 1.2. Types de la pollution marine

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température....), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). (Kankou, 2004).

#### 1.2.1. Pollution chimique

La pollution chimique est due à l'entrée d'un ou plusieurs éléments indésirables dans la composition chimique de l'eau (Kankou, 2004). Ces éléments peuvent être soient des composés minéraux (engrais, métaux ....), organiques (hydrocarbures, molécules de synthèses...) ou des composés organochlorés tels que les amines et les phénols... (Ramade, 2000).

### 1.2.2. Pollution physique

La pollution physique est liée aux facteurs influant sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau (**Kankou, 2004**). Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (les rejets d'eau chaude des centrales électriques) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires). (**Saker, 2007**).

### 1.2.3. Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (**Saker, 2007**), pathogène pour l'homme allant des parasites aux virus et sont véhiculé par les eaux-vannes. S'ils sont capables de survivre en mer, ils peuvent infecter les baigneurs ou contaminer les animaux marins (coquillage, oursins) et induire ainsi des maladies chez l'homme qui consomme ces animaux crus. (**Soudan, 1968**) ou les proliférations non pathogènes de micro algues causant des déséquilibres du milieu naturel et des modifications dans les chaînes alimentaires (bloom phytoplanctonique, eutrophisation). La principale cause de ces proliférations planctonique est les apports des déchets industriels, domestiques et agricoles riches en nitrates et phosphates. (**Bachouche, 2010**).

## 2. Les paramètres physicochimiques de l'eau de mer

### 2.1. La température (T)

C'est une caractéristique physique importante, l'un des descripteurs de base pour la connaissance du milieu. Elle influe sur l'activité biologique dont dépend la production totale, et sur la répartition des espèces (**Aminot et kérouel, 2004**), elle influe sur la densité de l'eau et joue un rôle primordial dans les phénomènes de stratification des lacs et des mers (thermocline) (**Gaujous, 1995**).

D'une façon générale, la température des eaux superficielles est influencée par la température de l'air, tandis qu'elle diminue progressivement avec la profondeur (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

## 2.2. La salinité (S)

La mesure de la salinité est importante dans l'étude du milieu marin. Par son influence sur la densité de l'eau de mer, elle permet de connaître la circulation océanique, d'identifier les masses d'eaux d'origine différentes et de suivre leurs mélanges (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

La salinité désigne la masse totale de substances solides dissoutes dans un kilogramme d'eau de mer. La teneur en sels dissous de l'eau de mer peut être mesurée et exprimée de différentes manières suivant que l'on considère l'ensemble des corps dissous ou seulement les sels dominants. (**Rodier et al, 2009**).

## 2.3. L'oxygène dissous (OD)

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important du milieu qui gouverne la majorité des processus physico-chimiques et biologiques des écosystèmes aquatiques.

La concentration en oxygène dissous est la résultante des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants :

- Echanges à l'interface air-océan ;
- Diffusion et mélange au sein de la masse d'eau ;
- Utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation ;
- Utilisation dans les réactions de l'oxydation chimique ;
- Utilisation par les organismes aquatiques pour la respiration et pour la nitrification ;
- Production in situ par la photosynthèse. (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

## 2.4. Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH est relatif à la concentration en ion hydrogène ( $H^+$ ) dans un milieu, donc à l'activité de ( $H^+$ ). Cette notion a été introduite par Sørensen en 1909 qui l'avait défini comme le logarithme décimal de la concentration en ions ( $H^+$ ) (**Aminot et Kerouel, 2004**).

Le pH de l'eau de mer, voisin de 8,2 est principalement fixé par la présence des carbonates,  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ . La modification des concentrations en  $CO_2$  (respiration, photosynthèse, échange air-océan) ou en  $CO_3^{2-}$  (précipitation entrainera donc une modification de pH. (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

### 3. les indicateurs de la pollution

#### 3.1. La matière en suspension (MES)

D'après Ivanoff (1972), en plus des substances dissoutes, l'eau de mer contient des matières en suspension d'origine minérale ou organique, vivantes ou détritiques, de nature biogénique, terrigène, éolienne et enfin météoriques. Elles englobent aussi le plancton et les particules sédimentaires. Les matières en suspension comportent tous les composés ayant un diamètre supérieur à 0.45  $\mu\text{m}$  et elles peuvent être un indice de pollution.

Les MES réduisent la transparence de l'eau et de ce fait la production primaire photosynthétique. D'autre part, elles présentent une surface de contact importante pour des échanges physico-chimiques, chimiques ou biologiques avec l'eau de mer. (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

Les MES peuvent être considérées comme des transporteurs importants des polluants fertilisants, toxiques, biologiques (**Lacaze, 1996**).

Dans les océans, la concentration des MES est faible diminue de la surface jusqu'au fond. Par contre, les plus grandes teneurs en MES sont observées au niveau des milieux côtiers et estuariens.

#### 3.2. La matière organique particulaire (MOP)

Dans les eaux, la matière organique se trouve sous les formes dissoutes et particulières dont les proportions et le devenir varient beaucoup d'un type de milieu marin à un autre.

La matière organique est intimement liée aux activités biologiques, soit comme résultat de synthèse de biomasse, soit comme source d'énergie et de nutriments pour les microorganismes (bactéries, protozoaires, phytoplancton).

Dans les zones riches en matière organique, sa présence fait courir au milieu un risque d'hypoxie, le risque étant plus grand quand cette matière organique est facilement dégradable par les bactéries (**Aminot et Kérouel, 2004**).

#### 3.3. La turbidité

WEZERNAK et POLCYN (1975) retiennent la définition du manuel de l'American Public Health Association : La turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière plutôt que de sa transmission en ligne droite à travers l'échantillon.

Lorsque l'on mesure la turbidité, on mesure en fait à déterminer la dispersion et de lumière, absorption de lumière, abstraction faite de l'eau pure. Il s'agit donc d'un paramètre lié à la présence des particules en suspension. (**Aminot et Chausse-Pied, 1983**).

La mesure s'effectue à l'aide d'un turbidimètre terrain qui donne la turbidité ou la NTU (Nephelometric Turbidity Unit). (Halmann, 1996 in Bachari, 2009).

La description d'une masse d'eau ne saurait être satisfaisante sans une référence à la transparence du milieu, c'est à dire à la pénétration de la lumière. La connaissance de ce facteur a une double importance :

- Il détermine l'intensité lumineuse pénétrant sous la surface.
- Il permet également une approche de la quantité de particules en suspension.

## 4. La pollution par les hydrocarbures

### 4.1. Définition

Les hydrocarbures sont composés de chaînes moléculaires constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène (C et H). En plus du carbone et de l'hydrogène, il existe d'autres éléments minoritaires qui sont des composants (résines et asphaltènes) qui contiennent des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène. (Fattal, 2008), et dont l'importance économique et politique n'a cessé de croître avec le développement relativement récent des produits pétroliers. Ils sont essentiellement utilisés comme carburants, combustibles et bases pour la fabrication des huiles lubrifiantes. Ils constituent aussi la matière première des synthèses pétrochimiques. (Lefebvre, 1978).

### 4.2. Classification des hydrocarbures

#### 4.2.1. Les hydrocarbures saturés

##### 4.2.1.1 Les n-alcane

Les n-alcane sont des composés à chaînes linéaires de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ . Ils représentent en général 10 à 40% d'un pétrole brut (Bertrand et Mille, 1989 in Roudi, 2014). Dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone (Soltani, 2004).

##### 4.2.1.2. Les alcanes ramifiés

La ramification est généralement constituée par un groupement méthyle ( $CH_3$ ). Les alcanes ramifiés se trouvent dans des proportions sensiblement égales à celles des n-alcane (Kanan, 2012). Les alcanes ramifiés les plus abondants sont les iso-alcane (groupement méthyle en position 2). Les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoides sont beaucoup moins nombreux (Guermouche, 2014).

### 4.2.1.3. Les cycloalcanes

Ils peuvent représenter entre 30 et 50% des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut. Renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut (Soltani, 2004). Ils servent pour le suivi d'une pollution pétrolière (Asia, 2012).

### 4.2.2. Les hydrocarbures insaturés

Possèdent une à plusieurs doubles liaisons (alcènes) ou triples liaisons (alcynes) ; les hydrocarbures polyinsaturés, alcènes, sont principalement d'origine biogénique, synthétisés par des organismes vivants (Kanan, 2012).

### 4.2.3. Les hydrocarbures Aromatiques

En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 1 à 30% des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier (Soltani, 2004). De formule générale  $C_nH_{2n-6}$ , ils sont caractérisés par la présence d'au moins un cycle à six atomes de carbone, présentant un système particulier de liaison, qui confère à la molécule une grande stabilité, ainsi que certaines propriétés chimiques spécifiques très recherchées, dans les industries des parfum, des colorants et pharmaceutiques (Lauwerys, 2000 in Rouidi, 2014).

La figure suivante (Figure I.1) schématise globalement quelques exemples des hydrocarbures.

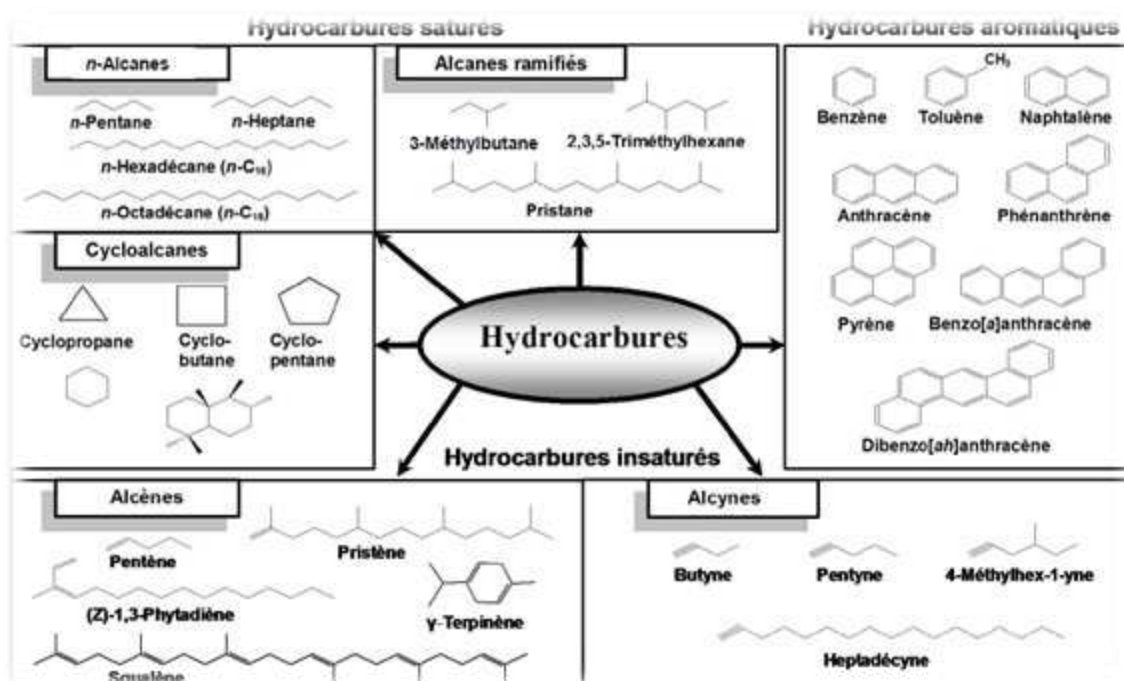


Figure I.1: structures de quelques hydrocarbures appartenant aux différentes familles (Kanan, 2012).

#### 4.2.3.1. Les hydrocarbures polyaromatiques (HAP)

Les HAP sont des molécules formées par la fusion de plusieurs noyaux benzéniques (2 à 6 cycles), à configuration linéaire ou angulaire (**Record, 2007**). Dans l'environnement, les HAP les plus présents et les plus mobiles vont du naphthalène formé de 2 cycles jusqu'au coronène formé de 7 cycles (**Neff, 1979 in Kanan, 2012**).

L'US-EPA a retenu 16 substances essentiellement prise en compte dans l'analyse des données toxicologiques et environnementales. (Tableau I.1). Leurs structures sont présentées dans la figure I.2.

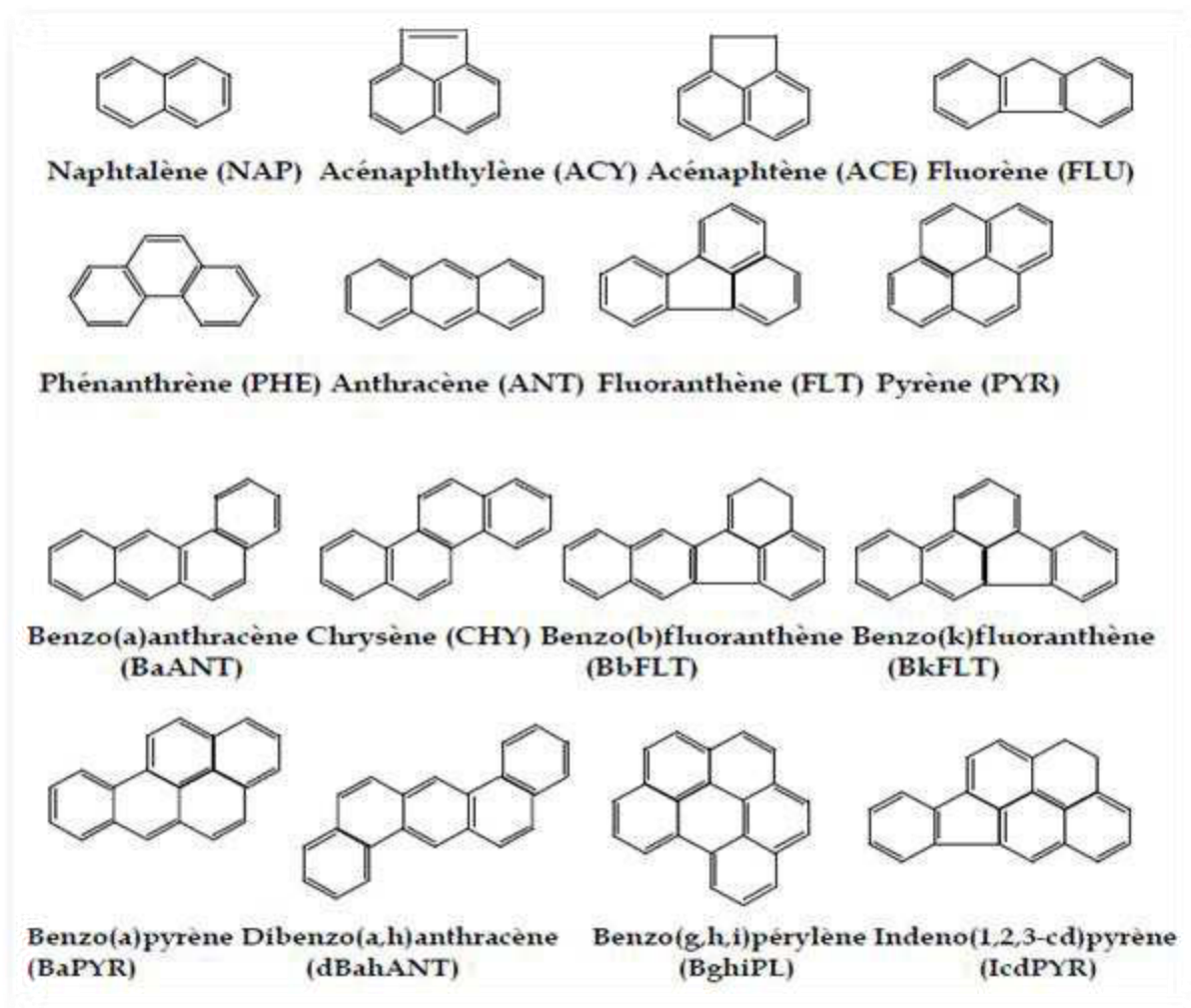
**Tableau I.1 :** les 16 HPA classés prioritaires par l'US-EPA (**Rollin et al, 2005**).

Nom	Nombre de cycle	Formule chimique
Naphtalène	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Acénaphtylène	3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
Acénaphène		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
Fluorène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Anthracène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Phénanthrène		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
Fluoranthène		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
Pyrène	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
Benzo(a)anthracène		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
Chrysène		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Benzo(a)pyrène		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Benzo(b)fluoranthène	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Dibenzo(ah)anthracène		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>
Benzo(k)fluoranthène		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Benzo(ghi)pérylène	6	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>

- **Origine des HAP**

Les HAP proviennent essentiellement de la combustion incomplète des hydrocarbures (**Samanta et al, 2002 in Rouidi, 2014**) et surtout du diesel et du charbon (**Ramade, 1992**). Ils sont générés par la combustion de produits fossiles (pétrole, gazoil, essence, charbon...). Ils sont émis par les transports, le chauffage et diverses activités industrielles, ce qui rend leur présence permanente en milieu urbain et périurbain. Ils ont d'autres sources, comme l'arrachement de particules de bitume, la dégradation des pneus, l'abrasion de l'asphalte, ou de l'industrie (garage, raffinerie, pétrochimie ...) (**Martinelli, 1999 in Rouidi, 2014**).

Les HAP peuvent avoir une origine naturelle et être synthétisés par quelques bactéries, algues ou végétaux supérieurs, mais cette source ne représente au maximum que 10% des émissions totales (**Bertrand-Krajewski, 1998 in Rouidi, 2014**).



**Figure I.2 :** liste des 16 HAP prioritaire par US-EPA.

- **Propriétés physico-chimiques des HAP**

Les caractéristiques communes des HAP sont : des points de fusion et d'ébullition élevés, la tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que la masse moléculaire augmente tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et  $10^{-4}$  mg/l pour les composés lourds (**Rollin et al, 2005**). (Tableau I.2). Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols ainsi que dans

les organismes (**Record, 2007**). La persistance des HAP augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Par exemple, le naphthalène et les composés de faible poids moléculaire, étant plus solubles et plus volatiles sont peu persistants et donc peu bioaccumulables. En revanche, les composés de poids moléculaires élevés sont très persistants et par conséquent bioaccumulables (**Kanaly et Harayama, 2000, in Record, 2007**).

Les HAP sont classées en trois groupes en fonction du nombre de cycles benzène qui le composent et sont comme suit :

- Les HAP légers portent 2 à 3 cycles, leur poids moléculaire est faible et va de 152 à 178 g/mole.
- Les HAP intermédiaires portent 4 cycles, leur poids moléculaire est moyen et est de l'ordre de 202 g/mole.
- Les HAP lourds portent 4 et plus, leur poids moléculaire est élevé et va de 228 à 278 g/mole (**Rollin et al, 2005**).

**Tableau I.2 :** propriétés physicochimiques des 16 HAP prioritaires (**Record, 2007**)

Nom	Masse molaire (g/mole)	Solubilité dans l'eau mg/l à 25°C	Tension de vapeur Pa à 25°C	Point de fusion (°C)	Point Ebullition (°C)
Naphtalène	128,2	32	10,5	80	218
Acénaphtylène	152,2	3,93	0,89	96	279
Acénaphène	154,2	3,7	0,356	92	279
Fluorène	166,2	1,98	$9.10^{-2}$	216	215
Anthracène	178,2	1,29	$3,6.10^{-4}$	116	340
Phénanthrène	178,2	1,2	0,091	101	340
Fluoranthène	202,3	0,26	$1,2.10^{-3}$	111	375
Pyrène	202,3	0,13	$1,2.10^{-2}$	158	404
Benzo(a)anthracène	228,3	0,0057	$2,6.10^{-5}$	255	400
Chrysène	228,3	0,002	$8,4.10^{-5}$	149	448
Benzo(a)pyrène	252,3	0,0038	$7,3.10^{-7}$	217	475
Benzo(b)fluoranthène	252,3	0,012	$6,7.10^{-5}$	179	481
Dibenzo(ah)anthracène	278,3	0,0005	$1,3.10^{-8}$	262	524
Benzo(k)fluoranthène	252,3	0,0008	$1,3.10^{-8}$	167	480
Benzo(ghi)pérylène	276,3	$2,6.10^{-4}$	$1,3.10^{-8}$	222	550
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	276,3	0,062	$1,3.10^{-8}$	163	533

- Toxicité des HAP

Le principal risque des HAP sur la santé, est leur capacité pour certains à induire le développement de cancer dans les organismes exposés (**Bernal-Martinez, 2005, in record, 2007**). Des effets mutagènes ont été prouvés pour certains HAP à haut poids moléculaires dont le Chrysène, le Benzo(b)fluoranthène et le Benzo(a)pyrène (**Borcereau, 2010**). Ce dernier est capable de passer la barrière placentaire et peut avoir des effets embryotoxiques et tératogènes. De plus, l'International Agency for Research on Cancer (IARC) indique qu'en plus de ces HAP, d'autres HAP à haut poids moléculaire sont potentiellement cancérigènes et sont le Benzo(a)anthracène, le Benzo(a,h)anthracène et l'Indo(1,2,3-cd)pyrène. Le tableau I.3 représente le classement de la Cancérogénicité des 16 HAP prioritaire selon Union Européen (UE), IARC et US-EPA. En ce qui concerne les HAP de faible poids moléculaire, ils ne sont pas classés parmi les composés cancérigènes, mais présentent toute fois un danger à toxicité aiguë. A concentration élevée, une exposition à ces HAP peut provoquer des vomissements, des diarrhées et le développement d'anémies hémolytiques (**Leglize, 2004 in Faham, 2013**).

**Tableau I.3 :** Cancérogénicité des 16 principaux HAP (**Doomaert et Pichard, 2003**).

Nature chimique	Formule	Classement UE	Classement CIRC /IARC	Classement US EPA
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Nc	2B	C
Acénaphtylène	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	Nc		D
Acénaphène	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Nc		
Fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	Nc	3	D
Anthracène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Nc	3	D
Phénanthrène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Nc	3	D
Fluoranthène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Nc	3	D
Pyrène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Nc	3	D
Benzo(a)anthracène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2	2A	B2
Chrysène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2	3	B2
Benzo(a)pyrène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2	2A	B2
Benzo(b)fluoranthène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2	2B	B2
Dibenzo(ah)anthracène	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	2	2A	B2
Benzo(k)fluoranthène	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Nc	2B	B2
Benzo(ghi)pérylène	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Nc	3	D
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Nc	2B	B2

**nc** : Non cancérigène ; **2** : Substances devant être assimilées à des substances mutagènes pour l'Homme ; **2A** : Probablement cancérigène pour l'Homme ; **2B** : Possiblement cancérigène pour l'Homme ; **3** : ne peut être classé cancérigène

**B1 et B2** : Cancérogène probable pour l'Homme ; **C** : Cancérogène possible pour l'Homme;  
**D** : Inclassable.

- **Niveau de contamination en HAP**

Les niveaux de contamination en HAP dans la mer sont très variés d'un milieu à un autre, que ce soit à une échelle régionale ou à l'échelle mondiale. Le tableau I.4 représente quelques-unes des données obtenues lors de différentes études, la gamme de concentration mesurée varie de quelques ng/l à la dizaine de µg/l et cette variabilité est liée à la répartition spatiale des activités anthropiques et des sources naturelles, ainsi qu'aux fluctuations temporelles de celles-ci.

**Tableau I.4** : contamination en HAP dans différentes régions (**Kouzayha, 2011**).

Région	HAP dissous (ng.l <sup>-1</sup> )	Référence
Mer Méditerranée (Ouest)	0,4 – 0,89	Dachs et al, 1997
Mer Méditerranée (Sud), côte égyptienne	16 – 120	El Nemr et Abd-Allah, 2003
Mer Méditerranée, Barcelone	1,8	
Mer Méditerranée, Grèce	113 – 549	Valavanidis et al, 2008
Mer Egée (Nord)	1,6 – 33	
Mer Baltique	< 0,4	Broman et al, 1990 Source : Olivella, 2006
Mer Noire	< 0,5	Maldonado et al, 1999
Chine, port de Macao	700	Luo et al, 2004

#### 4.2.4. Les asphaltènes

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires insolubles dans le pentane ou l'hexane (**Soltani, 2004**), qui en plus des atomes de carbone et d'hydrogène contiennent des hétéroatomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, ainsi que d'autres composants à l'état de trace tels que le nickel et le vanadium (**Marchand, 1998 in Fattal, 2008**).

#### 4.2.5. Les résines

Sont riches en carbone, composées d'enchevêtrements de plus de six molécules de type benzénique. Ce groupe de composés très stables est généralement le plus persistant sur les littoraux car ils forment des goudrons. (**Fattal, 2008**).

### 4.3. Sources des hydrocarbures en milieu marin

Les hydrocarbures dans l'environnement marin peuvent avoir plusieurs origines, soit naturelles (suintements marin ou synthétisés par les organismes marins) ou anthropiques (rejets urbains et industriels, liés au trafic maritime ou accidentels).

#### 4.3.1. Sources naturelles

##### 4.3.1.1. Suintements naturels

Ce phénomène se manifeste dans les couches sédimentaires profondes au cours des temps géologiques, en libérant des hydrocarbures qui migrent vers la surface. En milieu marin, ces hydrocarbures remontent à la surface de l'océan, formant des "marées noires" naturelles (Asia, 2012). Le suintement naturel le plus important à ce jour est celui situé à Santa Barbara Chanel, Californie, USA, qui libère quotidiennement 170 000 m<sup>3</sup> de gaz naturel (CH<sub>4</sub>) et 16 000 L de pétrole (Hornafius et al, 1999 ; Kim et al, 2003 ; Mau et al, 2007 ; Asia, 2012).

##### 4.3.1.2. Hydrocarbures biogéniques

Des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et polyaromatiques condensés, sont biosynthétisés par les organismes vivants terrestres et aquatiques (Soltani, 2004).

#### 4.3.2. Sources anthropiques

##### 4.3.2.1. Pollution chronique

- **Trafic maritime** est une source importante de la pollution par les hydrocarbures, liée aux rejets opérationnels des navires en mer :
  - Le déballastage : les pétroliers doivent jeter les eaux de ballast dans les installations de réception portuaires dotées pour collecter de ce type de déchets. Mais en réalité les navires jettent les eaux de ballast dans la mer ;
  - Le rinçage des citernes ;
  - Les rejets illégaux de résidus pétroliers de type sludges, produites par le fonctionnement des machines des navires (pétroliers et civils...).

La pollution volontaire par rejet des (huiles de vidange et résidus de fuel) ou sludges en Méditerranée est compris entre 0,7 et 1,5 millions de tonnes chaque année (Albakjaji, 2010).

- **Apport continentaux** notamment les rejets dans les réseaux des zones urbaines ou industrielles (**Kanan, 2012**), des installations de production et de raffinage situées près ou sur les côtes entraînent de nombreux rejets (**O'Rourke et Conolly, 2003 in Rouidi, 2014**).

#### 4.3.2.2. Pollution accidentelle

- **Exploitation des gisements marins** chaque étape de la production et d'exploitation représente un risque de contamination ; les plus spectaculaires sont les accidents de tête de puits, les ruptures d'oléoducs et les accidents liés au stockage (**Kanan, 2012**).
- **Accident des pétroliers** Il représente une des plus grosses sources d'hydrocarbures et de la pollution pétrolière des mers et océans. Selon les statistiques récentes entre les années : 624 accidents maritimes sont survenus entre 1978 et 2010. Ces accidents causent de divers déversements (produits pétroliers, chimiques...etc.). dont 266 pétroliers sont impliqués dans des accidents maritimes dans la mer Méditerranée (**Albakjaji, 2010**).

### 4.4. Propriétés physiques des hydrocarbures

#### 4.4.1. Densité

La densité d'un pétrole s'exprime par le rapport de sa masse volumique sur celle de l'eau. Elle déterminera sa capacité à flotter, et elle donnera également une indication sur certaines de ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, les pétroles de faible densité ont tendance à être très fluides et à renfermer un pourcentage élevé de composés volatils. La plupart des pétroles ont une densité inférieure à 1 (0,8 à 0,95 kg/L) ce qui leur confère une aptitude à flotter (**ITOPF, 1987**).

On notera que les pétroliers utilisent souvent, pour quantifier la densité des bruts, l'échelle en degrés API (American Petroleum Institute) qui varie inversement à la densité :

$$^{\circ}\text{API} = (141,5/d) - 131,5 \text{ (Bocard, 2006).}$$

#### 4.4.2. La viscosité

La viscosité d'un hydrocarbure définit sa résistance à l'écoulement. Les hydrocarbures à forte viscosité s'écoulent moins facilement que ceux à plus faible viscosité. Tous les hydrocarbures deviennent plus visqueux au fur et à mesure que la température baisse. (**ITOPF, 2012**). La viscosité régit la vitesse d'étalement d'une nappe d'hydrocarbure puis le

degré de pénétration dans les sédiments lorsqu'elle arrive à la côte. En effet, plus un hydrocarbure est visqueux, moins il pénètre dans le sédiment (Owens, 1994, in Fattal, 2008). La viscosité (cinématique) est exprimée en centistokes ( $\text{cSt} = \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### 4.4.3. Le point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température en dessous de laquelle un pétrole ne s'écoule plus. Si la température ambiante est inférieure à son point d'écoulement, le pétrole en question se comportera comme un solide (ITOPF, 1987). Lorsque le point d'écoulement est atteint, l'écoulement cesse et l'hydrocarbure passe de l'état liquide à l'état semi-solide (Figure I.3)(ITOPF, 2012).



**Figure I.3 :** hydrocarbure à l'état semi liquide lorsqu'il atteint le point d'écoulement (ITOPF, 2012).

#### 4.4.4. Point éclair

Le point éclair est la plus basse température à laquelle les fractions d'hydrocarbures s'enflamment lorsqu'elles sont soumises à une étincelle. Certaines essences ont des points d'éclair à  $-40^{\circ}\text{C}$  alors que le mazout, que l'on trouve communément dans une chaudière, à un point d'éclair aux alentours de  $55^{\circ}\text{C}$ . (Fattal, 2008)

#### 4.4.5. Point d'ébullition

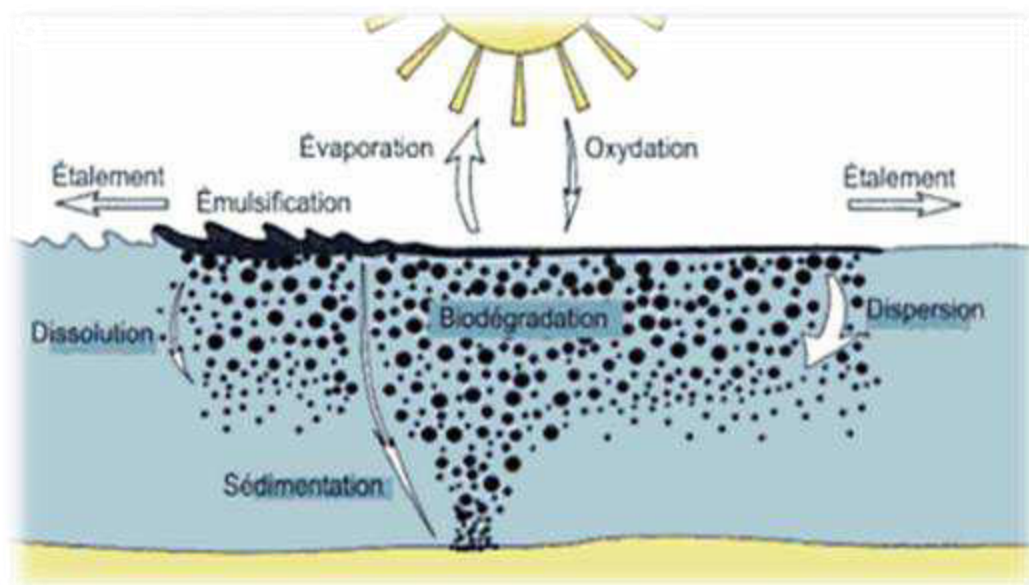
Chaque fraction d'hydrocarbures a une température d'évaporation. Les fractions légères s'évaporent à des températures, relativement basses, inférieures à 20°C. Par contre, il faut des températures de plus de 100°C pour évaporer les hydrocarbures lourds. Ainsi, un pétrole déversé, au cours d'une journée chaude et ensoleillée, voit une partie de sa fraction passer de la phase liquide à la phase gazeuse. 1 /3 du brut « léger » déversé s'est ainsi évaporé. Avec l'évaporation, les hydrocarbures restent deviennent plus visqueux et plus denses. **(Fattal, 2008).**

#### 4.4.6. Tension superficielle

La tension superficielle dépend de la température et permet de mieux appréhender la vitesse d'étalement des nappes d'hydrocarbures. Plus la température augmente, plus la tension superficielle diminue et plus la vitesse d'étalement est importante. Dans ce cas, de vastes surfaces sont touchées par l'étalement **(Fattal, 2008).**

### 4.5. Comportement des hydrocarbures en milieu marin

Lorsqu'un hydrocarbure est déversé dans la mer, il subit une série de changement physique et chimique dont certains provoquent sa disparition de la surface de l'eau et d'autre sa persistance. Même si tout hydrocarbure finit par être assimilé par le milieu marin. Le temps requis dépend de ses caractéristiques physiques et chimiques initiales, ainsi que des phénomènes d'altération naturelle éventuellement causés par les agents atmosphériques **(OMI, 2005).** (Figure I.4).



**Figure I.4 :** phénomènes consécutifs à un déversement des hydrocarbures (OMI, 2005)

#### 4.5.1. Évaporation

Ce phénomène touche les fractions de faible poids moléculaire. Les hydrocarbures les plus légers, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ( $T_{eb} < 270\text{ °C}$ ), qui représentent généralement près de 50 % des hydrocarbures totaux d'un brut moyen, sont éliminés rapidement dès les premiers jours, pouvant conduire à une pollution de l'atmosphère. (Soltani, 2004). Les mers agitées, les vents forts et les températures élevées accélèrent également l'évaporation. (ITOPF, 2012).

#### 4.5.2. Dissolution

La dissolution dépend de la composition chimique du pétrole, de l'étendue de la nappe, des conditions physico-chimiques, comme par exemple, la température, la salinité, le vent ou les vagues. Elle est aussi fonction de la viscosité du pétrole. Seuls quelques composants du pétrole sont partiellement solubles, donc la dissolution implique uniquement une faible fraction du pétrole initial. Généralement, un hydrocarbure est d'autant plus soluble dans l'eau que sa masse moléculaire est faible et sa polarité élevée. Les hydrocarbures aromatiques sont donc plus solubles que les hydrocarbures saturés. Dans une même famille, la décroissance de la solubilité avec l'augmentation du poids moléculaire est exponentielle (Kanan, 2012).

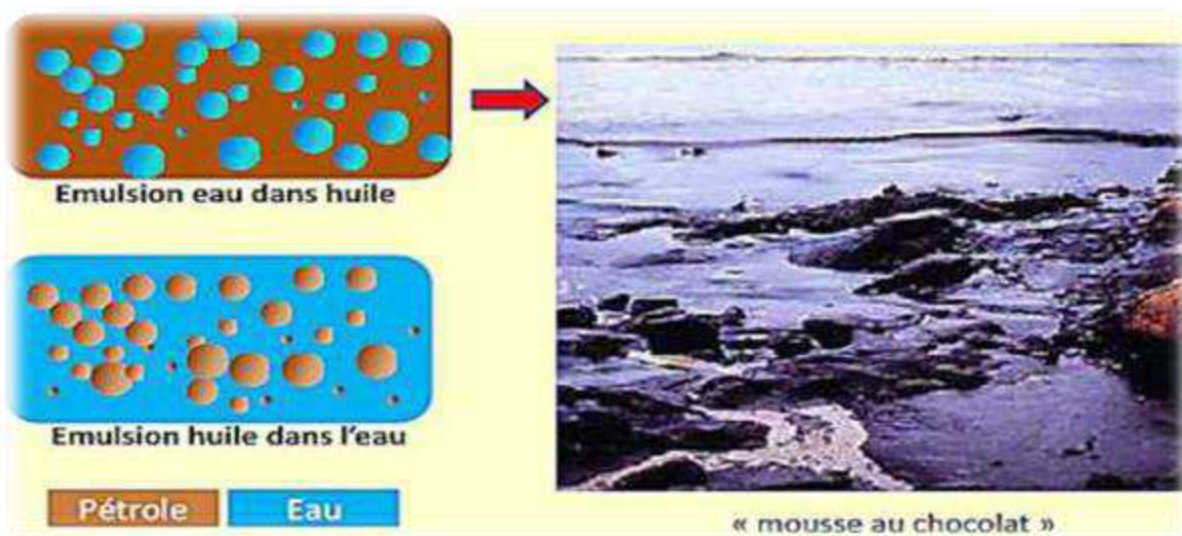
### 4.5.3. Emulsification

En générale les hydrocarbures lourds s'émulsionnent plus rapidement que les hydrocarbures légers. Pour que l'émulsion se fasse, il faut un brassage des hydrocarbures, cependant si celui-ci devenait trop important. L'émulsion ne seraient pas stables (Shalansonnet et Joyaux, 2005 in Fattal, 2008). (Figure I.5)

Il existe deux formes d'émulsion :

**Emulsion d'hydrocarbure dans l'eau** c'est l'élimination des hydrocarbures de la surface de l'eau en les intégrant sous forme de petites gouttelettes dans l'eau par l'action des vagues. Le taux d'émulsion dépend de l'énergie des vagues à la surface de l'eau. En mer agitée, cette émulsion peut être très importante et peut entraîner l'élimination de la plupart des hydrocarbures en quelques heures (Saker, 2007).

**Emulsion de l'eau dans les hydrocarbures** c'est l'incorporation de l'eau introduite dans l'huile sous l'action des vagues. Cette émulsion peut contenir jusqu'à 90% d'eau (Voin, 1987 in Saker, 2007) et peut avoir une viscosité et une densité plus élevées à celles des hydrocarbures d'origine. Ce type d'émulsion est souvent appelées « mousse au chocolat » (Saker, 2007). Ces émulsions difficilement dégradables sont les précurseurs des résidus goudronneux retrouvés sur les plages. Leur formation et leur stabilisation dépendent essentiellement de la composition chimique du pétrole et en particulier d'une teneur élevée en composés polaires, en résines et en asphaltènes. Elles sont très stables, leur dégradation est alors considérablement ralentie et elles sont extrêmement dommageables pour les zones côtières qui sont impactées. (Asia, 2012).



**Figure I.5:** Les émulsions formées par le pétrole dans l'eau de mer (Bertrand et al, 2012a in Rouidi, 2014).

#### 4.6.4. Etalement

Les hydrocarbures étant plus légers que l'eau, immédiatement après leur déversement, ils forment une nappe qui tend sous l'action des forces de gravité et de tensions superficielles, à s'étaler constituant ainsi un film qui couvre une large surface de la mer, et dont l'épaisseur diminue avec la viscosité et le temps. Les vents, les vagues et les courants superficiels sont les principaux facteurs qui contribuent à l'étirement, au déplacement et à la fragmentation de la nappe (**Dalemont, 1998**).

#### 4.5.4. Sédimentation

La sédimentation est le passage du pétrole de la surface vers le fond ; elle survient lorsque la densité du pétrole résiduel dépasse celle de l'eau de mer. L'augmentation de densité d'un pétrole consécutive à l'évaporation des fractions légères, à la dissolution et à l'émulsification, ainsi qu'à l'adsorption sur les particules en suspension, conduit à la sédimentation et à l'accumulation des produits pétroliers dans le sédiment marin. La sédimentation peut entraîner la constitution d'agrégats de haute densité difficilement dégradables par voie naturelle. (**Kanan, 2012**).

#### 4.5.5. Photo-oxydation

La photo-oxydation est observée au niveau de la surface de l'eau où l'air (oxygène) et la lumière (radiations solaires) sont présents pour la transformation des hydrocarbures. L'efficacité de ce phénomène dépend de la nature des hydrocarbures et de la présence de composés non hydrocarbonés. Ainsi, la photo-oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques. Parmi ces derniers, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes (**Wilcke et al, 2000 in Guermouche, 2014**). L'incorporation photochimique de l'oxygène conduit à la formation d'un nombre important de composés (acides, alcools, cétones, aldéhydes, etc.) qui sont généralement plus solubles et se dispersent plus facilement dans l'eau de mer et sont, par conséquent, plus biodégradables (**Dutta et Harayama, 2000 in Kanan, 2012**). Il est important de noter que certains photoproduits ont une toxicité plus importante que celle des hydrocarbures d'origine (**Maki et al, 2001 in NRC, 2003**).

#### 4.5.6. Biodégradation

Elle est le processus naturel le plus important dans la dépollution de l'environnement. De nombreux microorganismes (procaryotes et eucaryotes) présentent la capacité à dégrader les hydrocarbures. Ils sont qualifiés d'hydrocarbonoclastes. Ces microorganismes sont largement

répandus dans le milieu marin, à la fois dans la colonne d'eau et dans les sédiments. Ils sont capables d'utiliser les hydrocarbures comme source de carbone et d'énergie (**Bertrand et Mille, 1989 in Rouidi, 2014**). Les principaux facteurs qui influent sur la vitesse et le degré de biodégradation sont les caractéristiques de l'hydrocarbure, la disponibilité d'oxygène et de nutriments (principalement les composés d'azote et de phosphore) et la température. Plusieurs composés intermédiaires sont des produits au fur et à mesure de la décomposition des hydrocarbures, mais les produits finaux de la biodégradation sont le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'eau (H<sub>2</sub>O). (**ITOPF, 2012**).

Pendant de nombreuses années, on pensait que les hydrocarbures ne pouvaient être dégradés qu'en présence d'oxygène. En fait, la biodégradation des hydrocarbures est aussi possible en conditions anaérobies (**Bertrand et al, 2011 in Rouidi, 2014**). De nombreux hydrocarbures, essentiellement aromatiques, mais également des alcanes saturés et insaturés, sont dégradés par des microorganismes qui utilisent le nitrate, le sulfate voire le fer comme accepteur terminal d'électrons (**Harms et al, 1999 in Kanan, 2012**). À titre d'exemple, le toluène est dégradé par des micro-organismes dénitrifiants, sulfatoréducteurs ou réduisant le fer (**Cupples, 2011 in Kanan, 2012**).

#### **4.6. Impact des hydrocarbures sur l'environnement**

Les déversements d'hydrocarbures peuvent avoir des répercussions sérieuses sur l'environnement marin, tant par engluement physique que par toxicité. La sévérité de l'impact dépend généralement de la quantité et du type d'hydrocarbure déversé, des conditions ambiantes, ainsi que de la solubilité aux hydrocarbures des organismes touchés et de leurs habitats (**ITOPF, 2013**).

##### **4.6.1. Impact physique**

Un film d'hydrocarbure étalé à la surface de la mer empêche les échanges air/mer nécessaire à de nombreux cycles biologiques marins. Par conséquent :

- Il diminue le renouvellement de l'oxygène ;
- Il est un obstacle aux rayons du soleil ;
- Il entraîne une augmentation de la température et favorise la prolifération de micro-organismes consommateurs d'oxygène (**Saker, 2007**)

#### 4.6.2. Impact sur la faune et la flore marine

##### 4.6.2.1. Impact sur les espèces planctoniques

Les nappes commencent par réduire la photosynthèse et donc la croissance. Par contre, en faible quantité et selon certains types d'hydrocarbures, l'effet peut être stimulant (**Hsiao, 1978 in Fattal, 2008**). Les premiers effets d'un déversement par hydrocarbures sont le piégeage et engluement des organismes situés dans les premiers centimètres d'eau par les nappes. Les organismes concernés par cet impact sont les œufs, les larves de poisson et le plancton temporaire (**Peterson et al, 2003 in Fattal, 2008**).

##### 4.6.2.2. Impact sur les espèces benthiques

Les algues benthiques ont une faible sensibilité aux hydrocarbures. Les effets à court terme, spectaculaire, se traduisent par l'englue ou la brûlure des tissus dans le cas d'un contact direct avec le pétrole. Les conséquences économiques sont alors importantes pour les espèces exploitées. Les effets à long terme sont peu importants ; en générale, une bonne restauration des champs d'algues est constatée quelques temps après la disparition de la perturbation (**Fattal, 2008**).

Le pétrole peut détruire les organismes benthiques par immobilisation, asphyxie, intoxication, et narcose. Les espèces sessiles sont plus sensibles que les espèces douées d'une relative mobilité. En raison du piégeage des hydrocarbures dans les sédiments, les mortalités sont plus fortes pour la macrofaune des substrats meubles que pour celle des milieux rocheux. A plus long terme, les mortalités sont probables mais difficiles à évaluer. Toutefois, une perturbation des peuplements macrobenthiques, due à l'inégale vulnérabilité spécifique, se traduit généralement par l'apparition d'espèces opportunistes et indicatrices de pollution. En fin, les effets des hydrocarbures sur ce maillon trophique sont encore très peu connus (**Bodenec et al, 1983 in Sellali, 1996**).

##### 4.6.2.3. Impact sur les poissons

Les poissons adultes sont affectés par la pollution par les hydrocarbures à un moindre degré que de nombreux autres organismes marins, peut-être à cause de leur très grande mobilité qui leur permet de réduire leur exposition aux masses d'eaux polluées. On a pu démontrer qu'une concentration d'hydrocarbure de moins de 1 ppm diminuait la capacité de reproduction d'un poisson adulte, à cause des dommages infligés aux tissus.

Des études en laboratoire et sur le terrain ont démontré que toute une gamme de processus, liés au développement, pouvaient être affectés par une exposition aux hydrocarbures. Le taux d'éclosion des œufs exposés aux hydrocarbures a été réduit de façon significative, et un grand nombre des larves qui ont finalement éclos se sont révélées être difformes et incapables de nager. Il y'a des effets sublétaux à long terme que l'on a pu observer lors d'expérimentation ou sur le terrain comprennent :

- Une vulnérabilité accrue aux maladies ;
- Une réduction dans le taux de réparation/régénération des tissus ;
- Une diminution du taux de croissance. **(O'sullivan et Jacques, 2003)**.

#### **4.6.2.4. Impact sur les mammifères marins**

La nécessité de respirer à l'air augmente les possibilités pour les mammifères marins d'entrer inévitablement en contact avec les hydrocarbures répandus à la surface de la mer ; le contact de la peau avec les hydrocarbures peut occasionner des lésions superficielles, tout particulièrement autour des yeux qui peuvent être endommagés. On ignore quel pourrait être l'effet à long terme, d'un tel dommage du point de vue de la survie de l'animal.

Les mammifères marins à fourrure subissent des changements de leur température corporelle et de leur métabolisme après un contact avec des hydrocarbures, la température du corps diminue plus facilement à cause de la fourrure mazoutée, et le métabolisme s'accélère pour compenser et maintenir une chaleur normale. Cette situation peut créer des stress et, par temps froid, conduire à la mort par l'hypothermie ou perte de chaleur **(O'sullivan et Jacques, 2003)**.

#### **4.6.2.5. Impact sur les oiseaux**

Les oiseaux sont les animaux les plus vulnérables en pleine mer, pouvant périr en grands nombres lors d'accident majeur. Les canards marins (macreuses, eiders), alcidés (guillemots, pingouins) et autres espèces qui évoluent en bandes à la surface de la mer sont particulièrement menacés. Cependant, une forte mortalité parmi des populations d'oiseaux marins peut également être due à des causes indépendantes, telles que des tempêtes ou la perte de ressources alimentaires ou d'habitat **(ITOPF, 2013)**. On peut résumer ainsi les effets des hydrocarbures sur les oiseaux de mer :

- Encrassement de la fine structure des plumes, conduisant à la perte de leurs propriétés d'isolation et imperméabilité ;

- Perte de flottabilité et de chaleur corporelle, amenant la mort de l'oiseau par noyade ou hyperthermie ;
- Epuisement des graisses et de l'énergie musculaire, résultant de l'accélération du métabolisme pour essayer de maintenir la chaleur corporelle ;
- Ingestion d'hydrocarbures lorsque l'oiseau lisse ses plumes ;
- Impact des hydrocarbures ingérés sur la physiologie interne de l'oiseau, y compris le foie et les reins, la fonction d'excrétion du sel, un ralentissement de la ponte et une diminution dans l'éclosabilité des œufs pondus ;
- Un oiseau peut aussi être contaminé en se nourrissant d'organismes qui ont été souillés par les hydrocarbures, mais ce fait n'est pas considéré comme un facteur de la mortalité des oiseaux (O'sullivan et Jacques, 2003).

#### 4.6.3. Impact sur la santé humaine

Outre une intoxication directe, par inhalation ou ingestion massive de produits pétroliers, la consommation de certains animaux marins (poissons, crustacés, coquillages) qui ont été en contact avec des hydrocarbures peut être dangereuse pour l'homme en raison des effets cumulatifs (Saker, 2007).

#### 4.6.4. Impact économique

Les effets nocifs de la pollution sont ressentis indirectement par le truchement de l'impact économique et écologique :

- Damage aux ressources biologiques ; flore et faune marines, avec conséquences des entraves à certaines activités maritimes ;
- Dégradation des installations et atteinte au tourisme qui constitue une valeur économique fondamentale ;
- Diminution de la qualité de l'eau qui se répercute sur ses usages (Saker, 2007).

#### 4.6.3. Conséquence d'une pollution par les hydrocarbures

Lors d'un déversement des hydrocarbures, plusieurs facteurs déterminent leurs impacts sur la faune et la flore (Figure I.6) : la particularité du pétrole, les quantités introduites, le mode d'introduction, la nature et le lieu de déversement ainsi que la susceptibilité des organismes (Sellali, 1996)

Concentration d'hydrocarbures dans l'eau de mer

Effet sur le biote marin

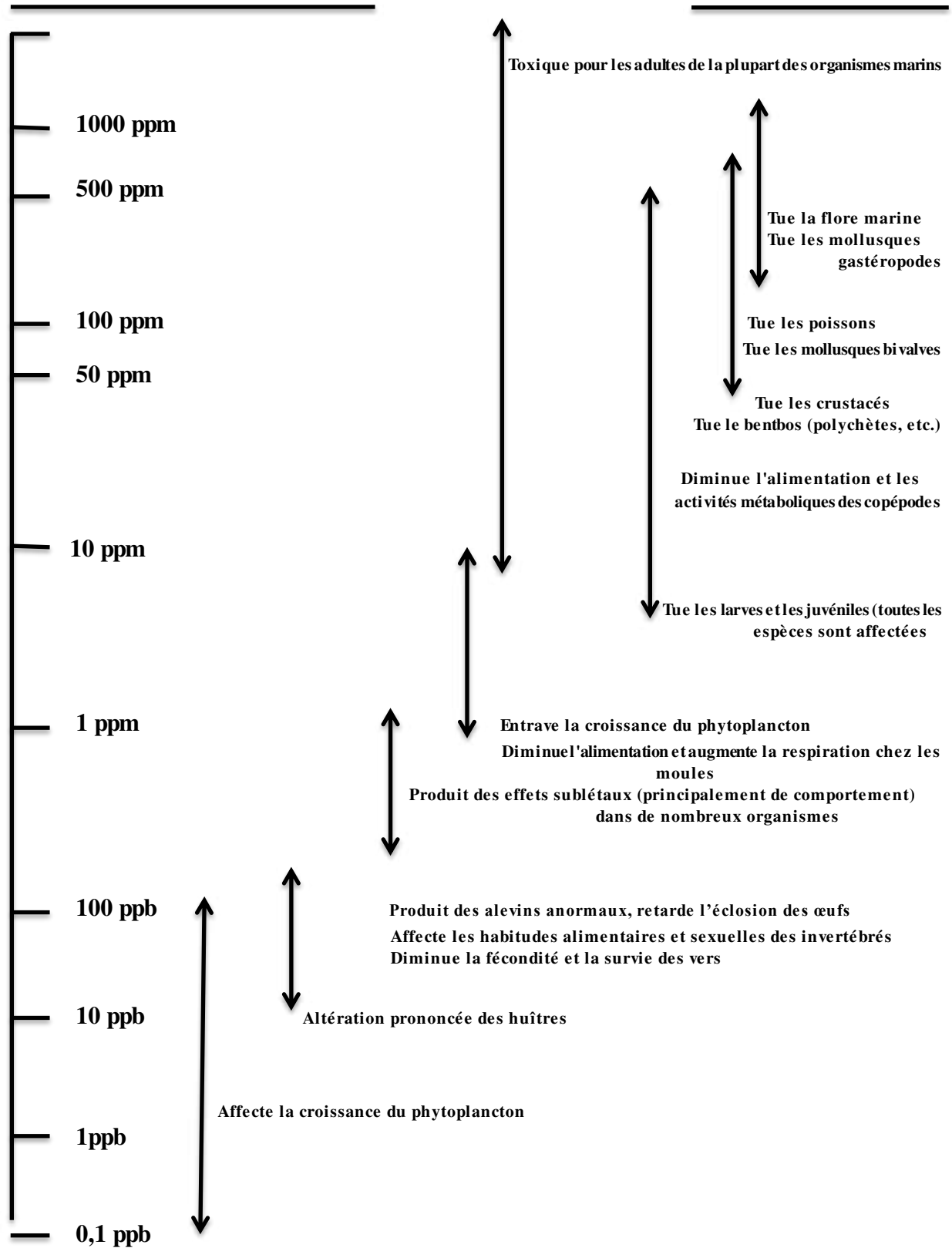


Figure I.6 : Sensibilité générale des organismes marins aux concentrations de bruts d'hydrocarbures dans l'eau (O'sullivan et Jacques, 2003).

*Chapitre II*

---

*Zone d'étude*

## 1. Présentation du port d'Alger

Le port d'Alger a été construit à l'ouest de la baie d'Alger, protégé par le massif de Bouzaréah, c'est le port le plus important du pays.

Il constitue un milieu semi-fermé et comprend une importante zone industrielle et commerciale à aire de stockage et de manutention et une zone de pêche de plaisance. Il couvre un plan d'eau de 179 ha et il est subdivisé en trois bassins : bassin du vieux port, bassin de l'Agha et bassin Mustafâ (**Bachouche, 2010**).

### 1.1. Position géographique

Le port d'Alger est situé à l'ouest de la baie d'Alger ayant comme coordonnées :

-Longitude Est :  $03^{\circ}03'44''$  et  $03^{\circ}04'60''$

-Latitude Nord :  $36^{\circ}45'44''$  et  $36^{\circ}47'43''$



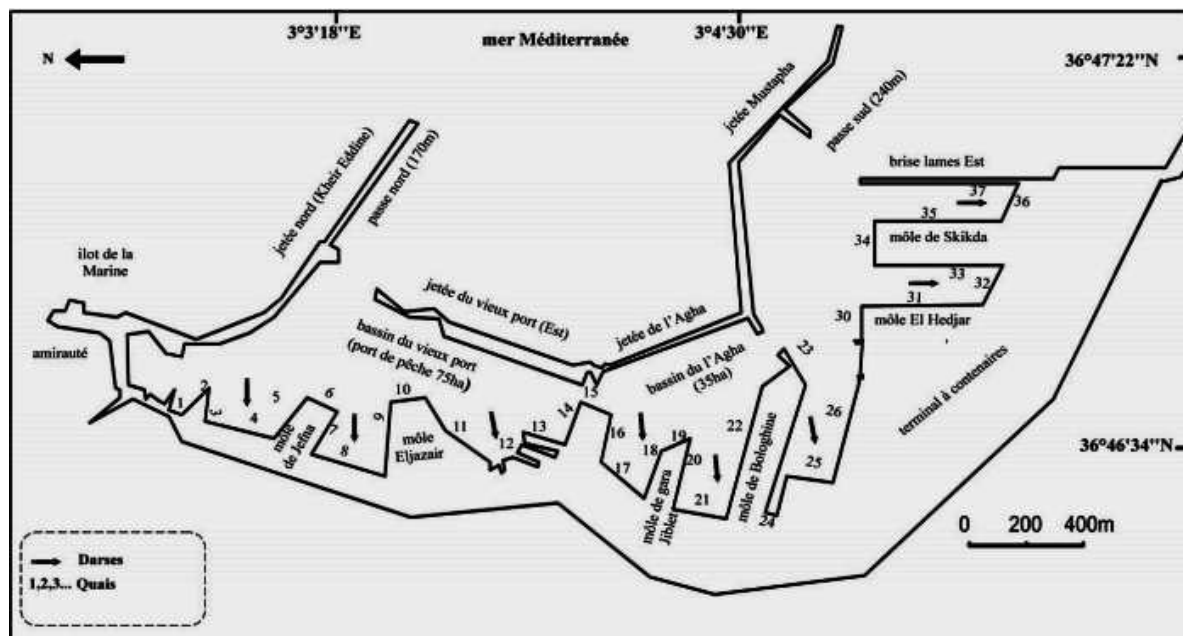
**Figure II.1:** Situation géographique du port d'Alger.

## 1.2. Configuration et infrastructures

L'accès au port s'effectue en 2 entrées :

-Passe Nord : 176 m de largeur et 22 m de profondeur.

-Passe Sud : 240 m de largeur et 16 m de profondeur.



**Figure II.2** : Plan de masse du port d'Alger (Bachouche, 2010)

### Plan d'eau

Le port d'Alger couvre un plan d'eau de 184 ha pouvant recevoir des navires ayant un tirant d'eau de 11 m.

### Bassin

Le plan du port d'Alger se subdivise en trois bassins, dont la répartition est la suivante :

#### Bassin du vieux port

74 ha de plan d'eau avec des profondeurs de 7 à 19 m, communique avec le large par une passe dite passe Nord. Il est délimité par la jetée du Vieux Port au Nord et la jetée Kheir-Eddine à l'Est. Il comporte quatre 04 môle et trois 03 quais.

**Bassin de l'Agha :**

35 ha de plan d'eau avec des profondeurs de 6 à 12 m, il représente la partie centrale du port avec trois mûles (n°3, 4 et 5) destinés aux navires marchands avec des entrepôts couverts ou non couverts de quai.

**Bassin de Mustapha**

C'est le bassin où on a effectué tous les prélèvements. D'une superficie de 75 ha, il communique avec le large par une passe dite « passe sud » et avec le bassin d'Agha par la passe de Mustapha, c'est un bassin à intense activité industrielle et commerciale (**Rebzani-Zahaf, 1996**), le bassin Mustapha possède un certain nombre d'unités industrielles principalement : une centrale thermique, trois unités de production de corps gras (huilerie, savonnerie), unité de production et un dépôt de bitume, un dépôt de produits pétroliers, une unité de chargement et déchargement des hydrocarbures, des silos à blé, unité de cimenterie flottante (**Koroghli, 2010**).

**• Les unités industrielles dans le bassin Mustapha****Terminal à conteneurs :**

Réceptionné en 1998, le terminal à conteneurs s'étend sur une surface de 30,3 ha. Il dispose de deux (3) poste à quai de 300 ml avec un tirant d'eau de 9.00 à 11.00 mètres.

Il dispose de :

- 01 centre empotage et dépotage 4.800 m<sup>2</sup> ;
- 01 atelier de maintenance 2.000 m<sup>2</sup> ;
- 01 parc à engins 1.000 m<sup>2</sup> ;
- 01 bâtiment administratif 2.400 m<sup>2</sup> ;
- 01 poste de contrôle.

**Centrale électrique :**

Il existe une centrale électrique à l'arrière quai N° 26 dont l'exploitation relève de la SONALGAZ. Cette installation qui fournit de l'énergie électrique à la capitale s'étend sur une superficie de 22.400 m<sup>2</sup>.

**Parc à blocs :**

Cette installation destinée pour les travaux d'entretien des infrastructures du port d'Alger, est exploitée par l'entreprise MEDITRAM ; situé au quai N° 26, le parc à blocs s'étend sur une superficie de 20.000 m<sup>2</sup> et dispose d'un quai de travaux pour l'accostage des pontons et des chalands.

**Office de signalisation maritime(ONSM) :**

Chargé de baliser la cote algérienne par des moyens visuels, sonores et radioélectriques, l'ONSM possède au niveau de quai N° 26 des ateliers et un poste à quai pour ses engins.

**Unités d'hydrocarbures :**

Il existe 03 unités de bitume implanté à l'intérieur de port et reliées par des pipes aux quais de réception N° 26 et 36 :

- 01 unité de bitume de NAFTAL situé à l'arrière quai N° 26 d'une capacité de stockage de 7.000 tonnes ;
- 01 unité de bitume d'ETRHB Haddad situé e à l'arrière quai N° 26 d'une capacité de stockage de 3.700 tonnes ;
- 01 unité de bitume d'ETRHB Haddad situé au quai N° 36 d'une capacité de stockage de 7.850 tonnes.

Il existe une unité de fuel et gasoil exploité par NAFTAL marine située à l'arrière quai N° 26, reliée par des pipes au quai N° 26 pour la réception des hydrocarbures.

**Huileries :**

L'entreprise des corps gras COGRAL exploite actuellement 03 unités de production situées à l'arrière des quais N° 32 et 36. Ces trois unités occupent une superficie totale de 6,5 ha. Elles sont reliées au quai N° 36 par des conduites de réception d'huiles alimentaires brutes.

**Silo à céréales vertical :**

Situé au quai 35/1, le silo céréales quai est exploité par l'OAIC, est d'une capacité de stockage de 30.000 tonnes et équipé de 02 portiques à pompes suceuses pour le déchargement des céréaliers, il occupe une surface totale de 8.500 m<sup>2</sup>.

### Quai pétrolier :

Il existe 03 postes d'accostages pour les pétroliers au niveau du quai N° 37 destinées au chargement et au déchargement des navires pétroliers.

#### • Pollution dans le bassin Mustapha

La grande majorité des eaux usées de la ville d'Alger et les rejets des industries portuaires sont rejetés directement dans le port en particulier le bassin Mustapha, le nombre des rejets est de 26 dont 15 sont dans le bassin Mustapha. Ces rejets sont de nature divers: eaux usées domestique de la ville d'Alger, les eaux usées industrielles proviennent de savonnerie et des huileries (unité des corps gras), des industries ou activités pétrolières (produits raffinés, pétrole brut, goudron, bitume), des aires de stockage hydrocarbures, bitume, blé), le centrale thermique rejette dans ce bassin des eaux chaudes et chlorées.

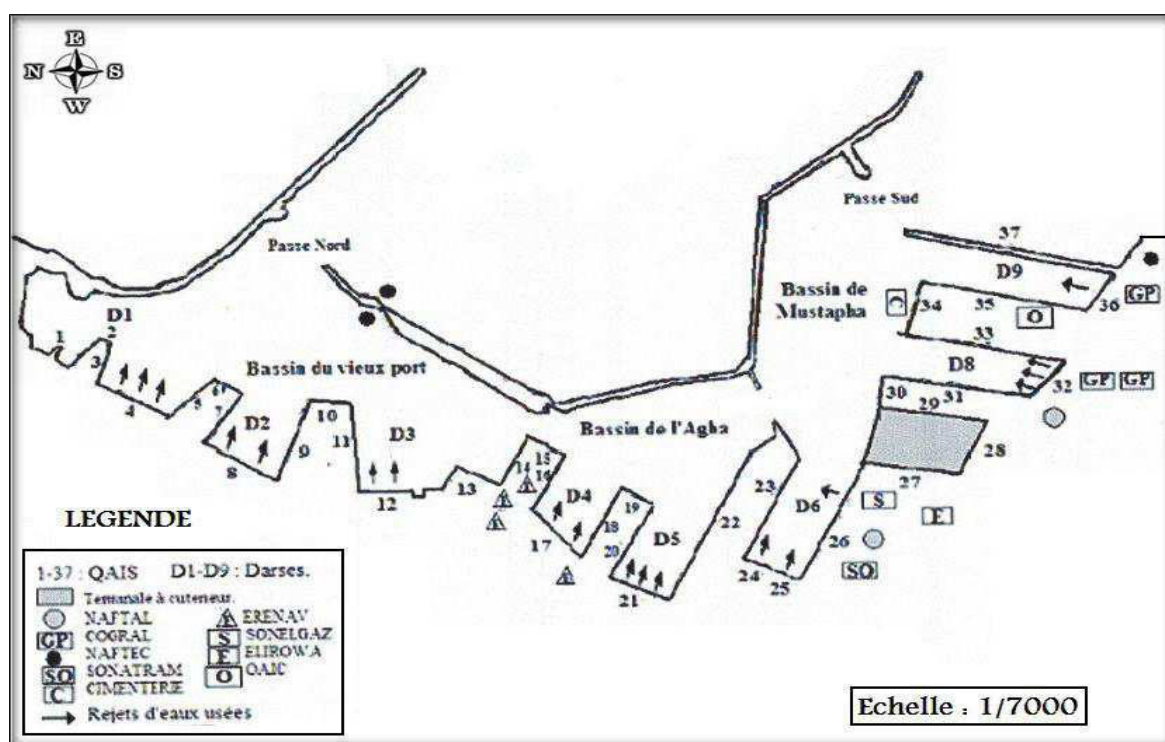


Figure II.3 : Localisation des unités industrielles et rejet du port d'Alger (EPAL).

### 1.3 Bathymétrie du port

La bathymétrie du port est plus au moins différente entre les trois bassins dont un maximum de profondeur dans le bassin du vieux port, le bassin d'Agha est le moins profonde (figure II.4)

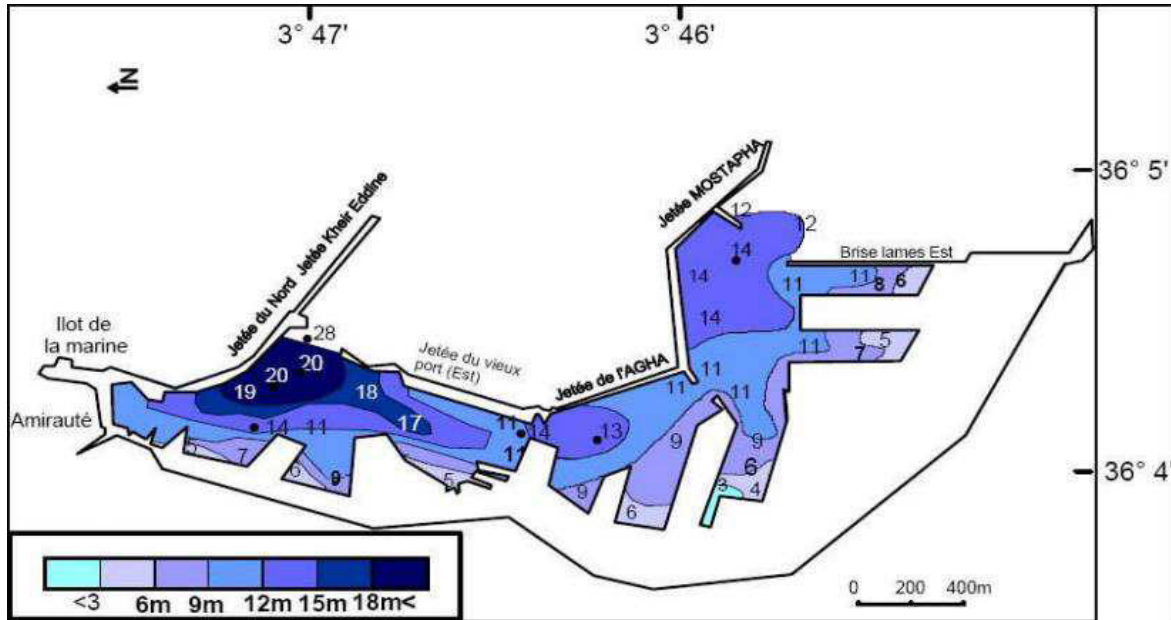


Figure II.4 : Bathymétrie du port d'Alger (Belkessa, 2005)

### 1.4. Données météorologiques

#### 1.4.1. Précipitations

La région d'Alger est caractérisée par deux saisons : une période à forte précipitation qui s'étale de mois septembre au mois mai dont le maximum de pluviosité situe au mois décembre et novembre, et une période à faible précipitation s'étale du mois juin au mois août avec un minimum au mois juillet. La moyenne annuelle enregistrée dans la station d'Alger port est de 586,6 mm.

#### 1.4.2. Température

Les données enregistrées par la station Alger port pendant 3 ans (1996,2003 et 2004) montrent une moyenne annuelle de température de 19,34°C, dont la température maximale est enregistrée au mois août (27,4°C) et la valeur minimale de température est enregistrée au mois février (13,4°C). (ONM).

### 1.4.3. Le vent

Le port d'Alger se situe au pied du massif de Bouzaréah, les vents Nord-Ouest, Ouest et Sud-Ouest ne l'affectent pas. Les vents Nord, Nord-Est et Est arrivent sans atténuation sur les ouvrages portuaires.

## 1.5. Facteurs hydrodynamiques

### 1.5.1. Les courants

Les principaux courants de la zone maritime Algérienne sont des courants allant vers l'Est en passant par le détroit de Gibraltar, il existe des contres courants latéraux allant vers l'ouest qui sont en général faible au port d'Alger.

### 1.5.2. Circulation des eaux dans le port

La circulation des eaux dans le port d'Alger est établie par Rebzani-Zahaf (1990) représentée dans la figure suivante :

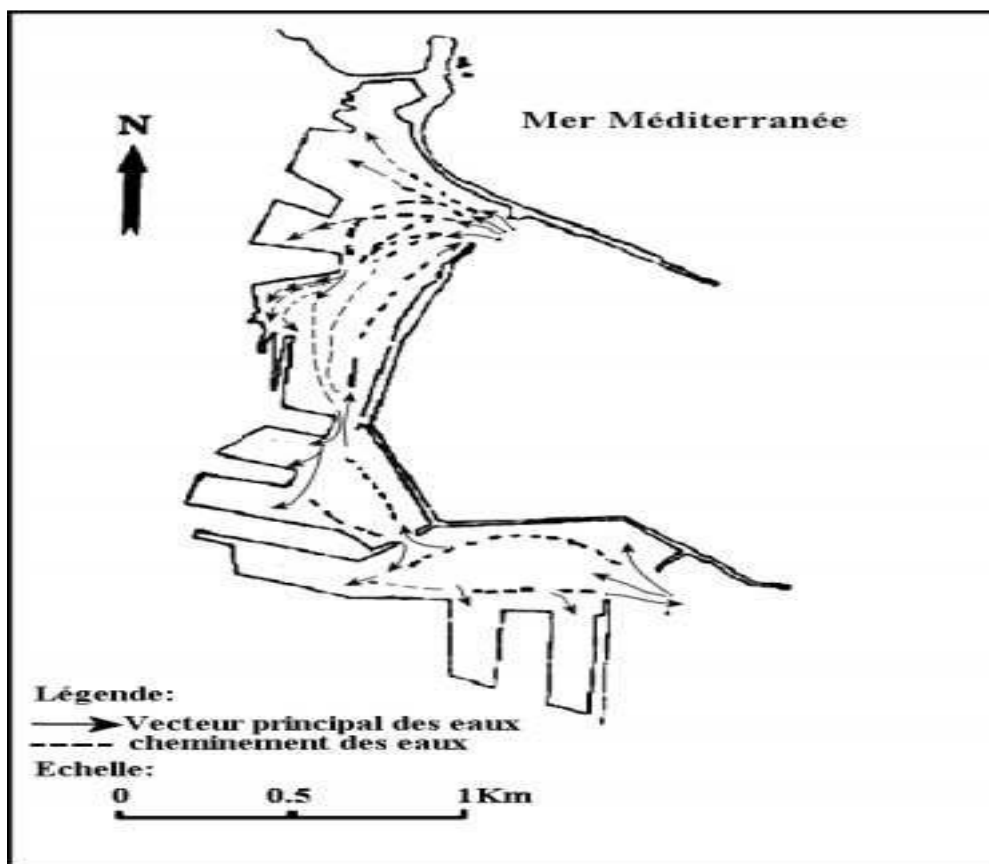


Figure II.5 : Circulation des eaux dans le port d'Alger (Rebzani-Zahaf, 1990)

*Chapitre III*

---

*Matériels  
& Méthodes*

## 1. Travaux effectués en mer

### 1.1. Choix et localisation des stations

Pour l'évaluation de la pollution par les hydrocarbures dans le port d'Alger 2 sorties ont été effectuées au bord de l'annexe de M.S.BENYAHIA, des prélèvements ont été effectués pour l'analyse des hydrocarbures (2 répliques par station), les sels nutritifs et pour la mesure du pH. Le déroulement des sorties est résumé dans le tableau suivant :

**Tableau III.1** : compagnie de prélèvement.

N° de la sortie	Date	Nombre de stations	Nombre d'échantillons	embarcation
1	07/06/2015	3	21	Annexe de BENYHIA
2	09/06/2015	3	21	Annexe de BENYAHIA

Les stations sont réparties sur le bassin Mustafa où il y a les unités des hydrocarbures et la station de gasoil et fuel implanté par SONALGAZ ; 2 stations dans les passes du bassin (passe Sud et la passe de Mustafa), 3 stations dans les quais et une station dans la jetée de Mustafa. Le tableau de l'annexe 1 donne les coordonnées des stations, l'heure de prélèvement et l'état de la mer lors des prélèvements, le positionnement des stations est représenté sur la (figure III.2).

### 1.2. Prélèvement d'eau

Des échantillons d'eau de mer ont été prélevés à l'aide d'une bouteille de prélèvement de type NISKIN d'une capacité de 4 L pourvu d'un lest et d'un messenger.

Les paramètres étudiés sont : la température, la salinité, le pH, les MES et les sels nutritifs



Figure III.1 : Bouteille de prélèvement de type NISKIN.

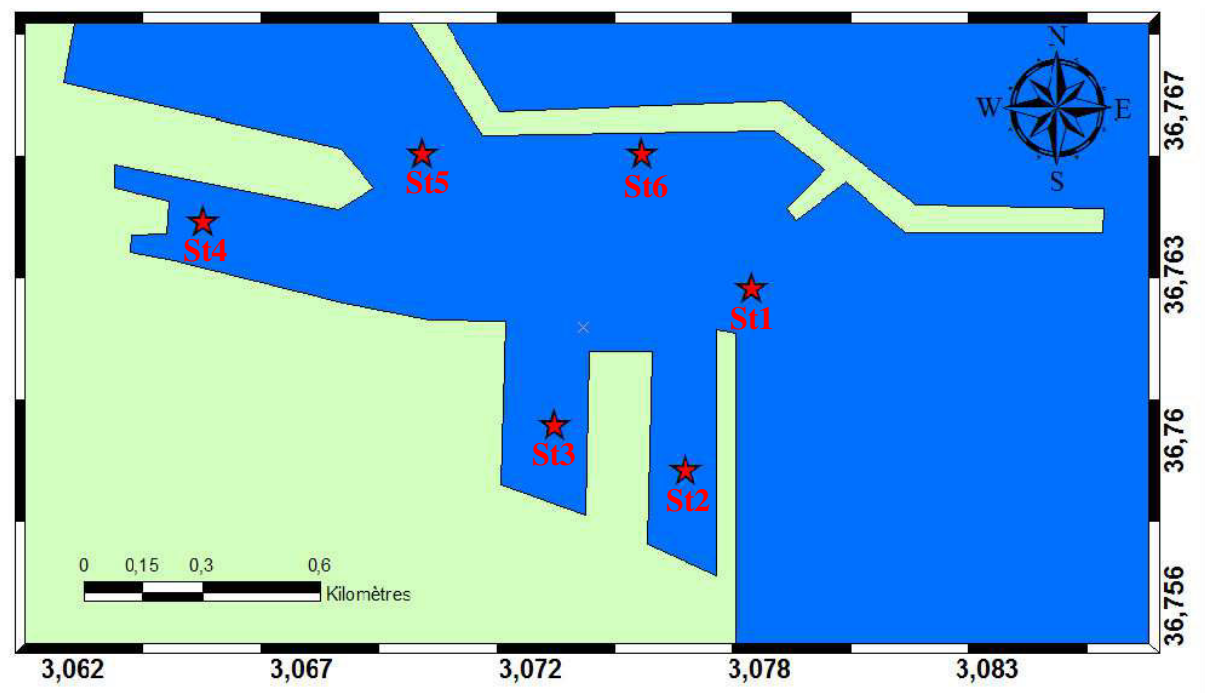


Figure III.2 : Positionnements des points du prélèvement.

### 1.2.1. Mesure des paramètres physicochimiques

La mesure des paramètres physico-chimiques est faite in-situ à l'aide d'une valise multi-paramètres de type HANNA-HI9828 qui indique tous les paramètres à la fois. L'appareil doit être étalonné avant chaque série de mesure avec la solution étalon de l'appareille.



**Figure III.3** : Valise multi-paramètres de type HANNA.

### **1.2.2. Echantillonnage pour l'analyse des sels nutritifs**

Les prélèvements ont été effectués dans des flacons en plastique de 250 ml (2 flacons pour chaque station, un pour la silice et un pour les autres sels). Les flacons sont préalablement rincés 2 à 3 fois avec l'échantillon.

### **1.2.3. Echantillonnage pour les MES**

Des bouteilles en plastique de 500 ml destinées à la mesure de la matière en suspension (MES) sont rincées 2 à 3 fois avec l'échantillon.

Les échantillons sont conservés et transportés dans des glacières portatives au laboratoire, puis placés au réfrigérateur.

### **1.2.4. Echantillonnage pour la mesure du pH**

L'échantillonnage du pH a été fait dans des petits flacons en plastique, et immédiatement fixé avec le chlorure de mercure saturé ( $\text{HgCl}_2$ ) en pipetant 100  $\mu\text{l}$  dans les flacons.

## **1.3. Prélèvement d'eau pour l'analyse des hydrocarbures**

Les prélèvements d'eau à la surface sont réalisés à l'aide d'une bouteille en verre teintée de 2,5 L. Le prélèvement est réalisé à l'avant de l'embarcation pour éviter tout risque de contamination avec les huiles échappées du moteur.

Une première extraction est effectuée sur place par addition de 50 ml d'hexane avec une agitation, puis le flacon est fermé avec un bouchon isolé par une feuille d'aluminium pour éviter toute contamination par le plastique de bouchon.

Les flacons sont conservés au frais à l'abri de la lumière dans le bateau M.S.BENYAHIA, puis placés au réfrigérateur dès le retour au laboratoire.

## **2. Travaux au laboratoire**

### **2.1. Mesure de la matière en suspension (MES)**

#### **2.1.1. Principe de la méthode**

La méthode consiste à filtrer l'échantillon sur membrane filtrante afin de retenir toutes les particules de taille supérieure à 0,5  $\mu\text{m}$ . La membrane est séchée et pesée avant et après filtration. La différence de poids permet de connaître la masse sèche totale de matière en suspension dans le volume filtré correspondant (**Aminot et Chaussepied, 1983**).

#### **2.1.2. Mode opératoire**

- On a utilisé des filtres en fibre de verre de 0,7  $\mu\text{m}$  de porosité que l'on a préparé comme suite :
  - Mettre les filtres au four à moufle de type WiseTherm à 450°C pendant 1h pour les conditionner ;
  - Laisser les filtre refroidir au dessiccateur ;
  - Peser chaque filtre avec une balance de  $10^{-5}$  de précision de type SHIMADZU AUW220D et noter  $P_1$  ;
  - Placer chaque filtre au porte-filtre préalablement numéroté (sur le fond et le couvercle) avec un marqueur indélébile.
- Filtration : on utilise une rompe de filtration à vide de 3 postes, on procède de la façon suivante :
  - Homogénéiser l'échantillon ;
  - Placer le filtre et le centrer sur le dispositif de filtration ;
  - Verser 250 ml de l'échantillon et appliquer le vide ;
  - Enlever le filtre et le placer à son porte-filtre ;
  - Rincer le dispositif avec l'eau distillé avant de mettre un autre filtre ;



**Figure III.4** : Dispositif de filtration (pompe sous vide).

- Séchage et pesée des filtres : Après la filtration les filtres sont séchés à l'étuve puis pesés ( $P_2$ ) pour obtenir la concentration en MES.
- Calcul et expression des résultats : la concentration de la matière en suspension (MES) est donnée par l'expression :

$$MES \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{P_2 - P_1}{V} \quad (1)$$

Où :

- MES : concentration de la matière en suspension en mg/l ;
- $P_1$  : Poids du filtre avant la filtration (mg) ;
- $P_2$  : Poids du filtre après la filtration (mg) ;
- V : volume filtré (l).

## 2.2. Détermination de la matière organique particulaire (MOP)

### 2.2.1. Principe

La méthode consiste à calciner les filtres déjà utilisés pour la mesure de la concentration en MES. La teneur en matière organique est obtenue par la différence entre le poids du creuset avec le filtre avant et après calcination.

### 2.2.2. Mode opératoire

- Les mêmes filtres qui ont servi pour la mesure de MES sont mis dans des creusets propres, bien numérotés au crayon ;
- L'ensemble, creuset et filtre, est pesé avec une balance de  $10^{-5}$  g de précision, pour avoir le P3, (poids avant calcination) ;
- Les creusets sont ensuite placés dans un four à moufle pendant 2h à  $600^{\circ}\text{C}$  ;
- Après calcination les creusets sont retirés et mis dans un dessiccateur, pour revenir à température ambiante ;
- Une fois refroidis, les creusets avec les filtres sont pesés une autres fois, pour obtenir le P4, (poids après calcination).
- La différence entre P3 et P4 représente le poids de la matière organique brûlée.

$$MO \text{ (mg)} = (P_3 - P_4) \quad (2)$$

Où :

- $P_3$  : poids du creuset et du filtre avant passer au four à moufle en (mg) ;
- $P_4$  : poids du creuset et du filtre après passer au four à moufle en (mg).

La matière organique est exprimée en pourcentage :

$$MO \text{ (\%)} = (P_3 - P_4) * \frac{100}{P_2 - P_1} \quad (3)$$

### 2.3. Mesure du pH

La difficulté de la mesure du pH en milieu marin consiste dans le fait que l'eau de mer a une forte force ionique (environ 0,7), et il en résulte une variation du potentiel de jonction lorsque l'on passe d'un électrolyte dilué, à un concentré comme l'eau de mer.

Les mesures de pH ne sont donc correctes que si la solution de pH inconnu ne diffère pas trop de la solution étalon, en particulier du point de vue ionique. Pour cela un étalonnage secondaire doit être fait à l'aide d'une solution étalon TRIS à salinité connue et proche de celle des échantillons (pour la préparation du TRIS et le calcul de son pH voir annexe 2).

Le pH est un paramètre influencé par la température, c'est pour cette raison que les échantillons et le TRIS doivent être à la même température, et ce par le biais d'un bain thermostaté. Le pH-mètre doit être étalonné avant chaque série de mesure.

La mesure se fait comme suit :

- Plonger l'électrode dans le TRIS, et on note la différence de potentiel ainsi que la température ;
- Sans la rincer, on introduit l'électrode dans les échantillons, et on note la différence de potentiel et la température.
- La valeur de pH des échantillons est calculée par rapport au TRIS d'après la formule de Dickson (1994) :

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(s) + \frac{E_s - E_x}{R \cdot T \cdot \frac{\ln 10}{F}} \quad (4)$$

Avec :

- pH(x) : pH de l'échantillon ;
- pH(s) : pH du tampon TRIS calculé à la température de mesure ;
- $E_s$  : différence de potentiel mesuré pour le tampon TRIS en (v)
- $E_x$  : différence de potentiel mesuré pour l'échantillon de l'eau de mer en (v) ;
- R : constante des gaz parfaits ( $R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- T : température en Kelvin ;
- F : constante de Faraday ( $96\,487 \text{ C.mol}^{-1}$ ).



**Figure III.5** : pH mètre de type METTLER TOLEDO.

## 2.4. Analyse des sels nutritifs

### 2.4.1. Principe de dosage des sels nutritifs

Le dosage des sels nutritifs se fait par colorimétrie, c'est une méthode de dosage chimique basée sur une réaction de coloration pendant laquelle le mélange entre sel et les réactifs

spécifiques aboutit à une solution finale qui tend vers une certaine coloration, et par conséquent, absorbe l'énergie lumineuse à une certaine longueur d'onde.

L'absorption de l'énergie lumineuse dépend de l'intensité de la coloration, qui est d'autant plus importante que la solution est concentrée en sel dosé, la quantité de lumière absorbée par la solution appelée absorbance(A) ou densité optique (DO) obéit à la loi de Beer Lambert qui s'exprime par l'équation suivante :

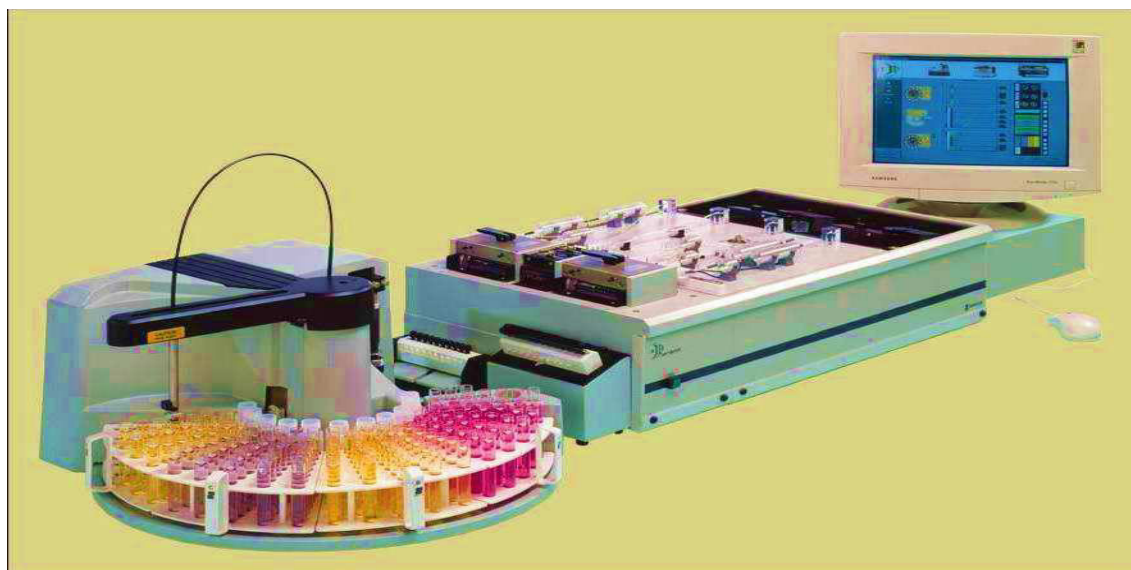
$$A = DO = \log(I_0 / I) = \varepsilon * l * C \quad (5)$$

Où :

- $I_0$  et  $I$  : sont respectivement les intensités lumineuses incidente et émergente du milieu absorbant.
- $\varepsilon$  : le coefficient d'extinction molaire variant en fonction de la température et la longueur d'onde.
- $l$  : la longueur du milieu traversé exprimé en cm.
- $C$  : concentration de la solution absorbante exprimée en mol/l.
- $A$  : absorbance de la solution.
- $DO$  : densité optique de la solution.

#### 2.4.2. Analyse automatique des sels nutritifs

L'analyse des sels nutritifs est faite par la méthode de colorimétrie à flux continu sur chaîne automatisée skalar (Auto-analyzer San Plus) troisième génération, selon les protocoles décrits par le constructeur Skalar (Figure III.6), Le fonctionnement de l'appareil repose sur un principe dynamique, celui de l'analyse liquide en flux continu : une veine liquide propulsée en continu par une pompe péristaltique dans un circuit analytique spécifique à chaque paramètre analysé. Les réactions chimiques s'effectuent dans cette veine en progression. L'analyse des échantillons est réalisée par séquence, ce qui permet une grande cadence de travail. Cette chaîne de mesure automatisée est totalement pilotée par un microordinateur doté d'un logiciel spécifique. A la fin de l'analyse, ce dernier fournit un fichier numérique contenant les résultats accompagnés de toutes les informations relatives à l'analyse.



**Figure III.6 :** L'AutoAnalyser San Plus (SKALAR®, 1996) ([www.skalar.fr/pr\\_san.htm](http://www.skalar.fr/pr_san.htm)).

#### 2.4.2.1. Dosage des nitrites

La méthode décrite, fondée sur la réaction de Griess, et appliquée à l'eau de mer par **Bendschneider et Robinson (1952)**. Les ions nitrite forment un diazoïque avec la sulfanilamide en milieu acide ( $\text{pH} < 2$ ), puis le diazoïque réagit avec le N-naphtyl-éthylènediamine pour former le colorant rose absorbe à la longueur d'onde de 543 nm (**Aminot et Chauesspié, 1983**).

#### 2.4.2.2. Dosage des nitrates

La méthode retenue est fondée sur le dosage des ion  $\text{NO}_2^-$  obtenus par réduction quantitative des ions  $\text{NO}_3^-$  après passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium traité au cuivre (**Wood et al, 1967 in Rodier, 2009**), la méthode de mesure en fait la somme des concentrations en ions  $\text{NO}_2^-$  déjà présents et des ions  $\text{NO}_2^-$  provenant de la réduction des ions  $\text{NO}_3^-$  de l'échantillon (**Rodier, 2009**).

#### 2.4.2.3. Dosage de l'Azote Ammoniacal

Le constructeur SKALAR a adapté la procédure automatisé pour la détermination de l'ammonium pour l'analyse de l'eau de mer, qui est basé sur la réaction de (**Berthelot 1859 modifiée par Thé**). Elle s'applique à des concentrations allant de 2 à 1100ppb N.

En milieu alcalin ( $8 < \text{pH} < 11.5$ ), l'ammonium dissous réagit sur l'hypochlorite pour former un monochloramine. Ce composé, en présence de phénol et d'un excès d'hydrochlorite (milieu oxydant) donne lieu à la formation d'un bleu indophénol. Après oxydation un

composé coloré vert est formé. La réaction de thé est catalysée par le nitroprusside de sodium. Le composé formé dans un maximum d'absorption qui se fait à une longueur d'onde de 630 nm (SKALAR, 1998).

#### **2.4.2.4. Dosage des orthophosphates**

En présence d'antimoine oxytartrate de potassium à une température de 40° C (bain-marie), les ions orthophosphates ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe antimoine phosphomolybdique qui sera réduit par l'acide ascorbique (Murphy et Riley, 1962). Cette forme réduite de coloration bleue a un maximum d'absorption à 880 nm.

#### **2.4.2.5. Dosage du silicium dissous**

Dans l'eau de mer, le silicium dissous se trouve à 95 % sous forme d'acide orthosilicique ( $\text{Si(OH)}_4$ ) (Aminot et Chaussepied, 1983). Cette forme réagit avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former un complexe silicomolybdique qui sera réduit par l'acide ascorbique en un composé coloré en bleu absorbant à 810 nm (Mullin et Riley, 1955). On y ajoute l'acide oxalique pour éviter les interférences des phosphates.

#### **2.4.2.6. Etalonnage**

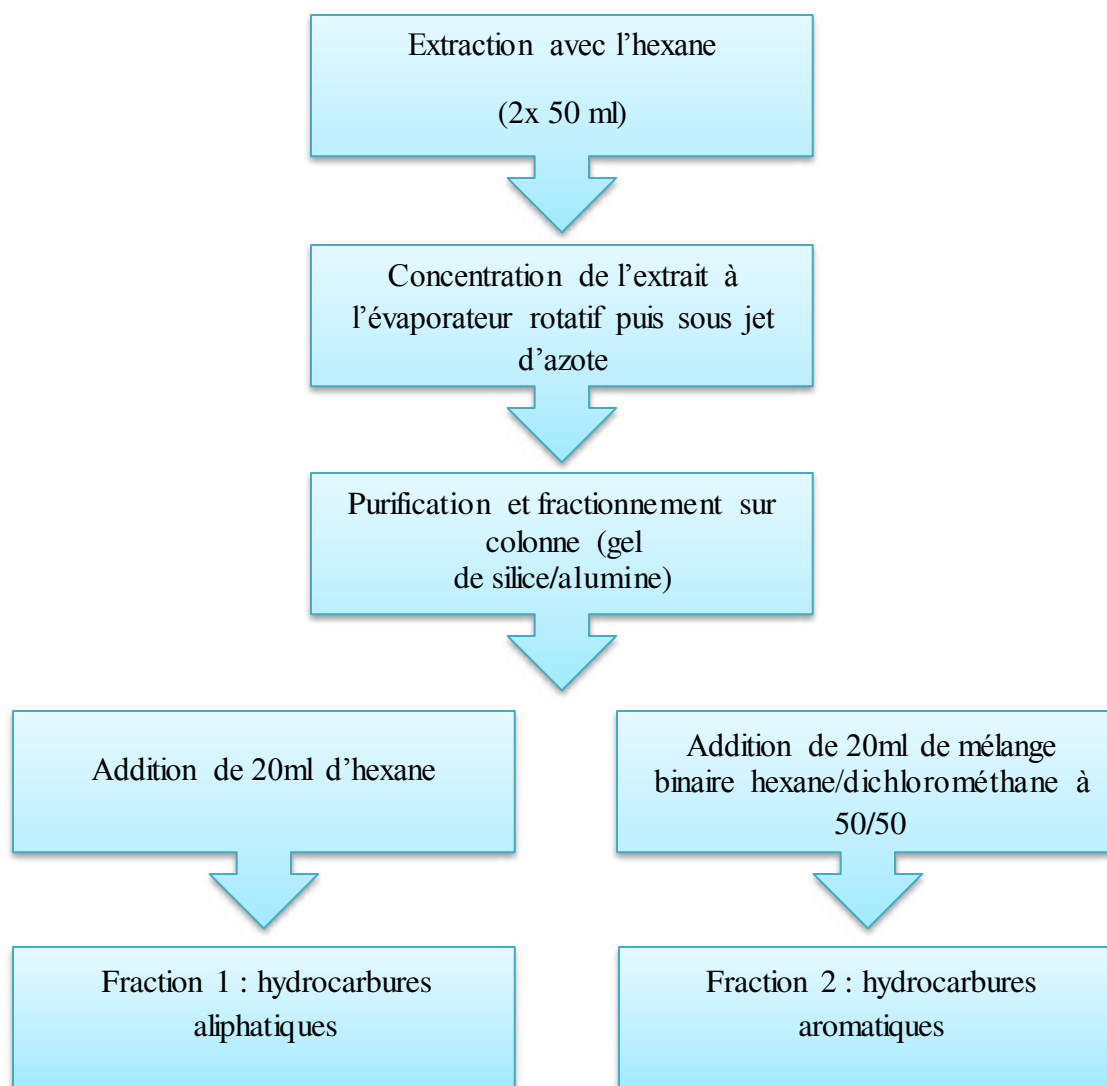
Cette opération nécessite la préparation d'une solution mère puis une solution fille pour chaque élément à analyser (voir annexe 3). Les droites d'étalonnage sont établies automatiquement par le logiciel en utilisant les concentrations connues des solutions étalons et leurs hauteurs de pic correspondantes.

### **2.5. Analyse des hydrocarbures dans l'eau de mer :**

Le protocole de traitement des hydrocarbures dans l'eau de mer se fait sur plusieurs étapes selon le protocole inspiré des normes Françaises T90-114 et T90-203 :

- Extraction (2x 50 ml d'hexane) ;
- Concentration (sur rota-vapeur et sous jet d'azote) ;
- Purification et fractionnement ( $F_1$  : hydrocarbures aliphatiques,  $F_2$  : hydrocarbures aromatiques).

Les étapes sont résumées dans la figure suivante :



**Figure III.7** : les étapes d'extraction des hydrocarbures dans l'eau de mer.

Le matériel destiné à l'analyse des hydrocarbures doivent être nettoyés parfaitement et rincés comme indiqué ci-après :

- Nettoyage au détergeant ;
- Rinçage à l'eau de robinet ;
- Rinçage à l'eau bi-distillé ;
- Rinçage avec l'acétone ;
- Rinçage à l'hexane Mettre à l'étuve à 300°C pendant 24h
- Couvrir avec du papier aluminium préalablement rincé avec l'hexane ou met à l'étuve à 300°C pendant 24h.

### 2.5.1. Extraction des hydrocarbures

On effectue une deuxième extraction en mettant l'échantillon dans une ampoule à décanter en additionnant 50 ml d'hexane, puis on agite pendant 10 à 15 minutes.



**Figure III.8** : Ampoule à décanter.

Les étapes d'extraction sont les suivantes :

- Placer l'ampoule à décanter sur un support ;
- Verser l'échantillon dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir en verre ;
- Ajouter 50 ml d'hexane pour réaliser la deuxième extraction ;
- Boucher l'ampoule, la retirer de son support et la tenir par une main au niveau du bouchon, l'autre main étant placée au niveau du robinet ;
- Retourner l'ampoule lentement et ouvrir le robinet pour effectuer le premier dégazage ;
- Agiter pendant 10 à 15 minutes sans oublier de temps en temps d'ouvrir le robinet pour libérer le gaz ;
- Replacer l'ampoule sur le support et attendre l'apparition des deux phases ;
- Collecter la phase inférieure (la phase aqueuse) dans un Erlenmeyer, puis récupérer la phase organique dans un Erlenmeyer à col rodé puis lui ajouter une pincée de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anhydre pour éliminer toutes traces d'eau.

### 2.5.2. Concentration de l'échantillon :

La concentration de l'extrait d'eau de mer est réalisée dans le but d'éliminer le solvant d'extraction par évaporation, cette concentration est effectuée en deux étapes :

- **Concentration par évaporateur rotatif**

La concentration est réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif en plaçant l'échantillon dans un ballon à fond plat dans un bain marie à 40°C qui va permettre d'évaporer le solvant, l'échantillon est concentré jusqu'à un volume de 10 ml. Transmettre l'échantillon dans un tube à essai qui va être destiné à la deuxième concentration.



Figure III.9 : évaporateur rotatif de type Buchi. R-210

- **Concentration par jet d'azote**

Cette concentration est considérée comme l'étape la plus délicate à cause du faible volume final réalisé, l'échantillon est évaporé sous jet d'azote jusqu'à un volume de 2 ml.



Figure III.10 : Jet d'azote.

### 2.5.3. Purification et fractionnement

Dans cette étape on utilise la chromatographie sur colonne ouverte remplie de l'alumine neutre (pouvoir de purification) et du gel de silice (pouvoir séparateur et/ou rôle de fractionnement).

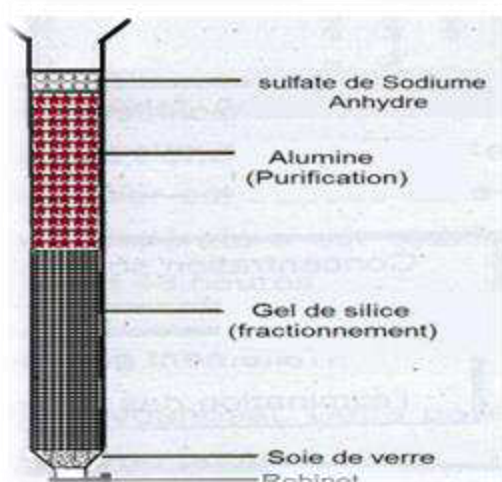
Le gel de silice, et l'alumine servant en chromatographie à colonne ouverte sont conditionnés comme suite :

- Etape d'activation : une quantité d'adsorbant est pesée et mise à l'étuve à 120°C pendant 24 heures ;

Etape de désactivation partielle : l'adsorbant est ensuite désactivé partiellement par addition de 5% d'eau distillée.

La colonne est préparée dans une burette de 50 ml de contenance, de 10 mm de diamètre interne et muni d'un robinet en téflon qui est remplie de la façon suivante :

- Placer la laine de verre au bas de la burette ;
- Verser 20 ml d'hexane pour conditionner la burette puis laisser couler ;
- Ajouter 5 g du gel de silice mélangé avec l'hexane, laisser décanter en récupérant l'hexane sans laisser la colonne sécher ;
- Ajouter 5 g d'alumine mélangé avec l'hexane puis laisser décanter en récupérant l'hexane sans laisser la colonne sécher ;
- Ajouter une pincée de sulfate de sodium anhydre pour éliminer les traces d'eau.



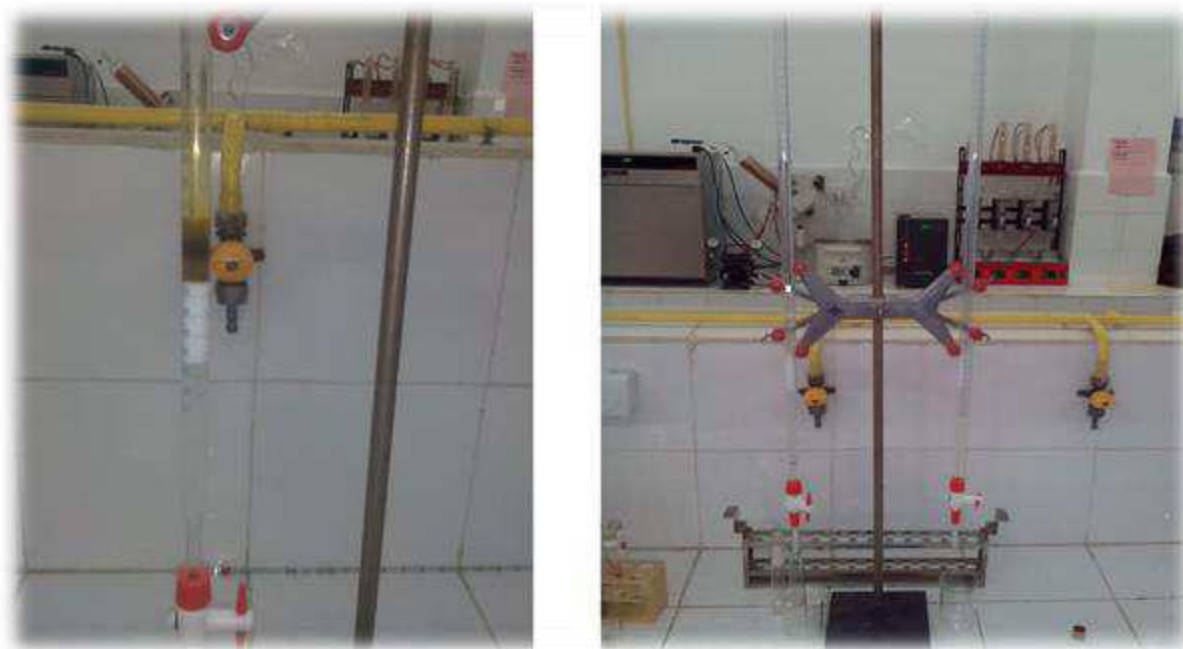
**Figure III.11** : Constituant de la chromatographie sur colonne ouverte.

- **La fraction aliphatique F1**

La première élution est effectuée avec l'hexane. L'échantillon est versé après une agitation par un agitateur mécanique, puis ajouter 20ml d'hexane et récupérer la fraction dans un tube à essai.

- **La fraction aromatique F2**

C'est la deuxième fraction, elle est éluée en versant 20ml d'un mélange d'hexane et de dichlorométhane dans les proportions (50:50), puis elle est récupérée dans un tube à essai.



**Figure III.12** : fractionnement par chromatographie sur colonne ouverte.

## 2.5.4. Analyse des hydrocarbures par CPG

### 2.5.4.1. Principe de la CPG

La CPG permet de séparer des molécules d'un mélange de nature et de volatilité très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés, sans décomposition, par chauffage. Le mélange à analyser est vaporisé au niveau de l'injecteur à l'entrée d'une colonne imprégnée d'une phase stationnaire puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur. A la sortie de la colonne, la détection des analytes est assurée par un détecteur (Pointard, 2008).

**2.5.4.2. Analyse par CPG/FID**

L'analyse des extraits est réalisée par un appareil Clarus 580 de numéro de série **N651000A** équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (constitué d'air et d'hydrogène). Il utilise à cet effet les lignes directrices selon la norme ISO 9377-2. Il est composé des éléments suivants :

- Caractéristiques et dimensions de la colonne:
  - Colonne capillaire en silice fondue (Rxi ©-1ms)
  - Composition: phase apolaire, Crossbond<sup>®</sup> 100% diméthyle polysiloxane)
  - Stabilité du polymère: 300 °C.
  - Longueur: 30 m.
  - Diamètre intérieur: 0.53 mm.
  - Epaisseur du film: 1.5 µm.
  - Gaz vecteur: mélange d'Azote et d'Hélium à une pression de 5 bar.
- Type et température de l'injecteur: injecteur split/splitless utilisé en mode splitless avec Une vanne de fuite, couramment réglée entre 50 et 100 ml/min et la température à 300°C, les plus petits volumes qu'il est possible de prélever avec une micro-seringue (0,1 ml).
- type et température du détecteur: détecteur à ionisation de flamme (FID) chauffé à 150°C.
- Passeur d'échantillons (Auto sampler).
- Un ordinateur muni du Logiciel de pilotage et traitement de données : TotalChrom.
- Générateur d'hydrogène Cinel AD 260. Débit d'hydrogène de 45 ml/min, pureté>99.9995%, pression réglable de 5 bars
- Générateur d'air zéro avec compresseur Intégré Peak ZA035A. Débit d'air : 450 ml/min à 5 bar.
- Bouteille d'Hélium comme gaz vecteur : pression à 5 bar.
- Nombre maximum d'échantillons : 108 positions.
- Les chromatogrammes ont été réalisés en programmation linéaire de température, de 40 à 300 °C avec un gradient de 10 °C par minute.



**Figure III.13** : Chromatographe de marque Clarus 580 (PerkinElmer).

### **Étalonnage**

L'étalonnage du chromatographe consiste à préparer une série des solutions étalons (5 solutions) dont la composition est proche de la solution inconnue, à partir d'une solution mère de 5000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  du cyclohexane (Standard Mixture Stock Solution marque RESTEK).

### **Préparation du solvant d'extraction**

#### **Solution mère du solvant d'extraction**

Dissoudre 20 mg de n-tétracontane dans l'hexane, puis ajouter 20  $\mu\text{l}$  de n-décane et diluer avec l'hexane jusqu'à 1000ml, la conserver hermétiquement fermée dans un réfrigérateur (4°C à 8°C) pendant six mois au maximum.

#### **Solution étalon fille du solvant d'extraction**

Diluer la solution mère avec dix fois l'hexane.

### **Mélanges d'étalonnage**

- Étalonner le GC/FID à l'aide des cinq solutions d'étalonnage suivantes: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.0 mg/ml.
- Pipeter 20, 40, 60, 80 et 100  $\mu\text{l}$  du mélange étalon dans 5 flacons jaugés de 1 ml respectivement. Ajuster au trait avec la solution fille du solvant d'extraction.
- Les solutions sont conservées à 4 °C dans des récipients hermétiquement fermés. Les solutions sont stables 6 semaines.
- Un minimum de trois points d'étalonnage doit être utilisé. À noter que les points utilisés pour la construction de ces courbes doivent être le plus près de celle-ci. La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur ou égal à 0,995.

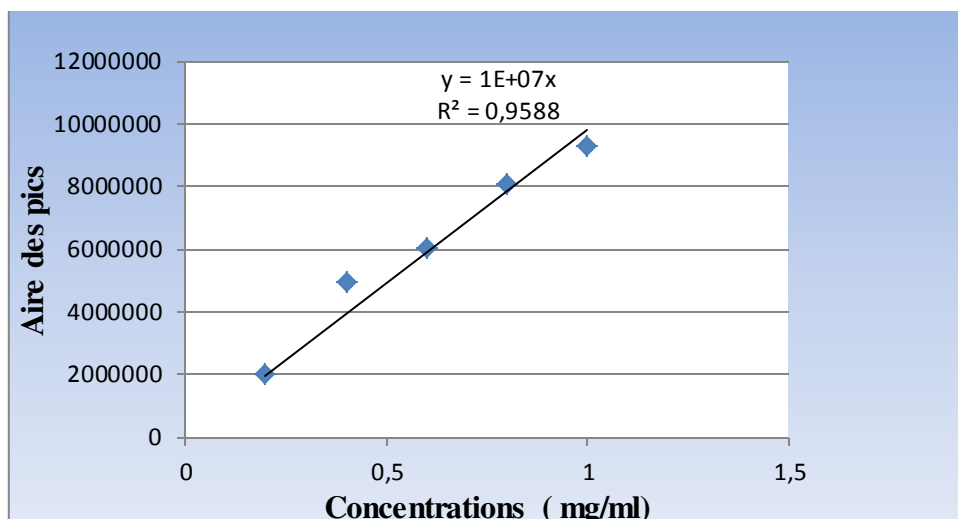


Figure III.14 : Droite d'étalonnage.

#### Calcul et expression des résultats

$$C_f = C_m * \frac{v}{V} \quad (6)$$

Où :

$C_f$  : Concentration finale des hydrocarbures en  $\mu\text{g/l}$  ;

$C_m$  : Concentration des hydrocarbures mesurés par la CGP en  $\mu\text{g/l}$  ;

$v$  : Volume de l'extrait purifié en ml ;

$V$  : Volume de l'eau récupéré après l'extraction en ml.

*Chapitre IV*

---

*Résultats  
& Discussions*

Ce chapitre est essentiellement consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus, toutes les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1** : les résultats de différentes analyses.

Analyse	St1	St2	St3	St4	St5	St6
T (°C)	21,87	20,8	22,88	21,71	22,97	20,98
S (PSU)	31,64	31,6	31,4	32,84	32,43	31,5
OD (mg/l)	7,53	5,7	7,2	6,73	9,35	6,11
pH	7,97	7,84	7,85	7,86	8,07	7,84
MES (mg/l)	31,84	37,4	17,28	16,36	10,84	15,32
MOP (%)	12,57	10,69	23,14	24,44	36,9	26,10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	0,03	0,18	0,34	0,23	0,22	0,13
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	0,01	0,14	0,32	0,19	0,2	0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μmol/l)	2,81	9,11	16,7	11,76	5,61	6,35
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	0,15	0,24	1,37	0,28	0,22	0,11
SiO <sub>2</sub> (μmol/l)	3,66	3,09	4,96	8,63	3,66	4,97
HPA (μg/l)	1,07	2,63	1,94	3,44	0,67	0,4
HA (μg/l)	4,2	4,87	4,54	17,22	4,28	4,21

## 1. Variation des paramètres physico-chimiques

### 1.1. La température

Les valeurs de la température varient entre 20,8 et 22,97 °C avec une moyenne de 21,89 et un écart type de 0,9°C. Ces valeurs reflètent la saison de prélèvement au mois du juin.

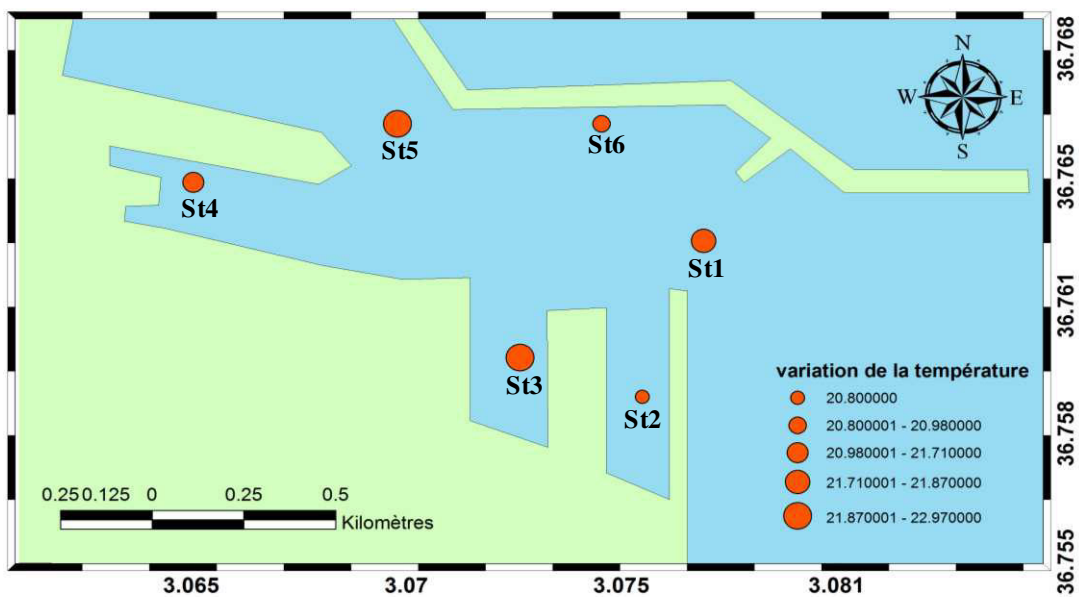


Figure IV.1: variation de la température.

La température des eaux superficielles est influencée par la température de l'air et les facteurs météorologique de la région d'Alger, cela peut expliquer la petite variation de température en rappelant que les prélèvements ont été effectués sur deux jours ; le 07/09/2015 où la température de l'air était 22 °C et le 09/09/2015 où la température était 24 °C.

L'heure de prélèvement aussi peut influencer la température des eaux superficielle, la valeur maximale de température (station 5) était enregistrée au jour le plus chaud et à midi.

Ces valeurs sont conformes à l'intervalle de température trouvée par **RABZANI-ZAHAF et al** en 1996 dans le bassin Mustapha (entre 17,6 et 24,6 °C).

### 1.2. Variation de la Salinité :

Les valeurs de la salinité dans le bassin Mustapha varient entre 31,4 PSU à la station 03 et 32,84 PSU à la station 04 avec une moyenne de 32,48 et un écart type de 0,58

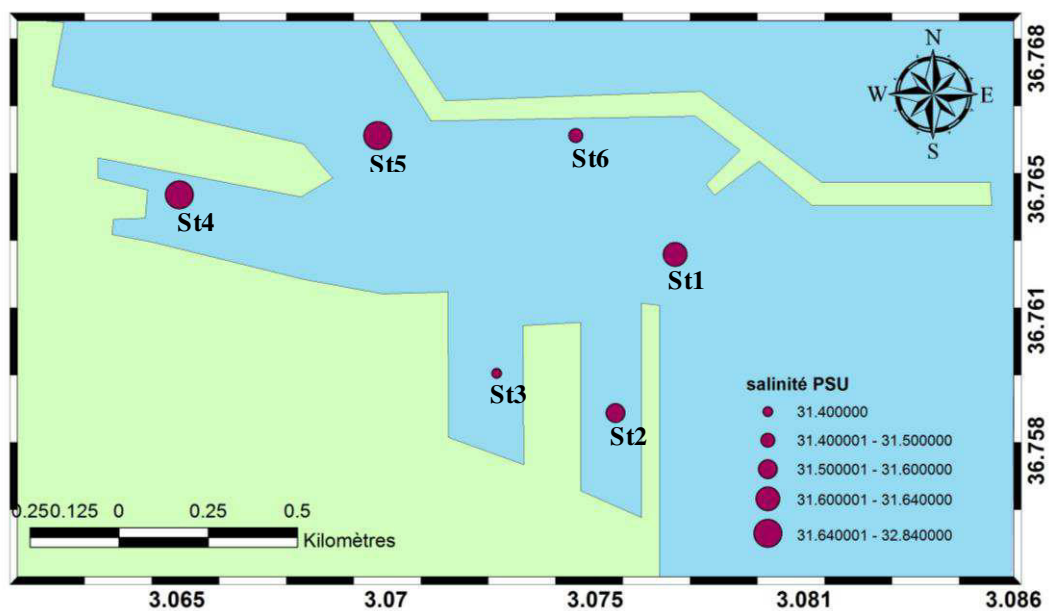


Figure IV.2: variation de la salinité.

Selon **Taleb** en 1972 la Salinité de la Méditerranée est entre 37,8 et 39,39 PSU, les valeurs obtenues dans le bassin Mustapha sont assez faible par rapport à la Méditerranée.

Ces résultats sont aussi les plus faible par rapport aux études précédentes (Koroghli, 2010 trouvé une valeur minimal de 33,2 PSU et Bachouche, 2010 trouvé une valeur minimale de 35,2 PSU).

D'après REBZANI-ZAHAF, 1996 la salinité dans le bassin Mustapha peut arriver à un minimale de 30 PSU.

Les faible taux de salinité peuvent être expliqués par l'importance des apports d'eau douce. En effet le bassin Mustapha est sous l'influence d'un grand nombre de rejets industriels et urbain de la partie Est de la ville d'Alger et les apports de oued El Harach par la passe sud.

### 1.3. Variation du pH

Les valeurs du pH varient entre 7,84 et 8,07 avec une moyenne de 7,9 et un écart type de 0,09.

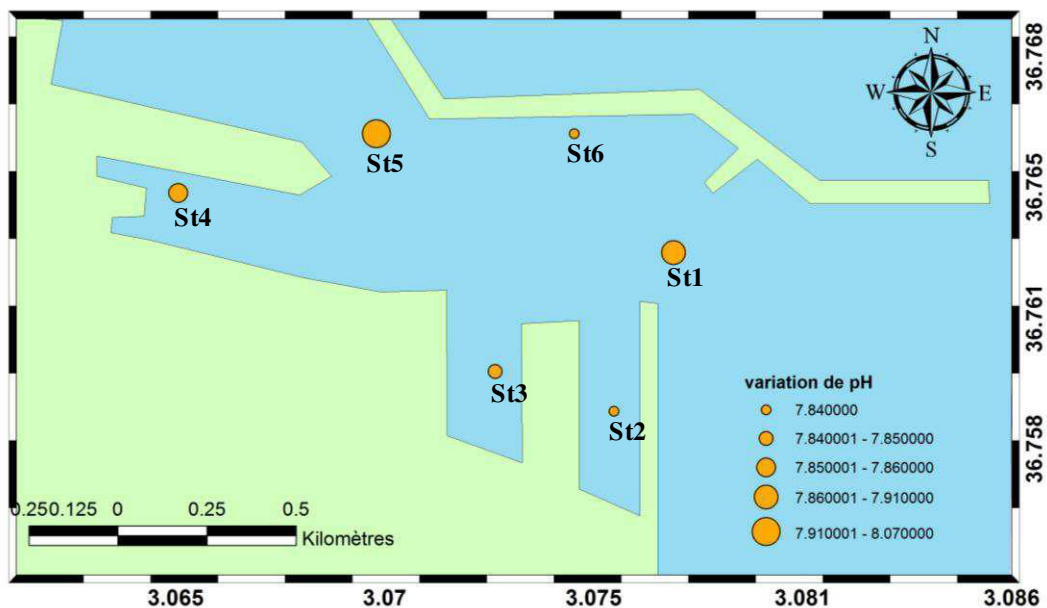


Figure IV.3: variation du pH.

Selon (Aminot et Chaussepied, 1983) le pH de l'eau de mer est voisin à 8, 2, les valeurs obtenus sont homogènes sur l'ensemble du bassin Mustapha et légèrement faible.

Ces faibles valeurs sont probablement dues aux apports d'eaux continentales et rejets industriels. Le pH est affecté par les processus naturels qui déplacent les équilibres du système carbonique, comme la poussée du phytoplancton, consommatrice du CO<sub>2</sub>, ou la reminéralisation de la matière organique, productrice du CO<sub>2</sub> (Copin-Montégut, 1996 in Koroghli, 2010), mais ces valeurs restent conformes aux normes Algérienne 2006, limités entre 6,5 et 8,5.

### 1.4. Variation de l'oxygène dissous

Les teneurs en oxygène varient entre un minimum de 5,7 mg/l et un maximum de 9,35 mg/l avec une moyenne de 7,1 mg/l et un écart type de 1,29.

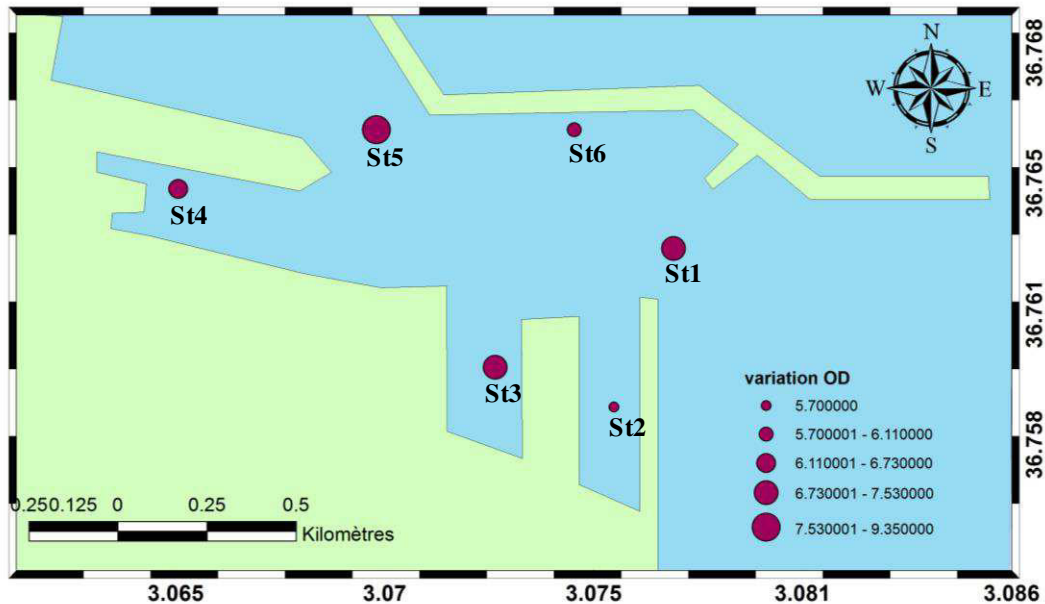


Figure IV.4: variation de l'oxygène dissous.

Ces valeurs sont très élevées par rapport à un milieu concentré par de grand nombre de rejets comme le bassin Mustapha, ces valeurs sont les plus élevées par rapport aux études précédentes (**Koroghli, 2010** trouvé une moyenne de 6,33 mg/l et **Bachouche, 2010** trouvé une moyenne de 5,65 mg/l).

Ces valeurs peuvent être expliquées par la turbulence des eaux qui génère l'intensité du trafic maritime à cette zone, on signale qu'au moment du prélèvement il y eut passage intense des bateaux à l'intérieur du bassin.

La période du prélèvement suit le développement printanier du phytoplancton ceci peut donner une autre explication de ces valeurs obtenues.

## 2. Variation des paramètres particuliers

### 2.1. Variation de la matière en suspension (MES)

Les valeurs de la matière en suspension varient entre un minimum de 10,84 mg/l et un maximum de 37,4 mg/l avec une moyenne de 21,5 mg/l et un écart type de 10,54.

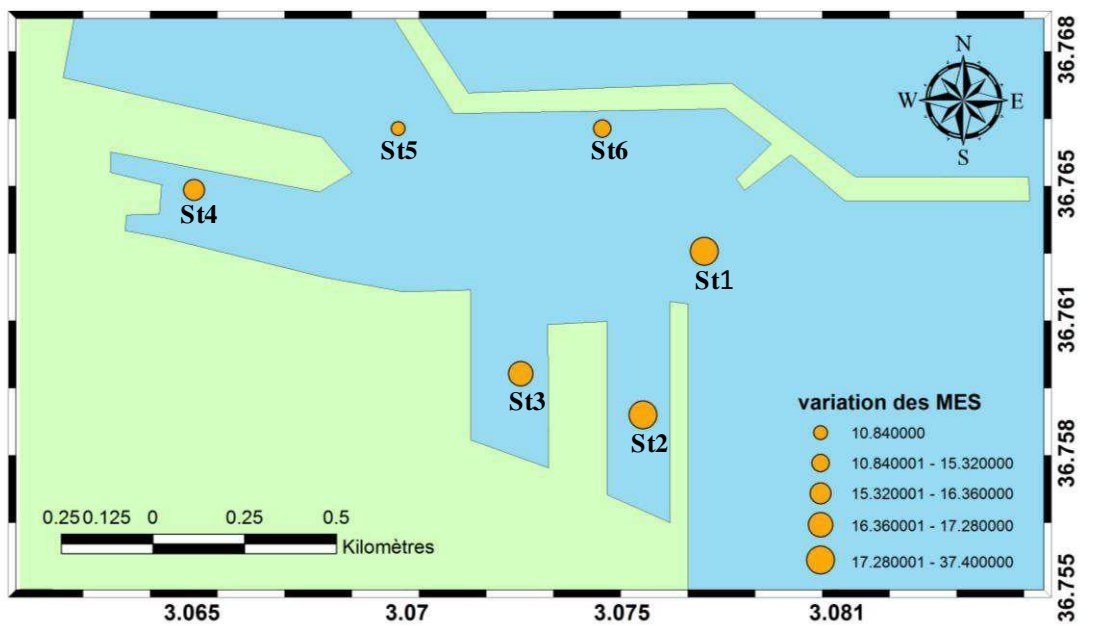


Figure IV.5: variation de la matière en suspension.

Le bassin Mustapha est milieu très turbide par rapport aux eaux de la baie d'Alger, cela peut expliquer par l'intensité des rejets industriels et urbains.

Ces valeurs obtenues sont très faible par rapport aux études précédentes (Koroghli, 2010 trouvé une moyenne de 96,19 mg/l et Bachouche, 2010 trouvé une moyenne de 96,16 mg/l où ses prélèvements étaient à une mer agitée). Les valeurs faibles sont dues probablement à l'état de la mer, les prélèvements sont effectués en période estivale où la mer était très calme.

## 2.2. Variation de la matière organique particulaire (MOP)

La MPO dans le bassin Mustapha est en moyenne de  $22,31 \pm 9,61\%$ , avec un minimum de 10,69% observé au niveau de la station 03 et un maximum de 36,9% au niveau de la station 05.

Ceci veut dire que près d'un quart de la matière en suspension est présentée par la matière organique.

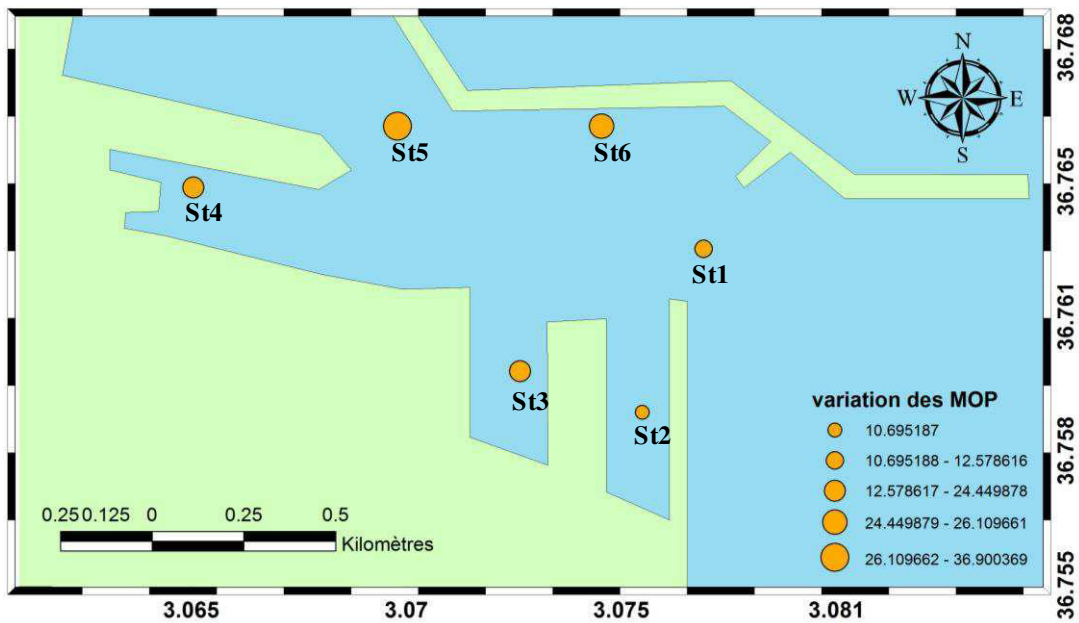


Figure IV.6: variation de la matière organique particulaire.

### 3. Variation des sels nutritifs

#### 3.1. Variation de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )

Les teneurs en nitrates dans le bassin Mustapha sont comprises entre de  $0,03 \mu\text{mol/l}$  à la station 01 et  $0,34 \mu\text{mol/l}$  à la station 03 avec une moyenne de  $0,19 \mu\text{mol/l}$  et un écart type de  $0,1$ .

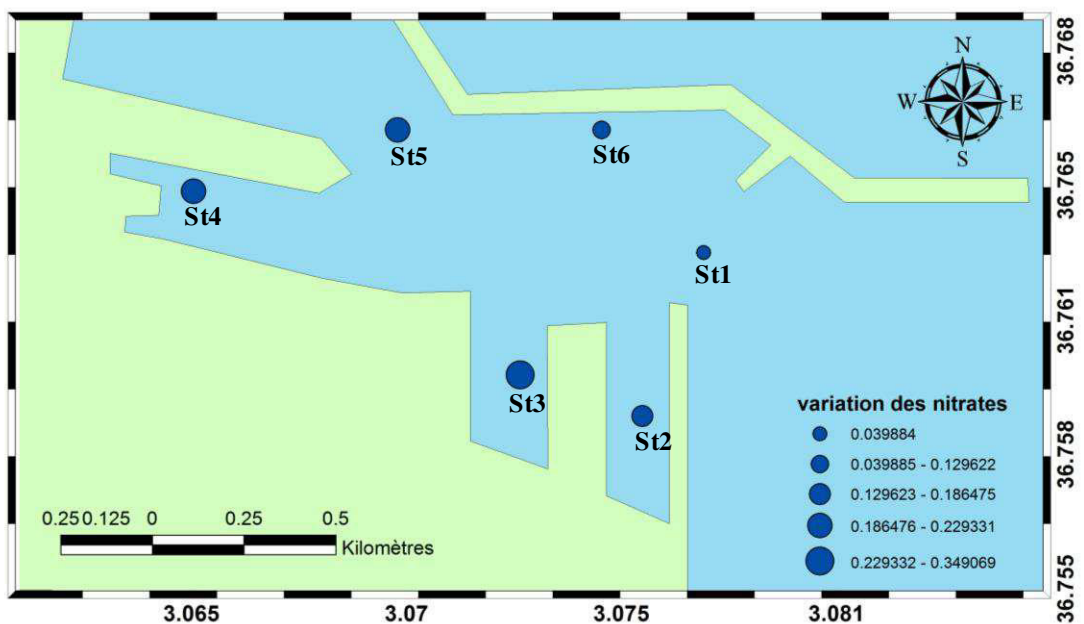


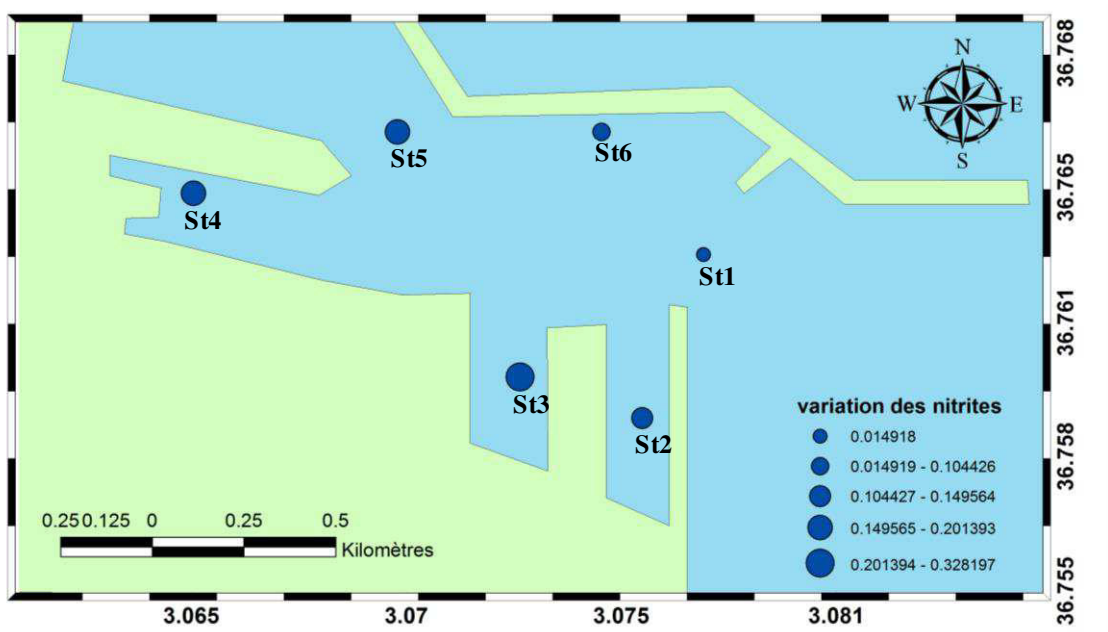
Figure IV.7: variation de la concentration des nitrates.

Ces valeurs semblent être faibles par rapport à l'état du port. Les prélèvements ont été effectués suite le développement printanier du phytoplancton, la consommation du nitrate par le plancton peut expliquer les faibles valeurs.

Les valeurs sont très faibles comparées à celles trouvées par Bachouche en 2010 (moyenne de 16,77  $\mu\text{mol/l}$ ) et un peu faible par rapport à celles trouvées par Koroghli en 2010 (moyenne de 0,63  $\mu\text{mol/l}$ ).

### 3.2. Variation des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )

Les teneurs en nitrates dans le bassin Mustapha sont comprises entre un minimum de 0,01  $\mu\text{mol/l}$  à la station 01 et un maximum de 0,32  $\mu\text{mol/l}$  à la station 03 avec une moyenne de 0,16  $\mu\text{mol/l}$  et un écart type de 0,1.



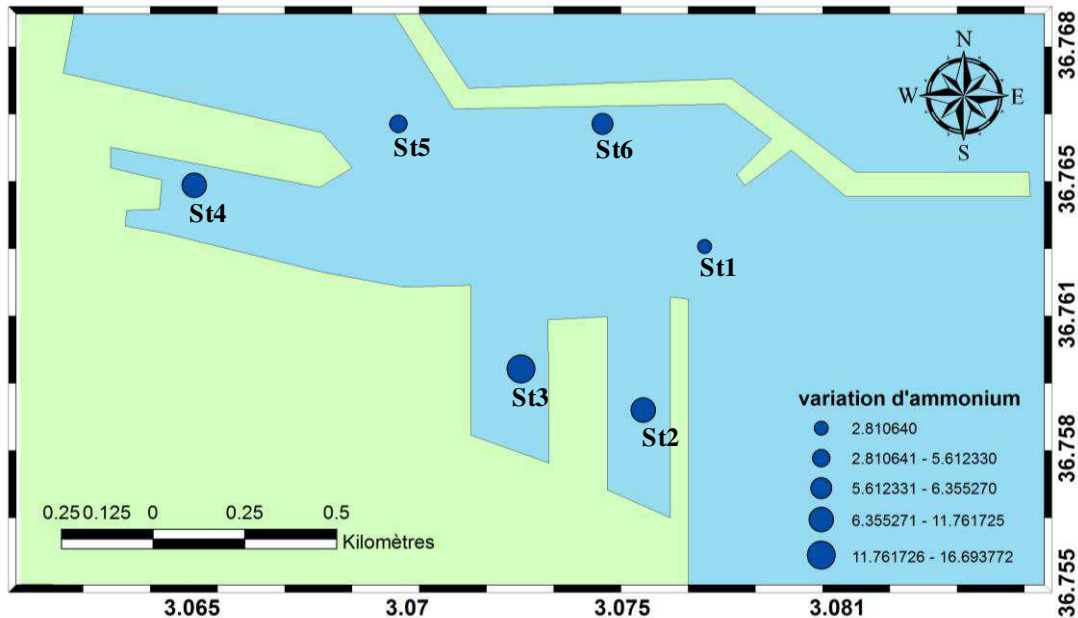
**Figure IV.8:** variation de la concentration des nitrites.

Le nitrate est une forme transitoire entre le nitrate et l'ammonium sa concentration est toujours faible en milieu marin.

Les valeurs obtenus sont très faibles comparées à celles trouvées par Bachouche en 2010 (moyenne de 1,69  $\mu\text{mol/l}$ ) et Koroghli (moyenne de 1,29  $\mu\text{mol/l}$ )

### 3.3. variation de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )

Les teneurs en ammonium dans le bassin Mustapha sont comprises entre un minimum de 2,81  $\mu\text{mol/l}$  à la station 01 et un maximum de 16,7  $\mu\text{mol/l}$  à la station 03 avec une moyenne de 8,72  $\mu\text{mol/l}$  et un écart type de 4,96



**Figure IV.9:** variation de la concentration d'ammonium.

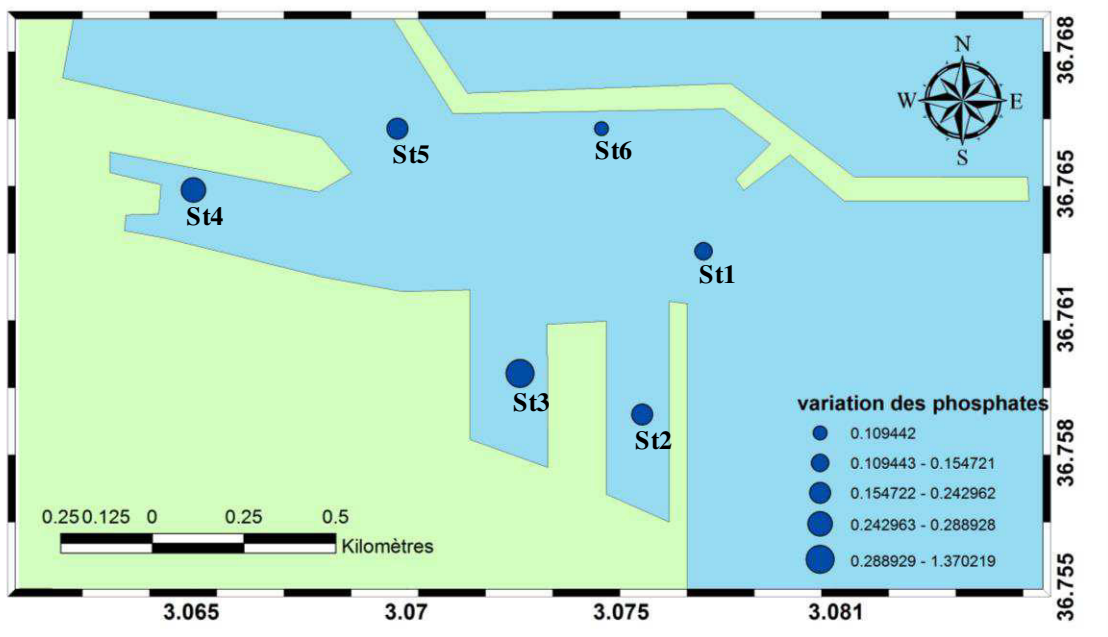
Ces valeurs sont plus élevées comparés à celles trouvés par Bachouche (moyenne de 2,94  $\mu\text{mol/l}$ ) et Koroghli (moyenne de 6,59  $\mu\text{mol/l}$ ).

Les fortes concentration en ammonium peut être due aux différentes rejets au niveau du port. Il a noté que de mauvaises odeurs dominaient le bassin lors des prélèvements surtout au niveau des darses.

Lorsqu'on se rapproche des émissaires urbains, les concentrations d'ammonium peuvent atteindre plusieurs dizaine, voire centaine de micromole par litre, l'ammonium dans ces conditions est un bon traceur de la pollution urbain (Aminot et Chaussepied, 1983). Ceci veut dire que le port d'Alger est fortement pollué par des rejets domestiques et des eaux usées.

### 3.4. Variation des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Les teneurs en phosphates dans le bassin Mustapha sont comprises entre un minimum de  $0,11 \mu\text{mol/l}$  à la station 06 et un maximum de  $1,37 \mu\text{mol/l}$  à la station 03 avec une moyenne de  $0,4 \mu\text{mol/l}$  et un écart type de  $0,48$ .



**Figure IV.10:** variation de la concentration des phosphates.

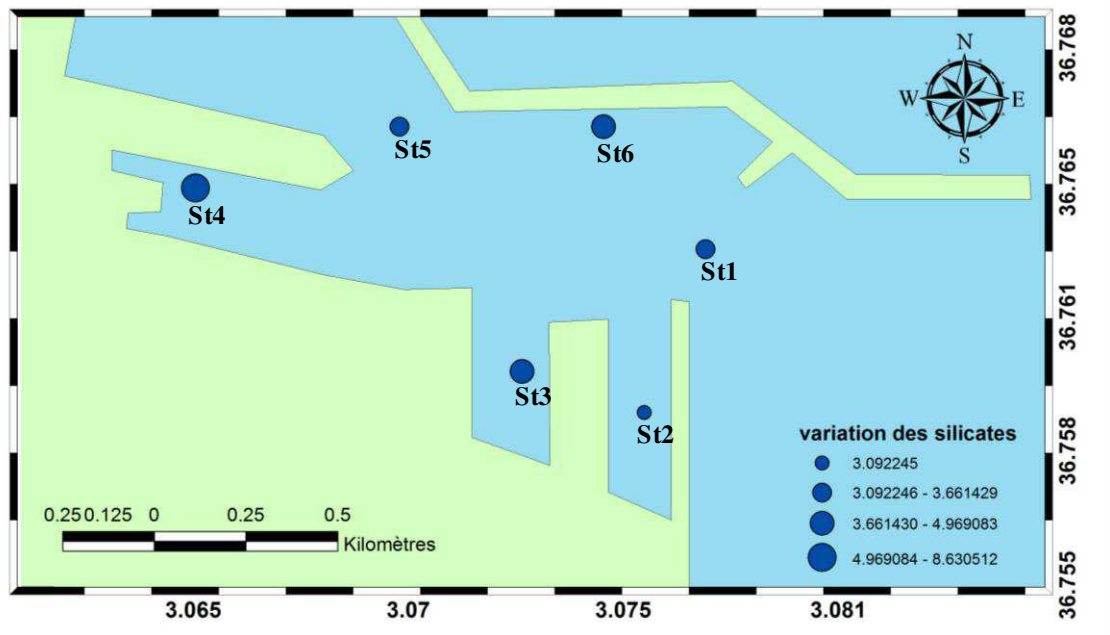
Ces valeurs semblent être élevées se qui peut être expliqué par les rejets urbains riche en détergants phosphorés.

La valeur maximale observé à la station 03 est très élevé par rapport aux autres stations, ceci peut être expliqué par le fait que les rejets industriels de savonnerie sont concentrés à cet endroit.

Les valeurs obtenues sont faible comparés à celle trouvées par Bachouche ( moyenne de  $2,46 \mu\text{mol/l}$ ) et semblable à celles trouvés par Koroghli (moyenne de  $0,39 \mu\text{mol/l}$ ).

### 3.5. Variation des silicates ( $\text{SiO}_2^-$ )

Les teneurs en silicates dans le bassin Mustapha sont comprises entre un minimum de  $3,09 \mu\text{mol/l}$  à la station 02 et un maximum de  $8,63 \mu\text{mol/l}$  à la station 04 avec une moyenne de  $4,83 \mu\text{mol/l}$  et un écart type de  $2,01$ .



**Figure IV.11:** variation de la concentration des silicates.

Les concentrations semblent être très élevées. Cette richesse en silice dissous peut être due aux apports côtiers et aux rejets qui se trouve à l'intérieur du port.

Les valeurs observés sont faible par rapport à celles trouvés par Bachouche (moyenne de 5,42  $\mu\text{mol/l}$ ) et Koroghli (moyenne de 8,56).

#### 4. Résultats des hydrocarbures

L'analyse des hydrocarbures dans le bassin Mustapha par la CPG permet d'avoir les concentrations des hydrocarbures Aliphatique et Aromatique, on calcul la moyenne des deux replicas pour chaque station.

##### 4.1. Variation des hydrocarbures Aliphatiques (HA)

Les teneurs des hydrocarbures Aliphatiques varient entre 4,2  $\mu\text{g/l}$  à la station 01 et 17,21 à la station 04 avec une moyenne de 6,55  $\mu\text{g/l}$  et un écart type de 5,23.

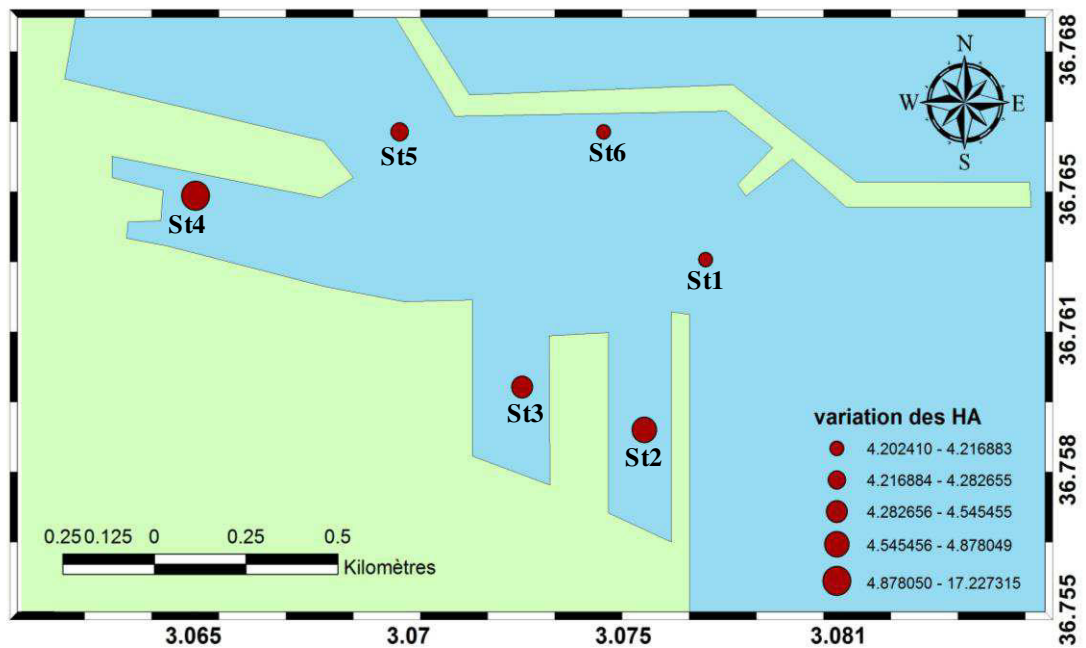


Figure IV.12 : variation des concentrations en HA.

#### 4.2. Variation des hydrocarbure polyaromatique (HPA)

Les teneurs en HPA varient entre 0,4 µg/ et 3,44 µg/l avec une moyenne de 1,69 µg/l et un écart type de 1,28.

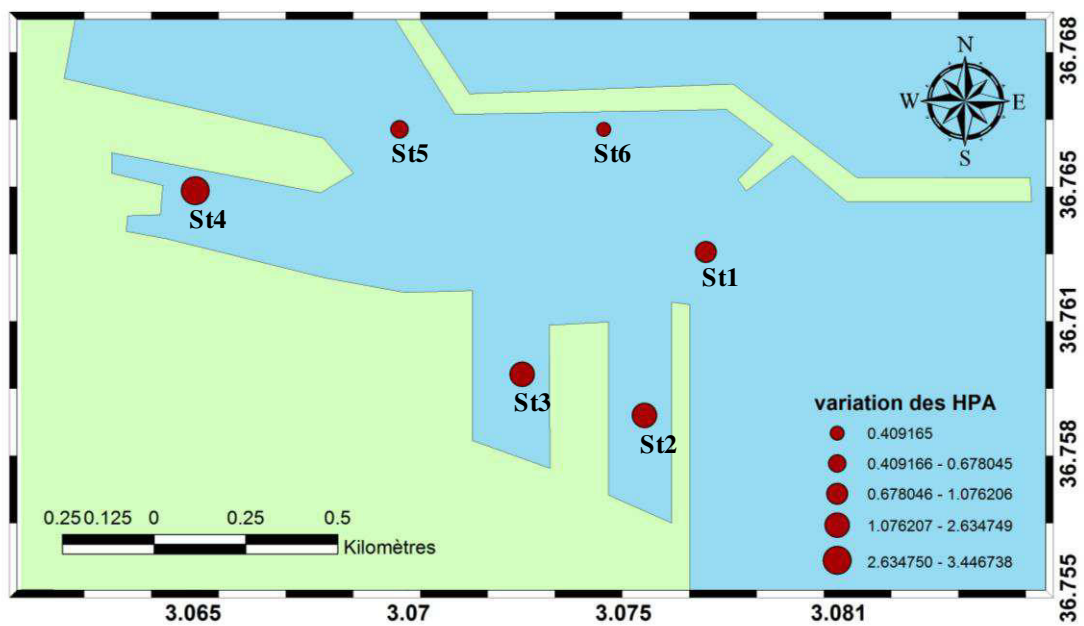


Figure IV.13 : variation des concentrations en HPA.

Les résultats obtenus pour les hydrocarbures offrent une image de la qualité de l'eau de mer. L'hétérogénéité de la distribution des HPA dans l'eau de surface de cette région a permis d'identifier des zones particulièrement contaminées par ces polluants organiques.

La valeur minimale est observée au niveau de la station 06 (jetée de Mustapha) qui semble loin des rejets, tandis que les fortes concentrations localisées respectivement aux stations 04 à côté du môle de Bologhine avec 3,44 µg/l suivi par la station 02 avec 2,63 µg/l et la station 3 avec 1,94 µg/l.

La variabilité des concentrations en HPA dans l'eau de mer semble étroitement liée à l'hydrodynamisme de la région. Cependant, le déplacement des produits pétroliers en surface est plus dépendant des vents que des courants (**Lacaze, 1980**).

Ces fortes valeurs sont dues probablement aux activités pétrolières (les unités du bitume, unité de fuel et gasoil exploité par NAFTAL et un quai pétrolier).

Les valeurs obtenues sont faible comparées à celles obtenues par Bachouche (2,95µg/l) et Koroghli (2,87 et 1,81 µg/l).

Selon (**Lacaze, 1990**), (**Fattal, 2008**) les hydrocarbures biogènes sont très faiblement représentés dans le milieu marin, ceci veut dire que les fortes concentrations dans le port ont une origine anthropique.

Cependant, le nombre limité des stations et l'étude d'un seul bassin, on ne peut pas dire que le port d'Alger est exposé à une pollution pétrolière.

# *Conclusion*

---

# Conclusion

En terme quantitatif, le pétrole est un des polluants organiques les plus répandus dans les environnements côtiers du fait de la concentration importante des activités industrielles. Pour ceci de nombreuses études effectuées pour évaluer le degré de contamination des milieux marins.

L'objectif de notre étude est d'évaluer qualité des eaux superficielles du port d'Alger (en particulier le bassin Mustapha). Ce bassin est le siège de nombreux rejets de nature différente.

A cet effet plusieurs échantillons d'eau ont été analysé pour la détermination des concentrations des hydrocarbures d'une part et des différentes paramètres (paramètre physicochimiques, MES, MOP et sels nutritifs) d'autre part.

L'analyse par CPG permettre de préciser le niveau des concentrations des hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) dans les eaux du port.

L'ensemble des résultats qu'on a obtenus se résume ainsi :

Les mesures in situ peuvent influencer sur Les valeurs d'oxygène qui semblent moins pertinentes.

Des valeurs faibles du pH ont été observé dans le bassin Mustapha montre que le port est exposé à une acidification.

La concentration en sels nutritifs montre que le port est exposé à une pollution d'origine domestique qui induite à une richesse en sels nutritifs.

Les résultats des hydrocarbures montrent que les concentrations les plus élevées se localisent au niveau des darses proches des rejets importants (unité du bitume, quai pétrolier...).

En perspective, Il est souhaitable de compléter ce travail par une approche plus approfondie, à savoir:

- Faire la mesure de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler qui est la méthode la plus pertinente au lieu des mesures in situ.
- Analyser la chlorophylle avec les sels nutritifs pour avoir une idée sur l'influence de la pollution sur le développement phytoplanctonique et la production d'oxygène.
- Essayer de faire une analyse qualitatif des hydrocarbures pour avoir une idée sur les type d'hydrocarbure présent dans le milieu marin non seulement sa concentration.
- Faire un suivie pour surveiller l'évolution des polluants dans le port où dans d'autres zones.

# // Bibliographie

## Références bibliographiques

---

- ALBAKJAJI, M. (2001).** La pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures liée au trafic maritime. Thèse doctorat. Université de PARIS-EST. 298 p.
- ASIA, L. (2012).** Analyse des hydrocarbures dans des sédiments superficiels de zones côtières Méditerranéennes (Golf de Fos, Rade de Marseille et Massif des Calanques). Thèse Doctorat. Université d'Aix-Marseille en chimie Analytique. 175 p.
- AMINOT, A., CHAUSSEPIED, M. (1983).** Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Brest : Cnexo. 395 p.
- AMINOT, A., KEROUEL, R. (2004).** Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyse. Brest : Ifremer. 336 p
- BACHARI HOUMA, F. (2009).** Modélisation et cartographie de la pollution marine et de la bathymétrie à partir de l'imagerie satellitaire. Thèse Doctorat d'Etat, Université du Val de Marne. Paris XII. 232 p.
- BACHOUCHE, S. (2010).** Les ports d'Alger et de Bouharoun : Etude des paramètres, granulométriques, biologiques et de pollution dans les sédiments et l'eau en vue d'une opération de dragage. Thèse Magister, ENSSMAL. 127 p.
- BELKESSA, R. (2005).** Les ports algériens : ensablement, pollution et dragage des sédiments. Thèse de doctorat, Université de Constantine. 412 p
- BOCARD, C. (2006).** Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures- enjeux environnementaux et traitement des pollutions. Paris : Technip. 295 p.
- DALEMONT, E. (1998).** Le pétrole. France : Presse universitaire de France. 135 p.
- DIDANE, M. (2011).** Convention des nations unies sur le droit de la mer. Alger : Belkeise. 387 p.
- Doornaert, B., Pichard, A. (2003).** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique – FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). Rapport INERIS DRC-03-47026-ETSC.
- FAHAM, L. (2013).** Technique de traitement in situ des hydrocarbures aromatique polycycliques dans les eaux de surface. Grade maitre de l'environnement, UNIVERSITE DE SHERBROOKE. 70 p.
- FATTAL, P. (2008).** Pollution des cotes par les hydrocarbures. France : Presses universitaires de Rennes. 395 p.

## *Références bibliographiques*

---

- GAUJOUS, D. (1995).** La pollution des milieux aquatiques, aide-mémoire, technique et documentation. 2<sup>ème</sup> édition. Paris. 220 p.
- GHIGLIONE, J.F. (2012).** Biodiversité bactérienne en milieu pélagique. Influence des facteurs environnementaux et rôle dans le cycle du carbone. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, université Pierre et Marie Curie. 84 p.
- GUERMOUCHE, M.A. (2014).** Caractérisation moléculaire des bactéries impliquées dans la biodégradation des hydrocarbures. Thèse Doctorat, UNIVERSITE D'ORAN. 153 p.
- ITOPF. (1987).** La lutte contre la pollution par les hydrocarbures. Guide d'information technique. 12 p.
- ITOPF. (2012).** Devenir des déversements d'hydrocarbures en mer. Guide d'information technique. 12 p.
- ITOPF. (2013).** Effet de la pollution par les hydrocarbures sur l'environnement. Guide d'information technique. 12 p.
- KANAN, R. (2012).** Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse des polluants organiques d'intérêt pour l'environnement marin : Application aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUX1. 262 p.
- KOROGHLI, A. (2010).** Evaluation de la pollution des eaux de mer, des sédiments superficiels et profonds du port d'Alger. Thèse de Magister, USTHB. 108 p.
- KOUZAYHA, A. (2011).** Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux Libanaises. Thèse Doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUX1. 211 p.
- KANKOU, M. (2004).** Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – étude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de doctorat, Université de Limoges. France. 159 P.
- LACAZE, J C. (1980).** La pollution pétrolière en milieu marin. Paris : Masson. 117 p.
- LEFEVRE, G. (1978).** Chimie des hydrocarbures. Paris: Tchnip. 284 p
- MULLIN, J. B. ET RILEY, J. P. (1955).** The spectrophotometric determination of silicate-silicon natural waters with special reference to sea water. Anal. Chim. Acta, 12 : 162-170.
- MURPHY, J. ET RILEY, J. P. (1962).** A modified single method for determination of natural waters with special reference to sea water. Anal. Chim. Acta, 12: 162-170.
- NRC. (2003).** Oil in the sea III: Input, Fates and Effects. National Academy of Science, Washington. 265 p.

## *Références bibliographiques*

---

- O'SULLIVAN, A.G., JACQUES, T.G. (2003).** Système de référence d'impact - Les effets des hydrocarbures sur l'environnement marin: Impact des hydrocarbures sur la faune et la flore. Office des publications officielles des Communautés européennes, Luxembourg. 80 p.
- OMI. (2005).** Manuel sur la pollution par les hydrocarbures. Section IV. Lutte contre les hydrocarbures. 226 p.
- ONM. (2003).** Office National de la Météorologie. Relève météorologique 1993-2004.
- POINTARD, J. (2008).** Mis en point d'un protocole pour l'analyse des hydrocarbures totaux dans l'eau. Master 2 en science de l'univers, environnement, écologie, université Pierre et Marie Curie. 50 p.
- RAMADE, F. (2000).** Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Paris : Ediscience international. 428 p.
- RAMADE, F. (1992).** Précis d'écotoxicologie. Paris : Masson. 304 p.
- RECORD. (2007).** Etat de connaissance sur le devenir des polluants organiques dans les sols lors de la biodégradation naturelle et après biotraitement : identification des composés «métabolites » et des cinétiques. Rapport n°05-0513/1A. 148 p.
- RODIER, J. (2009).** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 9<sup>ème</sup> édition. Paris : Dunod. 1526 P.
- RODIER, J. (2005).** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 8<sup>ème</sup> édition. Paris : Dunod. 1384 P.
- ROLLIN, C et al. (2005).** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Rapport d'étude Ineris N°66244-DESP-R02. 108 p.
- ROLLIN, C et al. (2005).** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Rapport d'étude Ineris N°66244-DESP-R1. 99 p.
- ROUIDI, S. (2014).** Evaluation de la contamination par les hydrocarbures des sédiments superficiels (fluviaux et marins) de la région de Skikda (Nord-Est algérien). Analyse statistiques. Thèse Doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA. 129 p.
- SAKER, H. (2007).** Analyse et dosage des hydrocarbures présents dans les eaux de mer littoral de Skikda. Thèse Magister, Université du 20 - Août 1955 - SKIKDA. 92 p.

## *Références bibliographiques*

---

- SELLALI, B. (1996).** Pollution par les hydrocarbures pétroliers en Méditerranée Sud-Occidentale : contamination de l'eau et du sédiment superficiels des régions littorales centre et ouest de l'Algérie. Thèse Magister, ISMAL. 118 p.
- SOLTANI, M. (2004).** distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram- hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse Doctorat, UNIVERSIT E PARIS 6. 284 p.
- SOUDAN, F. (1968).** Incidence de la pollution sur la vie marine. Science et pêche. Bull. Inst. Pêche marit, 169, 1-10.
- TALEB, R. (1970).** Facteurs de répartition verticale du phytoplancton au large d'Alger. Thèse doctorat, USTHB. 194 p.
- REBZANI-ZAHAF, C. (1990).** Les peuplements macro benthiques du port d'Alger, Evolution spatiotemporelle, Impact de la pollution. Thèse de Magistère, ISN/USTHB, Alger. 199 P.
- REBZANI-ZAHAF, C et al. (1997).** Cycle annuel du peuplement macro benthique du port d'Alger. OCEANOLOGICA ACTA-VOL. 20-N° 2. 461-477 P.

## // Annexes

### Annexe 1

Le TRIS est une solution tampon préparée à base d'eau de mer artificielle à une salinité de 35g/kg décrit par Dickson (1994).

**Tableau 3 :** Composition de la solution tampon pH (TRIS) dans l'eau de mer artificielle de salinité 35 selon Dickson 1994 :

Constituant	moles	Masse (g)
NaCl	0,38762	22,6446 (98 %)
KCl	0,01058	0,7884 (99,5 %)
MgCl <sub>2</sub>	0,05474	5,2118 (98 %)
HCl	0,04000	-
2-amino-2-Hydroxymethyl-1, 3-propanediol	0,08000	9,6837 (99 à100 %)

Le pH du TRIS est calculé par la formule proposée par Dickson (1994) :

$$\begin{aligned}
 \text{pH}(s) = & \frac{11997 + 3,7669 * S + 0,00178 * S^2}{T} - 381,3088 - 0,011634 * S \\
 & + 67,63163 \ln T - 0,121538 * T - \log(1 - 0,00106 * S)
 \end{aligned}$$

## Annexes

---

### Annexe 2

**Tableau 1 :** Localisation des stations des prélèvements :

stations	Date	Heure	Latitude	Longitude	Etat de la mer
St 01	07/06/2015	13 :30	36°45'46,07"	3°4'33,58"	Calme
St 02	07/06/20015	13 :59	36°45'33,90"	3°4'28,89"	Calme
St 03	09/06/2015	11 :38	36°45'36,48"	3°4'15,23"	Calme
St 04	09/06/2015	11 :58	36°45'49,20"	3°3'51,23"	Calme
St 05	09/06/2015	12 :03	36°45'54,51"	3°4'4,96"	Calme
St 06	07/06/2015	13 :45	36°45'56,62"	3°4'27,92"	Calme

### Annexe 3

#### Dosage des nitrites + nitrates

##### 1. Réactifs

##### 1.1. Solution tampon

###### Produits chimiques exigés

Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	50 g.
Solution d'ammonium $\text{NH}_4\text{OH}$ (25 %).....	$\pm 1$ ml.
Hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$ .....	5 g.
Eau distillée $\text{H}_2\text{O}$ .....	1000 ml.
Bridj 35 (30 %).....	3 ml.

###### Préparation

Dissoudre le chlorure d'ammonium dans 800 ml d'eau distillée. Ajuster le pH à 8,2 avec la solution d'ammonium. Ajouter l'hydroxyde de sodium et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée, ajouter le Bridj 35 et mélanger.

###### Note

La solution est stable pendant 1 semaine. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

##### 1.2. Réactif colorant

###### Produits chimiques exigés

Acide o-phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 %).....	150 ml.
Sulfanilamide $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ .....	10 g.
$\alpha$ -Naphtyléthylène diamine dihydrochloride $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_2$ .....	0,5 g.
Eau distillée $\text{H}_2\text{O}$ .....	850 ml.

###### Préparation

Diluer l'acide o-phosphorique dans  $\pm 700$  ml d'eau distillée. Ajouter la sulfanilamide et le  $\alpha$ -Naphtyléthylène diamine dihydrochloride et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

**Note :** La solution est stable pendant 2 semaines. Conserver dans une bouteille à couleur sombre.

### 1.3. Liquide de rinçage

Eau fraîchement distillée H<sub>2</sub>O (régénérée chaque semaine).

## 2. Préparation des solutions étalons

### 2.1. Solution mère de 100 ppm N (\*)

#### Produits chimiques exigés

Nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub>.....0,6068 g.

Eau distillée H<sub>2</sub>O.....1000 ml.

#### Préparation

Dissoudre le nitrate de sodium dans ± 800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

**Note :** La solution est stable pendant 4 semaines. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

### 2.2. Solution fille de 10 ppm N

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm N dans 100 ml d'eau distillée.

#### Note :

Préparer la solution fille à 10 ppm chaque semaine et les standards chaque jour.

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en µmoles/l de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> puis en µmoles/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## 3. Préparation de la colonne réductrice

### 3.1. Solution d'acide chlorhydrique (4N)

#### Produits chimiques exigés

Acide chlorhydrique HCl (32 %)......400 ml.

Eau distillée H<sub>2</sub>O.....600 ml.

**Préparation** Diluer l'acide chlorhydrique dans 600 ml d'eau distillée.

### 3.2. Solution de sulfate de cuivre

Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) .....20 g

Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ .....1000 ml

#### Préparation

Dissoudre le sulfate de cuivre dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

### 3-3- Cadmium

#### Produits chimiques exigés

Granules de cadmium taille 0,3-1,0 mm (tamisé).....2,5 g.

#### Procédure de remplissage

1. Les granules de cadmium sont mélangées avec  $\pm 30$  ml de la solution d'acide chlorhydrique (4N).

- 1- Agiter pendant 1 minute.
- 2- Ajouter environ 50 ml de solution de sulfate de cuivre et agiter pendant 5 minutes.
- 3- Laver la saleté entre les granules avec l'eau distillée.
- 4- Sécher les granules de cadmium.
- 5- Ajouter, à l'aide d'un entonnoir, les granules dans une colonne sèche, en secouant de temps en temps pour empaqueter la colonne des deux côtés.
- 6- Remplir jusqu'à  $\pm 5$  mm du sommet.
- 7- Placer un petit morceau de tube en polyéthylène, dans la colonne pour éviter que les granules ne sortent de la colonne.
- 8- Remplir la colonne, à l'aide d'une seringue contenant la solution tampon (réactif 1 -1 préparé précédemment).
- 9- Placer la colonne dans le système.

#### Note

Eviter que l'air rentre dans la colonne. Les granules de cadmium activés peuvent être stockés sec, dans une bouteille bien fermée.

### Dosage des orthophosphates

#### 1. Réactifs

##### 1.1. Solution de molybdate d'ammonium

###### Produits chimiques exigés

Tartrate de potassium et d'antimoine $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$ .....	230 mg.
Acide sulfurique $H_2SO_4$ (97 %).....	69,4 ml.
Molybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ .....	6g.
Eau distillée $H_2O$ .....	1000 ml.
FFD6.....	2 ml.

**Préparation** Dissoudre le tartrate de potassium et d'antimoine dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajouter soigneusement l'acide sulfurique en mélangeant constamment. Ajouter le molybdate d'ammonium et dissoudre. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter le FFD6 et mélanger.

**Note** Ne pas employer de cuillères en métal pour le molybdate d'ammonium. La sensibilité peut être augmentée de 50 % en employant 35 ml d'acide sulfurique concentré au lieu de 69,4 ml. Avec 35 ml l'interférence des silicates est 10 % pour 300 ppb Si et 10 % pour 10 ppb P. Le pH final doit être inférieur à 1. La solution est stable pendant 5 jours. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

##### 1.2. Solution d'acide ascorbique

###### Produits chimiques exigés

Acide ascorbique $C_6H_8O_6$ .....	6g.
Acétone $C_3H_6O$ .....	60 ml.
Eau distillée $H_2O$ .....	1000 ml.
FFD6.....	2 ml.

**Préparation :**

Dissoudre l'acide ascorbique dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajouter l'acétone. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée puis ajouter le FFD6 et mélanger.

**Note** La solution est stable pendant 5 jours. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

### 1.3. Liquide de rinçage

Eau fraîchement distillée H<sub>2</sub>O (régénérée chaque semaine).

## 2. Préparation des solutions étalons

### 2.1. Solution mère de 100 ppm P (\*)

#### Produits chimiques exigés

Dihydrogène o-phosphate de potassium KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.....0,4394 g.

Eau distillée H<sub>2</sub>O.....1000 ml.

**Préparation** Dissoudre le dihydrogène o-phosphate de potassium dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

**Note** La solution est stable pendant 4 semaines. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

### 2.2. Solution fille de 10 ppm P

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm P dans 100 ml d'eau distillée.

**Note** Préparer la solution fille à 10 ppm P chaque semaine et les standards chaque jour.

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu$ moles/l de PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## Dosage des silicates

### 1. Réactifs

#### 1.1. Solution d'acide sulfurique

#### Produits chimiques exigés

Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97 %)......10 ml.

Eau distillée H<sub>2</sub>O.....1000 ml.

FFD6.....2 ml.

**Préparation** Diluer l'acide sulfurique dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter le FFD6 et mélanger.

**Note** La solution est stable pendant 1 semaine. Conserver à 4°C quand la solution n'est pas utilisée.

### 1.2. Solution de molybdate d'ammonium

#### Produits chimiques exigés

Molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....20g.

Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ .....1000 ml.

FFD6.....2 ml.

**Préparation** Dissoudre le molybdate d'ammonium dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter le FFD6 et mélanger.

**Note** Conserver dans une bouteille de polyéthylène. La solution est stable pendant 1 jour. Ne pas utiliser de cuillères en métal pour le molybdate d'ammonium.

### 1.3. Solution d'acide oxalique

#### Produits chimiques exigés

Acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....44g.

Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ .....1000 ml.

**Préparation** Dissoudre l'acide oxalique dans  $\pm$  800 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée et mélanger.

**Note** Conserver dans une bouteille de polyéthylène. La solution est stable pendant 1 mois. Conserver à 4° C quand la solution n'est pas utilisée.

### 1.4. Solution d'acide ascorbique

Acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .....40g

Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$  .....1000 ml

**Préparation** Dissoudre l'acide ascorbique dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

**Note** La solution est stable pendant une semaine. Conserver à 4 °C quand la solution n'est pas utilisée

### 1.5. Liquide de rinçage

Eau fraîchement distillée H<sub>2</sub>O.

**Note** Changer l'eau quotidiennement. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

## 2. Préparation des solutions étalons

### 2.1. Solution mère de 100 ppm Si (\*)

#### Produits chimiques exigés

Métasilicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O.....1,0119 g

Eau distillée H<sub>2</sub>O.....1000 ml

**Préparation** Dissoudre le métasilicate de sodium dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

**Note** La solution est stable pendant 1 mois. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

### 2.2. Solution fille de 10 ppm Si

Diluer 10 ml de la solution mère à 100 ppm Si dans 100 ml d'eau distillée.

**Note** Préparer la solution fille à 10 ppm Si chaque semaine et les standards chaque jour. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu\text{moles/l}$  de SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>

## Dosage de l'ammonium

### 1. Réactif

#### 1.1. Solution tampon

#### Produit chimique exigés

Tartrate de potassium et de sodium C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa.4H<sub>2</sub>O.....33 g

Citrate de sodium $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ .....	24 g
Acide sulfurique $H_2SO_4(1N)$ .....	x ml
Eau distillée $H_2O$ .....	1000 ml
Brij 35 (30%) .....	2 ml

**Préparation** Dissoudre le Tartrate de potassium et de sodium dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée . Ajouter le Citrate de sodium et dissoudre. Ajuster le pH à 5 avec la solution d'acide sulfurique. Ajuster à 1 litre avec l'eau distillée puis ajouter le Brij 35 et mélanger

**Note** la solution est stable pendant 1 semaine .conserver à  $4^\circ C$  quand la solution n'est pas utiliser

### 1.2 Solution de phénol

#### Produit chimie exigés

Phénol $C_6H_5OH$ .....	83 g
Hydroxyde de sodium $NaOH$ .....	40 g
Eau distillée $H_2O$ .....	1000 ml

**Préparation** Dissoudre le phénol dans  $\pm 50$  ml d'eau distillée. Ajouter l'hydroxyde de sodium. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger.

**Note** La solution est stable pendant 1 semaine

### 1.3. Solution d'hypochlorite de sodium

#### Produit chimie exigés

Solution d'hypochlorite de sodium $NaClO$ (13% de chlore actif) .....	200 ml
Eau distillée $H_2O$ .....	800 ml

**Préparation** Diluer la solution d'hypochlorite de sodium dans  $\pm 700$  ml 'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

#### 1.4. Solution de nitroprussiate de sodium

##### Produit chimique exigés

Nitroprussiate de sodium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .....0.5 g  
Eau distillée ..... 1000 ml

**Préparation** Dissoudre le nitroprussiate de sodium  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

**Note** Conserver dans une bouteille à couleur sombre

La solution est stable pendant 1 semaine

Conserver à 4 °C quand la solution n'est pas utilisée

#### 1.5. Liquide de rinçage

Eau fraîchement distillée

#### 1.6. Solution d'acide sulfurique (5 N)

##### Produits chimiques exigés

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97%) .....139 ml  
Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$ .....861 ml

**Préparation** Diluer soigneusement l'acide sulfurique dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

## 2. Préparation des solutions étalons

### 2.1. Solution mère de 100 ppm N (\*)

##### Produits chimiques exigés

Chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....0.3819 g  
Eau distillée  $\text{H}_2\text{O}$  .....1000 ml

**Préparation** Dissoudre le chlorure d'ammonium dans  $\pm 800$  ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée et mélanger

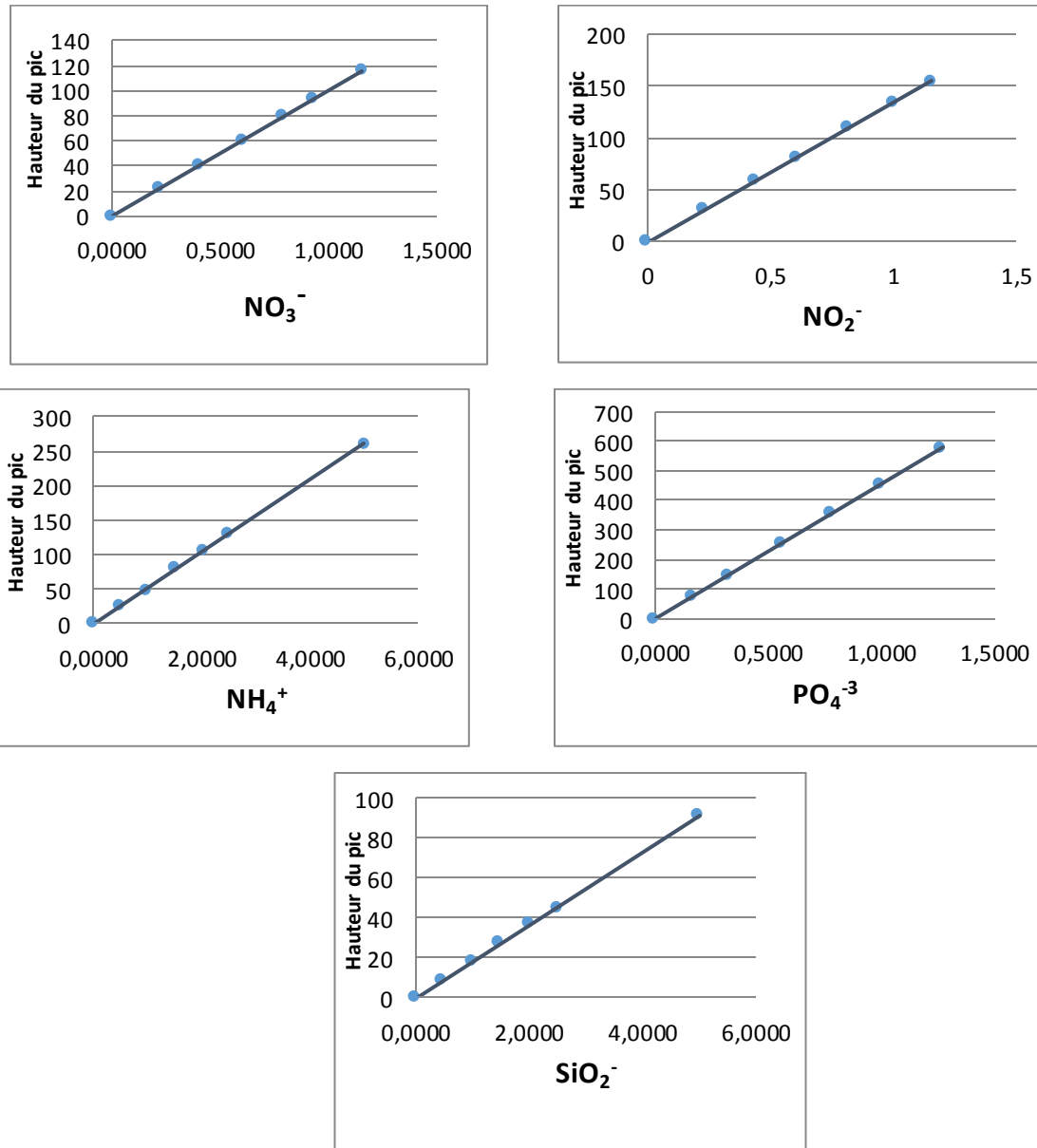
**Note** La solution est stable pendant 1 mois. Conserver à 4 °C quand la solution n'est pas utilisée

## 2.2. Solution fille de 10 ppm N

Diluer 10 ml de la solution mere à 100 ppm N dans 100 ml d'eau distillée

**Note** Préparer la solution fille à 10 ppm si chaque semaine et les standards chaque jours

(\*) : Les concentrations des solutions étalons sont transformées en  $\mu\text{mol/l}$  de  $\text{NH}_4^+$



**Figure 1** : courbes d'étalonnages pour les sels nutritifs.

### Annexe 4

**Tableau 1** : les produits utilisés pour l'analyse des hydrocarbures.

produits	Marque	Etape d'utilisation
n-Hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	Fluka	-Extraction -Fractionnement
Dichlorométhane (C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	CARLO ERBA	-Extraction -Fractionnement
Acétone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	BIOCHEM	-Rinçage de la verrerie
Gel de silice SiO <sub>2</sub>	Fluka	-Fractionnement des hydrocarbures en chromatographie sur colonne ouverte
Alumine ou oxyde d'alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	BIOCHEM	-Fractionnement des hydrocarbures en chromatographie sur colonne ouverte
Sulfate de sodium anhydre (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	IGMA-ALORICH	-pouvoir déshydratant (utilisé dans toutes les étapes pour l'eau et le sédiment marins).