

وزارة التعليم العالي و البحث العلم

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole National Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER
OPTION : ENVIRONNEMENT**

Thème :

*Les paramètres physico-chimiques et la pollution
dans l'eau et le sédiment dans le port de Sidi Fredj*

Réalisé par :

- **Yakhlef Abde rraouf**
- **Zaoui sarra**

Soutenu le 04 Juillet 2013 devant le jury :

Mr HEMDANE Y	maitre de conférences A (ENSSMAL).	Président
Mme AMROUCHE L	maitre assistante (ENSSMAL).	Examinatrice
Mme BENCHIKOU L	maitre assistante (ENSSMAL).	Examinatrice
Mr DRICHE M	maitre de conférences B (ENSSMAL).	Encadreur

Session juillet 2013

Remerciements

Au terme de ce travail, nous remercions ELLAH le tout puissant pour nous avoir donné la santé, le courage et la volonté, pour réaliser ce modeste travail.

*Nous remercions Monsieur **HEMDANE Y** maître de conférences A (ENSSMAL) qui nous a fait l'honneur d'accepter la présence de ce jury.*

*Nous remercions Monsieur **DRICHE M**, maître de conférences B (ENSSMAL) pour avoir acceptée d'encadrer ce travail, pour sa confiance, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Madame **BENTCHIKOU.L**, maître assistante(ENSSMAL), Madame **AMROUCHE.L**, maître assistante (ENSSMAL) pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous exprimons aussi nos profondes reconnaissances au personnel de la bibliothèque de l'ENSSMAL et de laboratoire de recherche de Sidi Fredj Madame **EDDALIA**, Madame **OUNAD** Monsieur **BOUDJELLAL**, Monsieur **MEKKI**, merci à Mr **YOUCEF** pour sa précieuse aide.*

Enfin nos vifs remerciements, à toutes les personnes qui nous ont aidé du près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'étude.

Merci à toutes et à tous

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Mes frères et sœurs

et à ma grande famille

A tous mes amis

Liste des figures

Figure (I.1) : Cycle simplifié des éléments nutritifs .Apports nutritifs en excès.....	20
Figure (II.1) : Représentation de la zone d'étude.....	22
Figure (II.2) : Répartition des bassins dans le port de Sidi Fredj.....	24
Figure (II.3) : Photo représente la passe d'entrée (bassin 5).....	25
Figure (II.4) : Photo représente le petit canal.....	25
Figure (III.1) : Situation des stations de prélèvement dans le port Sidi Fredj (Google earth 2013)	28
Figure (III.2) : Oxymètre mètre de terrain de type (WTW Oxi 197 i/set).....	29
Figure (III.3): pH mètre de terrain de marque (WTW pH 315).....	29
Figure (III.4) : Conductimètre de terrain de type (Cond 197i, WTW).....	30
Figure(III.5) : Flacons en verre fumée pour la DBO ₅	31
Figure (III.6) : La bouteille pour le prélèvement des hydrocarbures.	31
Figure (III.7) : La benne de Van Veen(Amaraoui.I et Iaiche.N, 2012).....	32
Figure (III.8) : Lyophilisateur.....	33
Figure (III.9) : Dessiccateur.....	35
Figure (III.10) : Système de filtration.....	35
Figure (III.11) : Flacons pour la DBO ₅ dans une armoire thermorégulatrice.....	37
Figure (III.12) : Bloc chauffant pour la DCO.....	39
Figure (III.13) : titrage par la solution de sulfate de fer et d'ammonium.	39
Figure (III.14) : L'ampoule de décantation.....	40
Figure (III.15) : Evaporateur rotatif.....	41
Figure (III.16) : Colonne de purification.....	41
Figure (III.17) : Spectrofluorimètre UV.....	43
Figure (III.18) : Droite d'etalonnage pour les hydrocarbures.....	44
Figure (III.19) : Minéralisation des métaux lourds (godes sur la plaque chauffante)..	46
Figure (III.20) : Spectrophotomètre à absorption atomique.....	48
Figure (IV.1) : carte de répartition de la température en fonction des stations.....	49
Figure (IV.2) : Variation de la température en fonction des stations.....	50
Figure (IV.3) : Carte de la répartition de la salinité en fonction des stations.....	51
Figure (IV.4) : variation de la salinité en fonction des stations.....	51
Figure (IV.5) : carte de répartition de la conductivité en fonction des stations.....	52
Figure (IV.6) : Variation de la conductivité en fonction des stations.....	52

Figure (IV.7) : Variation de la conductivité en fonction des stations.....	53
Figure (IV.8) : Carte de répartition de pH en fonction des stations.....	54
Figure (IV.9) : Variation de pH en fonction des stations.....	54
Figure (IV.10) : Carte de répartition de l'oxygène dissous en fonction des stations..	55
Figure (IV.11) : Variation de l'oxygène dissous en fonction des stations.....	55
Figure(IV.12) : Carte de répartition de la MES (mg/l) en fonction des stations.....	57
Figure (IV.13) : Variation de la MES(mg/l) en fonction des stations.....	57
Figure (IV.14) : Carte de répartition de la MOP en fonction des stations.....	58
Figure (IV.15) : Variation de la MOP en fonction des stations.....	59
Figure (IV.16) : Carte de répartition de la MO en fonction des stations.....	60
Figure (IV.17) : Variation de la MO en fonction des stations.....	60
Figure (IV.18) : Carte de répartition de la DCO en fonction des stations.....	61
Figure (IV.19) : Variation de la DCO en fonction des stations.....	62
Figure (IV.20) : Carte de répartition de la DBO ₅ en fonction des stations.....	63
Figure (IV.21) : Variation de la DBO ₅ en fonction des stations.....	63
Figure (IV.22) : Carte de répartition des HPA dans l'eau en fonction des stations...	64
Figure (IV.23) : Carte de répartition des HPA dans le sédiment en fonction des stations.....	65
Figure (IV.24) : Carte de répartition de l'ammonium en fonction des stations.....	66
Figure (IV.25) : Variation de l'ammonium en fonction des stations.....	67
Figure (IV.26) : Carte de répartition de nitrite NO ₂ ⁻ en fonction des stations.....	68
Figure (IV.27) : Variation des nitrites NO ₂ ⁻ en fonction des stations.....	68
Figure (IV.28) : Carte de répartition des orthophosphates en fonction des stations..	69
Figure (IV.29) : Variation des orthophosphates en fonction des stations.....	69
Figure (IV.30) : Carte de répartition de silice en fonction des stations.....	70
Figure (IV.31) : Variation de la silice en fonction des stations.....	71
Figure (V.2) : la courbe d'étalonnage d'ammonium.....	Annexe IV
Figure (V.2) : la courbe d'étalonnage des nitrites.....	Annexe IV
Figure (V.3) : la courbe d'étalonnage des orthophosphates.....	Annexe IV
Figure (V.4) : la courbe d'étalonnage des silicates.....	Annexe IV

Liste des abréviations

As : Arsenic

C : Carbone.

°C : Degré Celsius.

C₁₈H₁₂ : chrysene.

Cd : cadmium.

Co : Cobalt.

COI : Commission Océanographique Intergouvernementale.

Cr : Chrome.

Cu : Cuivre.

cm³ : centimètre cube.

DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

ENSSMAL : Ecole National des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral.

ETM : Eléments en Traces Métalliques.

Fe : Fer.

G : gramme.

GESAMP : Groupe des Experts Scientifiques et Aspect de Protection de l'environnement
Marin.

H : Hydrogène.

Hg : mercure.

HNO₃ : l'eau régale.

HPA : Hydrocarbure Poly Aromatique.

ISO: International Standard Organization.

l : litre.

L.E.M : Laboratoire d'Etude Maritime.

m : mètre.

ml : millilitre.

mm : millimètre.

MES : Matière En Suspension.

MO : Matière Organique.

Mo : Molybdène.

Mn : Manganèse.

Na₂SO₄ : sodium anhydre.

NH₃ : Ammoniac.

NH₄⁺ : Ammonium.

Ni : Nickel.

NO₃⁻ : Nitrate.

NO₂⁻ : Nitrite.

OD : L'oxygène dissous.

Pb : Plomb.

pH : potential Hydrogène.

PO₄⁻³, H₂PO₄, HPO₄⁻ : Orthophosphate.

P.N.U.E : Programme des Nations Unies pour l'Environnement

PSU : Pratical Salinity Unit.

T: Temperature.

Ti : Titane.

mS : meliSiemens.

S : salinité.

Sb : antimoine.

Se : Sélénium.

Si : Silicium.

μmol : micromole.

UV : Ultra Violet.

V : Vanadium.

Zn : Zinc.

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Généralités

I.1) Les paramètres physico-chimiques.....	3
I.1.1) La température	3
I.1.2) L'oxygène dissous.....	3
I.1.3) La salinité	3
I.1.4) Le potentiel d'hydrogène.....	4
I.1.5) La turbidité.....	5
I.1.6) La conductivité.....	5
I.1.7) La matière en suspension.....	5
I.1.8) La Matière organique.....	6
I.1.9) La demande chimique en oxygène.....	6
I.1.10) La demande biochimique en oxygène.....	6
I.2) La définition de la pollution.....	7
I.3) Les différents types de pollution.....	7
I.3.1) Classement selon la source.....	7
I.3.1.1) La pollution urbaine.....	7
I.3.1.2) Pollution industrielle.....	7
I.3.1.3) Pollution agricole.....	8
I.3.2) Classification selon la nature.....	8
I.3.2.1) Pollution physique.....	8
I.3.2.2) Pollution biologique.....	8
I.3.2.3) Pollution chimique.....	9
I.3.2.3.1) La pollution par les hydrocarbures.....	9
I.3.2.3.2) La pollution par les métaux lourds.....	12
I.3.2.3.3) La pollution par les sels nutritifs.....	15

Chapitre II : La zone d'étude

II.1) Présentation de la zone d'étude.....	22
II.2) Description du port.....	23
II.3) Source de pollution dans le port.....	26
II.4) Données météorologiques de la zone côtière de sidi-Fredj.....	26
II.4.1) Précipitation et température.....	26

A) Une période hivernale.....	26
B) Une période estivale.....	26
II.4.2) Les vents.....	27
II.4.3) Les houles.....	27
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1) Choix et localisation des stations.....	28
III.2) Les travaux en mer.....	28
III.2.1) La mesure in situ des paramètres physico chimiques.....	29
III.2.1.1) L oxygène dissous	29
III.2.1.2) La température.....	29
III.2.1.3) Le potentiel d'Hydrogène.....	29
III.2.1.4) La salinité et la conductivité.....	30
III.2.2) Les prélèvements des échantillons.....	30
III.2.2.1) Le prélèvement de l'eau.....	30
III.2.2.2) Le prélèvement des sédiments.....	32
III.3) Les travaux de laboratoire.....	32
III.3.1) Traitement des sédiments avant l'analyse des hydrocarbures et métaux lourds.	32
III.3.1.1) Lyophilisation.....	33
III.3.1.2) Broyage.....	33
III.3.1.3) Homogénéisation.....	33
III.3.2) l'analyse des paramètres physico-chimiques.....	33
III.3.2.1) La matière en suspension.....	33
III.3.2.2) La matière organique.....	35
III.3.2.2.1) La matière organique dans l'eau.....	35
III.3.2.2.2) La matière organique dans le sédiment.....	36
III.3.2.3) Détermination de la demande biochimique en oxygène.....	36
III.3.2.4) Détermination de la demande chimique en oxygène.....	37
III.3.3) L'analyse des hydrocarbures.....	39
III.3.3.1) Le traitement des hydrocarbures dans l'eau.....	40
III.3.3.2) Le traitement des hydrocarbures dans les sédiments.....	42
III.3.3.3) Analyse des hydrocarbures poly aromatique.....	42
III.3.4) L'analyse des métaux lourds.....	45
III.3.5) Dosage des sels nutritifs.....	46

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1) Les paramètres physico-chimiques.....	49
IV.1.1) La température	49
IV.1.2) La salinité.....	50
IV.1.3) La conductivité.....	52
IV.1.4) Le potentiel Hydrogène.....	53
IV.1.5) L'oxygène dissous.....	55
IV.2) Variation des paramètres mesurés au laboratoire.....	56
IV.2.1) La matière en suspension.....	56
IV.2.2) Matière organique particulaire.....	58
IV.2.3) La matière organique dans le sédiment.....	59
IV.2.4) Demande chimique en oxygène.....	61
IV.2.5) Demande biochimique en oxygène.....	62
IV.2.6) Les hydrocarbures poly aromatique.....	64
IV.2.6.1) Dans l'eau.....	64
IV.2.6.2) Dans le sédiment.....	65
IV.2.7) Les sels nutritifs.....	66
IV.2.7.1) Ammonium.....	66
IV.2.7.2) Nitrites	67
IV.2.7.3) Les orthophosphates	69
IV.2.7.4) les silicates.....	70

Conclusion

Bibliographie

Annexes

Liste des tableaux

Tableau I.1 : estimation des quantités d'hydrocarbures évaporées.....	11
Tableau I.2 Origines des métaux traces dans le milieu marin.....	13
Tableau II.1 : superficie et profondeur des bassins du port (Amrani et Ferhat, 1994)	23
Tableau III.1 : concentrations des standards d'étalonnage.....	44
Tableau IV.1 : les résultats des paramètres physico-chimiques.....	49

Annexe I

Tableau I.1 : Températures mensuelles moyennes des maxima et des minima enregistrés sur une période de 10 ans (1999- 2009) dans la station météorologique de Dar El-Beida

Tableau I.2 : Précipitations mensuelles enregistrées sur une période de 10 ans allant de 1999 à 2009 dans la station météorologique de Dar El-Beida.

Annexe III :

Tableau III.1 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006)



Introduction



Introduction

Le climat et la position géographique de L'Algérie favorisent le développement démographique et surtout sur la zone côtière (plus de 60% de la population se concentre près de littoral), ainsi que l'implantation des établissements et des activités humaines (industrie, agriculture, tourisme...). Ces derniers constituent une cause majeure de la pollution (physique, chimique et biologique) et de sérieux problèmes environnementaux.

Parmi les zones littorales affectées par ce problème on trouve la vile de Staouali, qui se caractérise par une intense activité touristique (au nord se trouve le complexe balnéaire de Moretti et ses plages, au sud on trouve la plage de Palm Beach et à 4km au sud se trouve le complexe touristique de Sidi Fredj avec son port de pêche et de plaisance).

Dans notre travail on a choisi le port de Sidi Fredj, qui est considéré comme le port de plaisance le plus important en Algérie, il se situe dans un complexe touristique qui abrite les équipements suivants : des hôtels; des résidences; lieux de loisir; restaurants et un village artisanal qui constituent la source principale de la pollution domestique. En plus le port représente un milieu de diversement des rejets des activités d'entretiens des bateaux.

L'objectif général de notre travail est l'estimation de l'état de la pollution dans l'eau de mer et le sédiment pour cette raison on a effectué une sortie le 19/05/2113 pour effectuer des prélèvements des échantillons destinés à l'analyse des différents indicateurs de pollution à savoir:

- Les paramètres physico-chimiques.
- Les hydrocarbures polyaromatiques.
- Les sels nutritifs.

Ces analyses ont été réalisées au niveau de laboratoire de l'ENSSMAL à Sidi Fredj. Pour atteindre cet objectif on a suivi la démarche suivante :

Chapitre I : consacré à la synthèse bibliographique qui concerne des généralités sur la pollution marine et les différents paramètres physico-chimiques.

Chapitre II : une représentation générale de la zone d'étude dans ces différents cadres géographiques et les changements climatiques suivi par les sources de pollution.

Chapitre III : dans ce chapitre on a traité les différents moyens et matériels utilisés en mer et au laboratoire, ainsi que les méthodes appliquées pour les différentes analyses.

Chapitre IV: dans le dernier chapitre on a discuté les différents résultats obtenus au niveau du port de sidi-Fredj.

En fin on termine avec une conclusion sur la présence ou pas d'une charge polluante au niveau des deux matrices sédiment et eaux.

Chapitre I
Généralités

I.1) Les paramètres physico-chimiques

I.1.1) La température

La température est un paramètre important pour la connaissance du milieu marin (Aminot ; 1983).

D'une façon générale, la température des eaux superficielles est influencée par des phénomènes climatiques et qui à son tour influence l'activité biologique dont dépend la production totale, et sur la répartition des espèces (Aminot ; 2004).

La température joue un rôle important dans la solubilité des gaz, dans la détermination du pH, et pour la connaissance de l'origine des eaux et des mélanges éventuels (Rodier ; 2005).

I.1.2) L'oxygène dissous

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important du milieu, qui gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques (Aminot, 1983).

La teneur en oxygène dissous est la résultante de 3 facteurs :

- Physiques : échange à l'interface air-océan ; diffusion moléculaire au sein de la masse d'eau.
- Chimiques : utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation ; utilisation dans les réactions d'oxydation chimique.
- Biologique : utilisation par les organismes aquatiques pour la respiration et pour la nitrification et sa production in situ par la photosynthèse.

I.1.3) La salinité

La salinité est un traceur conservatif indispensable en milieu marin (Aminot, 2004).

La salinité était définie pour la première fois par Sorensen (1902) comme :

«La salinité est la masse en grammes des substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer ; quand les ions bromures et iodures sont remplacés par leur équivalents de chlorure ; les carbonates convertis en oxydes et toute la matière organique oxydée.» (Aminot, 1983).

L'application de cette définition n'est pas envisagée que pour des intérêts purement théoriques (Copin-Montégut, 1996), et donc dans la pratique océanographique et pour les mesures de routine, la salinité a été décrite jusqu'en 1961 de la chlorinité (la méthode volumétrique), puis progressivement à partir de cette date de la mesure de la conductivité électrique (Copin- Montégut, 1996).

La mesure de la salinité est importante dans l'étude du milieu marin, elle sert à calculer la masse volumique, paramètre nécessaire à la connaissance de la circulation océanique, ainsi que l'identification des masses d'origine différente et de suivre leurs mélanges au large comme à la cote ou dans les estuaires (Aminot, 1983), (Aminot, 2004).

La salinité pratique de symbole S s'exprime en nombre sans dimension (Copin-Montégut, 1996).

I.1.4) Le potentiel d'hydrogène pH

pH est la grandeur utilisée pour caractériser le degré d'acidité ou de basicité d'un milieu (Gomella et Gerree, 1978), (Le Pimpec et *al*, 2002), il est défini comme le cologarithme décimale de l'activité de l'ion H^+ , soit :

$$pH = -\log a_H = -\log \gamma_H C_H$$

- a_H : activité de l'ion H^+ .
- γ_H : coefficient d'activité de l'ion H^+ .
- C_H : concentration de l'ion H^+ (mol/l).

Le pH de l'eau de mer est voisin de 8,2 (Aminot, 1983), il est principalement fixé par les carbonates comprend en solution le dioxyde de carbone CO_2 ; hydrogénocarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-} (Aminot, 2004).

Le pH est affecté par des processus naturels qui déplacent l'équilibre de système carbonique (comme la photosynthèse et la reminéralisations de la matière organique (Aminot, 2004).

La mesure de pH aura deux applications à considérer : le suivi de la qualité des eaux, qui peut être un indicateur de certaines pollutions directes ou indirectes d'une part et les études thermodynamiques dans les équilibres chimiques d'autre part. (Aminot, 2004).

I.1.5) La turbidité

Selon la définition donnée NF EN ISO 7072 en Mars 2000 « la turbidité est définie comme étant la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoute » (Kassar, 2011 in Pelletier, 2009).

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble, c'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de la matière en suspension fine comme les argiles, les limons les grains de silice (Rejsek, 2002).

La connaissance de ce paramètre a une double importance, elle détermine l'intensité lumineuse pénétrante sous la surface, et permet également une approche de la quantité de particule en suspension (Houma Bachari, 2009).

I.1.6) La conductivité

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques (Rodier, 1996). elle est basée sur la propriété de déplacement des charges électriques dans un système soit par des ions ou des électrons (Copin-Montégut, 1996).

La conductivité de l'eau est assurée par les ions y présent, dans l'eau de mer elle est très élevée en raison de la forte teneur en sels dissous (Aminot, 2004).

La conductivité s'exprime en siemens par mètre S/m (Copin-Montégut, 1996).

I.1.7) La matière en suspension

Selon Ivanoff 1972 la définition de la matière en suspension est :

« En plus des substances dissoutes, les eaux de mer contiennent des matières en suspension de toutes tailles et de toutes formes ; minérales ou organiques vivantes ou détritiques, de nature soit biogénique (bactéries phytoplancton, zooplancton, poisson.), soit terrigène (apports fluviaux, produits de l'érosion de cotes, débris déversés par l'homme) soit éolienne (particules transportées par les courants atmosphériques et tombants dans la mer) soit enfin météoriques. » (Aminot, 2004).

La connaissance de la qualité de MES est importante pour l'étude du milieu marin (Aminot, 1983).

La pollution par les MES se traduit par une baisse de la lumière donc un effet sur la production primaire des eaux (Ramade ; 2000).

La concentration des MES est très faible en milieu océanique surtout en profondeur (Aminot ; 1983).

I.1.8) La Matière organique

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

La MO est intimement lié aux activités biologiques soit comme résultat de la synthèse de la biomasse soit comme source d'énergie et de nutriments pour les microorganismes.

Dans la zone riche en matière organique sa présence fait courir au milieu un risque d'hypoxie voir anoxie, le risque étant plus grand quand cette matière organique est facilement dégradable par les bactéries (Aminot, 2004).

I.1.9) La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène, correspond à la quantité de dioxygène provenant de la réduction de la matière oxydable (Rejsek, 2002).

L'oxydation affecte la totalité des matières organiques biodégradables ou non à haute température (140 à 150) pendant 2 heures (Bontox ; 1993).

L'analyse de la DCO est perturbée par les halogénures lorsque leur concentration excède 3 g/l (la norme afnor) et donc elle n'est pas applicable en milieu marin (Gaujous ; 1995).

La DCO est exprimée en mg d'oxygène par litre d'eau (Bontox ; 1993).

I.1.10) La demande biochimique en oxygène

La demande biochimique en oxygène c'est la quantité d'oxygène consommée en un temps de 5 jours par les bactéries pour la dégradation de la matière organique. Elle s'exprime en mg d'O₂ par l (Rodier ; 2009).

Le paramètre DBO₅ est utilisé pour établir un classement qualitatif des eaux et définir l'altération du milieu par les matières organiques biodégradables (Rodier, 2009).

La DBO₅ est généralement mesurée au bout de 5 jours à une température d'incubation de 20°C (Gomella et Guerrée, 1978).

I.2) La définition de la pollution

La pollution résulte de l'introduction dans un milieu de substances conduisant à son altération. En ce qui concerne, les milieux aquatiques : nappes souterraines, cours d'eau, lacs, mers (Gaujous, 1995).

Selon (GESAMP) la pollution est définie comme « introduction par l'homme directement ou indirectement, de substance ou d'énergie dans le milieu marin y compris les estuaires occasionnant des effets néfastes, tels que nuisance envers les ressources biologiques, risque pour la santé de l'homme, entraves aux activités maritimes y compris la pêche et altération de la qualité de l'eau de mer de point de vue de son utilisation et dégradation des valeurs d'agrément ».

I.3) Les différents types de pollution

Il existe deux principaux critères (sources et nature) utilisés pour classer les polluants en milieu marin (Galaf et Ghannam, 2003).

I.3.1) Classement selon la source

Les types de pollution selon la source sont :

I.3.1.1) La pollution urbaine :

La pollution urbaine est directement liée aux excréments humains (Gomella et Guerré, 1978), elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration ou véhiculée directement en mer sans épuration (Kankou, 2004) cette pollution est caractérisée par, des germes fécaux, forte teneur en MO, des sels minéraux et des détergents (Lacaze, 1996 (a)).

I.3.1.2) Pollution industrielle

Proviens des usines, elle est caractérisée par une grande diversité suivant l'utilisation de l'eau (Gayon p, 1996) une bonne part sert de fluide de refroidissement, une autre sert à entraîner les déchets qu'il est nécessaire d'éliminer au cours de déroulement des processus en eaux (Gomella et Guerré, 1978).

Les déchets éliminés sont caractérisés par une grande diversité :

- Matière organique et graisses.
- Hydrocarbures.
- Métaux.
- Eau chaude.
- Matière radioactive.

I.3.1.3) Pollution agricole

L'agriculture est devenue une cause importante de la pollution des eaux suite à l'usage des produits phytosanitaires qui sont caractérisés par une forte teneur en sels minéraux (Gaujous, 1995). Cette augmentation peut provoquer l'eutrophisation des eaux marines (Gomella et Guerrée, 1978).

I.3.2) Classification selon la nature

Il existe trois types de pollution selon la nature :

I.3.2.1) Pollution physique

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur la nature physique de l'eau tels que la température, la présence d'une substance modifiant la turbidité du milieu, les immersions au large, les apports d'eaux douces ainsi que les rejets d'eau chaude des centrales électriques et les nappes pétrolières et les radiations ionisantes (Lacaze, 1996 (a)).

I.3.2.2) Pollution biologique

La pollution biologique se divise en :

A) pollution microbiologique :

Résulte de la présence dans l'eau de microorganismes (bactéries, virus) qui prévenant de diversément en mer d'eau usée d'origine domestique et agricole.

Cette pollution a des conséquences sur la qualité sanitaire des produits de la mer (Kankou, 2004) et sur la qualité des zones de baignade en mer (Tourisme) (Lacaze, 1996 (a)).

B) introduction des espèces :

L'invasion d'une mer, donnée par des espèces qui lui sont externe qu'il s'agisse de virus, d'invertébrés, d'algues, ou de poissons.

Présentant des effets vont de l'altération de la chaîne alimentaire allant jusqu'au remplacement des communautés (Lacaze, 1996 (a)).

I.3.2.3) Pollution chimique

Cette pollution est due à l'entrée d'un ou plusieurs éléments indésirables dans la composition chimique de l'eau marine (Kankou, 2004). Ces éléments peuvent être soit des composés minéraux (engrais, métaux toxiques...), organiques (hydrocarbures) ou des composés organochlorés (Ramade, 2000).

Deux paramètres peuvent évaluer la pollution (Kankou, 2004) :

Les paramètres globaux, ils résultent de la juxtaposition en même temps exemple pH, conductivité, demande chimique en oxygène (DCO).

Les paramètres spécifiques qui caractérisent un composé particulier ou plusieurs de propriétés chimiques semblables.

I.3.2.3.1) La pollution par les hydrocarbures

- **Définition**

Les hydrocarbures sont des composés de chaînes moléculaires constituées d'atomes de C et H. un atome de carbone peut être relié à 4 atomes de H ou à d'autres atomes de carbones par des liaisons simple ou doubles. Dans ce dernier cas les chaînes carbonées peuvent être linéaires, ramifiées ou cycliques (Fatal, 2008) les hydrocarbures peuvent constituer le squelette de base des molécules plus complexes telles que l'oxygène, l'azote, le soufre (Lefebvre, 1978).

- **Classification des hydrocarbures :**

On regroupe les hydrocarbures en différentes classes parmi lesquelles on distingue :

- Aliphatique :

Les Aliphatique se divisent en deux classes :

- a- Les alcanes (paraffine).
- b- Les cyclo-alcanes (naphtène ou cyclo-paraffines).

- Aromatique.
- Les Asphaltènes.
- Les résines.

- **Propriétés physiques des hydrocarbures :**

Les propriétés physiques des hydrocarbures sont :

La densité :

Détermine la flottabilité des hydrocarbures, les paraffiniques, au poids moléculaire faible ont tendance à rester en surface, alors que les naphthènes ou asphaltène plus lourds, peuvent couler (Fattal, 2008).

La viscosité :

La viscosité d'un fluide est due aux forces de frottement des molécules les unes contre les autres et elle dépend du pourcentage d'hydrocarbures légers (Fattal, 2008).

Le point éclair :

Est la plus basse température à laquelle les fractions d'hydrocarbures s'enflamment lorsqu'elles sont soumises à une étincelle (Fattal, 2008).

Le point d'ébullition :

Chaque fraction d'hydrocarbure a une température d'évaporation. Les fractions légères s'évaporent à des températures relativement basses, inférieures à 20 °C. A contrario, il faut des températures de plus de 100°C pour évaporer les hydrocarbures lourds (Fattal, 2008).

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 important (Fattal, 2008).

Le point d'écoulement

Le point d'écoulement est la plus basse température à laquelle le pétrole continue de couler, la majorité des hydrocarbures a un point d'écoulement inférieur à 0°C. En dessous de ce seuil de température, l'hydrocarbure se fige (Fattal, 2008).

- **Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel**

Évaporation :

Le passage d'un hydrocarbure fluide à sa forme gazeuse est plus ou moins long. Il dépend des conditions climatiques (vent qui favorise l'évaporation, température), l'épaisseur de la nappe qui ralentit l'évaporation et du type de pétrole (Fattal, 2008), (Lacaze, 1980).

La fraction légère des hydrocarbures s'évapore plus rapidement qu'un hydrocarbure lourd tableau (I.1).

Tableau (I.1) : estimation des quantités d'hydrocarbures évaporées.

Pétrole et produits raffinés	Taux d'évaporation
Produit légère	75% et plus
Pétrole bruts	20 à 50%
Produits lourds	Moins de 10%

La dissolution

Est un processus de dissociation des molécules du pétrole dans l'eau de mer et il est généralement réduit (Fattal, 2008).

Plus le poids moléculaire d'un hydrocarbure est faible, plus cet hydrocarbure est soluble dans l'eau (Lacaze, 1980).

L'émulsion

Ce facteur est très important dans les processus conduisant à la disparition du pétrole de la surface de la mer (Lacaze, 1980) il existe deux types d'émulsions qui peuvent se produire :

La première émulsion (huile dans l'eau) concerne les pétroles légers et moyens (Fattal, 2008).

L'émulsion inverse (eau dans l'huile) qui est favorisée par le brassage intense des microgouttelettes d'eau à la nappe d'hydrocarbure (Fattal, 2008).

La floculation :

La floculation résulte de l'agrégation des fines, contenues dans l'eau de mer sur les microgouttelettes de pétrole (Fattal, 2008).

La sédimentation au fond :

La sédimentation de la surface vers le fond se réalise lorsque la densité de l'hydrocarbure dépasse celle de l'eau.

La photo-oxydation :

Le processus d'oxydation du pétrole exposé à la lumière est complexe. L'oxydation intéresse principalement les films minces d'hydrocarbures frais ou les couches superficielles d'une nappe épaisse (Fattal, 2008).

La biodégradation :

La biodégradation des hydrocarbures se fait dans des milieux aérobies et anaérobies grâce à des micro-organismes (bactéries et/ou des champignons) qui puisent dans le pétrole leur alimentation (Fattal, 2008).

Les facteurs qui participent à la biodégradation sont :

La température, les éléments nutritifs et la teneur en oxygène est souvent critique dans les zones confinées (Lacaze, 1980).

I.3.2.3.2) La pollution par les métaux lourds**• Définition des métaux lourds**

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g.cm^3 . (Stellio CASAS, 2005 ; Gérard MIQUEL, 2001).

- **Classification des métaux lourds :**

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents "en traces" (G.MIQUEL, 2001).

Dans l'environnement marin les métaux se présentent sous forme d'ions, de composés et de molécules complexes variées.

Certains sont essentiels à la vie marine à dose faible, indispensable au bon fonctionnement des organismes aquatiques, à leurs nombreuses réactions enzymatiques et métaboliques. (LACAZE, 1996) C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). (Stellio CASAS, 2005).

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau et al., 2001 in Stellio CASAS, 2005).

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation " éléments en traces métalliques " -ETM- ou par extension " éléments traces " (G.MIQUEL, 2001).

- **Origine des métaux dans l'environnement marin :**

Les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement. Ils sont soit d'origines naturelles ou anthropiques.

Tableau 2. Origines des métaux traces dans le milieu marin (MENNAD Moussa, 2008).

Origine naturelle	Origine anthropiques
-Les activités sismiques et volcaniques.	-La combustion de la matière organique végétale et fossile.
-Les sources hydrothermales sous marines.	-Activités portuaires, entretien et réparation navale.
-La dégradation de la matière organique.	
-Transport par voie atmosphérique.	

-L'érosion et le lessivage des sols par les eaux des pluies et les fleuves.	-Déversements provenant de diverses industries (peintures). -De l'emploi de divers produits de l'agriculture (herbicides, pesticides).
---	---

- **Présentation des principaux ETM étudiés**

Mercure :

➤ Propriétés physico-chimiques :

Le mercure est un métal dont la dynamique dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales : physique, Chimique et biologique (Stellio CASAS, 2005).

C'est le seul métal liquide à température ambiante. Il se divise par l'agitation en fines gouttelettes. C'est aussi le seul métal dont la température d'ébullition soit inférieure à 650°C (357°C).

Le mercure se présente en deux familles distinctes (G, MIQUEL, 2001) :

- 1) Le mercure métallique ou inorganique.
- 2) le mercure organique.

Cadmium :

➤ Propriétés physico-chimiques :

Le cadmium a une grande résistance à la corrosion. Son point de fusion est bas. Il a une bonne conductivité de l'électricité. Ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures (Borchardt, 1985 in Stellio CASAS, 2005).

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique) (Gonzalez et al., 1999. Chiffolleau et al. 2001 in Stellio CASAS, 2005).

Plomb :

➤ Propriétés physico-chimiques :

Le plomb est un métal de numéro atomique 82. il se présente principalement comme un mélange de trois isotopes Pb^{206} , Pb^{207} et Pb^{208} qui sont respectivement les résultats de la désintégration des séries de l'uranium, de l'actinium et du thorium (D.Cossa, 1993).

Le plomb existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire (D.Cossa, 1993, Stellio CASAS, 2005).

Chrome :

➤ Propriétés physico-chimiques :

Le chrome est un métal blanc brillant, dur et cassant. Ses principales propriétés physiques sont :

Numéro atomique : 24.

Masse atomique : 51,996.

Point de fusion : 1857 C°.

Point d'ébullition : 2672 C°.

Densité (20 C°) : 7,2.

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou HNO₃ concentrés ou dilués.

Le chrome peut se rencontrer dans l'environnement aquatique sous deux états d'oxydation stables, Cr III et Cr V. (Chiffolleau, 1994).

Le zinc :

➤ Propriétés physico-chimiques :

Le zinc est un élément métallique de numéro atomique 30 et de masse atomique 65,4 g/mol dont les propriétés chimiques sont comparables à celles des métaux de transition par sa capacité à former des complexes avec l'ammoniac, les amines, les ions d'halogènes et les cyanures. (Alzieu, 1999).

I.3.2.3.3) La pollution par les sels nutritifs• **Définition des nutriments :**

Les nutritifs sont des éléments chimiques indispensables à la synthèse autotrophe de matière organique. Le terme est souvent réservé aux éléments dont la concentration constitue parfois un facteur limitant (ce qui exclut le carbone inorganique toujours en excès dans la couche de surface dans l'océan) (Lacaze 1996 (b)). Ces éléments limitent l'activité photosynthétique des organismes photosynthétiques d'où leur appellation « *éléments bio-limitant* » (Copin-Montégut, 1996).

Ils sont naturellement présents dans l'eau de mer comme sels nutritifs inorganiques et sont absorbés et convertis en biomasse phytoplanctonique (Lacaze, 1996 (b)) (Gaujous, 1995).

Les 3 plus importants entre eux sont les composés azotés, les composés phosphorés qui représentent respectivement que 6 % et 1 % de la biomasse, et les silicates troisième élément nutritif gouvernant le fonctionnement de la chaîne alimentaire des milieux marins. (nécessaire à un groupe essentiel d'algues les diatomées) (Lacaze, 1996 (b)), (Aminot et Keroul, 2004).

Ce sont donc des traceurs chimiques non conservatifs et leur variation est gouvernée par les facteurs physiques, chimiques et biologiques (Jacques et Tréguer, 1986).

- **Origine des sels nutritifs :**

Les sels nutritifs dissous présents dans l'océan ont plusieurs sources. Principalement, on distingue les sources internes et les sources externes.

- **Source externe :**

Regroupe tous les apports continentaux qui sont transportés à la mer, soit par la voie éolienne ou par voie fluviale. Ces derniers peuvent contenir des substances toxiques pour le milieu marin (Bouahdid, 1987).

- **Source interne :**

Elle représente l'origine la plus importante, elle est assurée par des flux verticaux. La régénération est assurée à partir de la matière organique issue de la photosynthèse effectuée par les organismes autotrophes dans la couche euphotique.

C'est la régénération des sels nutritifs à partir de la matière organique produite par le plancton dans les eaux de surface. Cette origine, à elle seule, représente environ 97% (KODEX .2006). On parle des apports différenciés représentés par la matière algale qui est susceptible de développer dans les milieux à partir des éléments nutritifs présents dans les rejets (Lacaze, 1996 (b)).

- **Les différentes formes des sels nutritifs**

- **Azote :**

L'azote est le seul élément nutritif présent à divers degrés d'oxydation utilisables par les espèces vivantes (Aminot et Keroul, 2004). Est présenté sous forme d'ion nitrate NO_3^- , nitrite NO_2^- et ammonium NH_4^+ , à ces formes minérales, s'ajoute des composés organiques tels que l'urée ou les acides aminés (Copin- Montégut, 1996).

- 1) **Azote ammoniacal :**

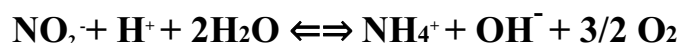
L'azote ammoniacal représente la forme réduite de l'azote, il est représenté par deux espèces : l'ammonium (NH_4^+) et la forme non dissociée appelée l'ammoniac (NH_3). (Gaujous, 1995).

Ces deux formes se trouvent dans l'eau dans des proportions relatives qui dépendent du pH, de la température et de la salinité (Aminot, 1983). Selon Gaujous 1996, le domaine de la prédominance de l'une de ces deux espèces traduit un équilibre acido-basique d'où :

- $pH < 9,2$ on trouve l'ammonium (NH_4^+).
- $pH > 9,2$ on a l'ammoniac (NH_3).

Selon Ballay, l'ammoniac est la forme la plus toxique pour les organismes marins d'où son effet est très différent dans un milieu froid et acide et dans un milieu plus chaud et plus alcalin (Lacaze, 1996 (b)).

La source interne de l'ammonium est la décomposition de l'azote organique par un mécanisme bactérien appelé *ammonification* et de la réduction des nitrites en ammonium se fait aussi par un mécanisme bactérien en milieu anaérobique selon la réaction suivante : (Kodex, 2006)



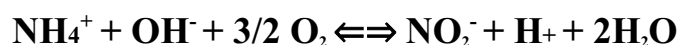
L'azote ammoniacal provient aussi des excréments animaux et de la décomposition bactérienne des composés organiques azote (Gaujous, 1996).

Dans un milieu naturel non pollué les concentrations sont généralement inférieures à $1 \mu\text{mol/l}$, et qui peuvent atteindre plusieurs dizaines voire centaines de micromoles par litre dans le cas de pollution urbaine ce qui traduit son rôle de traceur de pollution (Aminot et al, 1983).

➤ Azote nitreux (NO_2^-) :

Dans le cycle de l'azote, les ions nitrites sont des intermédiaires entre l'azote ammoniacal et les ions nitrites, les concentrations retrouvées dans les eaux naturelles, douces, saumâtre, marines vont de zéro à quelques ($\mu\text{mol/l}$) (Aminot et al, 1983).

Les nitrites résultent de l'oxydation de l'ammonium. La réaction est exothermique. Cette oxydation est opérée par des bactéries (*Le Nitrosomonas*) et s'appelle la **nitrosation**.



Les nitrites résultent aussi de la réduction des nitrates dans les milieux anoxiques ou pauvres en oxygène dissous. Cette réduction est opérée par des bactéries anaérobiques, selon la réaction suivante : (Koeze, 2006).



L'ion nitrite est pour les organismes marins comme pour l'homme, la plus toxique des formes minérales de l'azote, il intervient dans de nombreux phénomènes de toxicité mais du fait qu'il est très réactif et rapidement oxydé dans le milieu naturel, on le rencontre très rarement dans le milieu et dans la plupart des cas en dehors de situation de pollution extrême (Lacaze, 1996 (b)).

➤ L'azote nitrique (NO_3^-)

L'ion nitrate est la forme de l'azote thermodynamiquement la plus stable et la plus répandue dans l'océan. Ils représentent environ 65 % du stock de l'azote dans l'océan (Aminot, 1983) ses concentrations varient de 0 à $45 \mu\text{mol/l}$.

Les nitrates résultent de l'oxydation des nitrites uniquement. Cette réaction d'oxydation est exothermique opérée par des bactéries (*Le Nitrobacter*), et on parle de **nitration**.

La teneur en ions nitrates est très faible dans la couche superficielle, et qui atteint son maximum dans les eaux intermédiaires qui peuvent atteindre $40 \mu\text{mol/l}$.

2) Les phosphates

Le phosphore existe sous forme organique et inorganique, dissous et particulaire. Les Orthophosphates présentent la forme la plus abondante HPO_4^- (90%), PO_4^{3-} (10 %) et (1%) de H_2PO_4 (Aminot & Chaussepied, 1983). L'abondance relative de ces différentes formes ioniques est gouvernée essentiellement par le pH (Copin-Montégut, 1996).

A l'état d'équilibre, la teneur en orthophosphates elles se trouvent avec des teneurs assez faibles en surface (0 à $1 \mu\text{mol/l}$) à cause de leur consommation par le phytoplancton (bloom printanier) (Copin-Montégut, 1996), et ces teneurs augmentent avec la profondeur au dessous de la couche euphotique pour atteindre un maximum qui correspond au minimum de l'oxygène dissous.

3) Les silicates :

L'élément nutritif le silicium entre dans la composition des squelettes de certaines espèces phytoplanctoniques (diatomées Radiolaires) (Aminot et *al*, 1983).

A pH moyen de l'eau de mer (~8.2), les formes majoritaires dissoutes dans l'eau de mer étant à 95 % sous les formes d'acide orthosilicique, Si(OH)_4 4,5% Si(OH)_3 . (Aminot & Kérouel, 2004).

La distribution verticale de l'acide silicique diffère de celle du phosphore ou de l'azote. Les concentrations augmentent lentement avec la profondeur pour atteindre leur max au fond.

Les silicates sont régénérés à différentes vitesses et par différents processus et, à présent, il y a toujours une incertitude sur les facteurs qui contrôlent le budget marin des silicates (Tréguer.P, 1986).

- **Cycle des sels nutritifs :**

Dans un écosystème naturel, les nutriments sont consommés sous forme minérale dissoute par les producteurs primaires, et intégrés dans la biomasse (assimilés).

Les nutriments organiques sont ensuite progressivement régénérés sous leur forme minérale originelle :

- Soit par le biais de leur ingestion puis de leur excrétion par les différents échelons des animaux de la chaîne alimentaire.
- Soit à la mort de la biomasse, par suite de la dégradation directe par les bactéries hétérotrophes (Aminot et Keroul, 2004).

Selon Dugdale & Goering (1967) :

La production nouvelle fait référence à la part de production primaire qui est alimentée par les apports de sels nutritifs extérieurs au système.

La production régénérée est la fraction qui, au contraire, est alimentée par le recyclage interne des éléments nutritifs (Kodex, 2006).

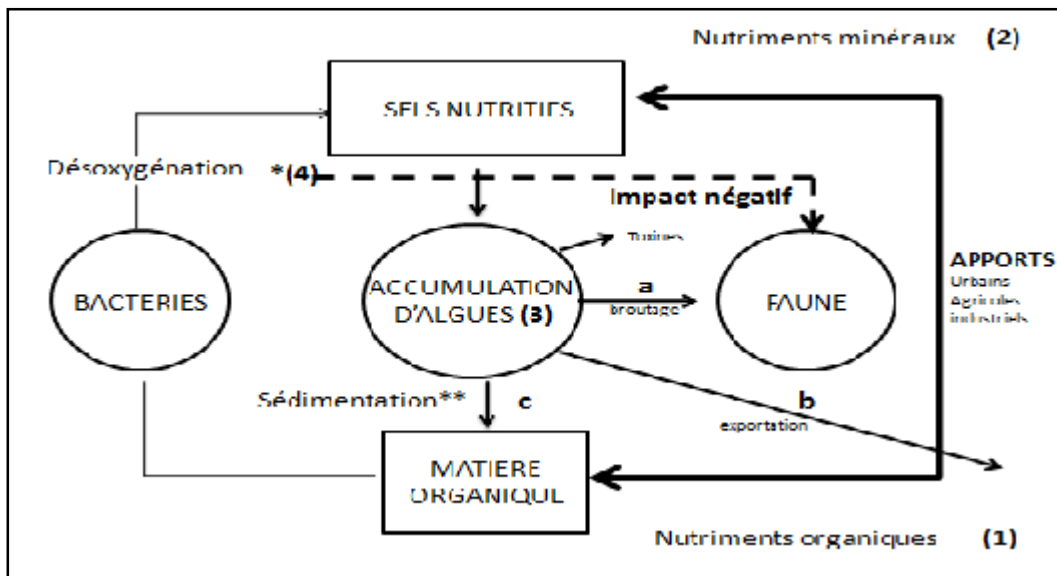
Le cycle des éléments nutritifs ne peut fonctionner correctement que dans des conditions d'équilibre écologique (Lacaze, 1996 (b)).

- **L'eutrophisation :**

En réalité, dans les conditions naturelles, les sels nutritifs ne sont pas des polluants, car ils n'ont aucun effet néfaste sur la vie aquatique. Ce n'est qu'en cas d'excès important que

certaines composés azotés particuliers (nitrite ammoniac) peuvent présenter une toxicité pour les formes supérieures de vie aquatique telles que les poissons. Toutefois ces cas sont rares et, en règle générale, c'est par une nuisance indirecte que se manifestent les éléments nutritifs.

Favorisant le développement de l'échelon primaire de la pyramide alimentaire, les algues, les éléments nutritifs en excès alimentent le milieu au point d'engendrer d'importantes poussées algales : c'est le phénomène d'eutrophisation (Lacaze(b), 1996).Figure(1).



Figure(I.1) : Cycle simplifié des éléments nutritifs .Apports nutritifs en excès

(1) Les nutriments organiques résiduels (polluants organiques primaires) sont minéralisés par les bactéries, avec consommation de l'oxygène (d'où une désoxygénation du milieu) et libération de sels nutritifs * favorisant la croissance des algues.

(2) Les nutriments minéraux résiduels favorisent la prolifération des algues dont certaines espèces peuvent émettre des toxines.

(3) La biomasse algale produite peut être :

a) Broutée par les herbivores.

b) Exportée si le milieu est ouvert (courants, brassage des eaux).

c) Sédimentée sur le fond. La matière organique algale constitue alors une pollution organique secondaire.

(4) En fin de compte on aboutit à une désoxygénation (hypoxie*voire anoxie* de milieu) avec une action sévère sur la faune, allant parfois même jusqu'à l'élimination de l'espèce (milieu azouïque). Dans tous les cas on observe une chute de la biodiversité.

*En cas d'anaérobiose production de molécules toxiques (CH_4 , NH_3 , SH_2) défavorable à la faune.

**Décomposition de la matière organique algale.

Chapitre II
La zone d'étude

II.1) Présentation de la zone d'étude

Sidi-Feredj, est une **presqu'île** située à 30 kilomètres de la capitale **Algérienne**. Elle fait partie de la commune de **Staoueli**. Positionnée à $2^{\circ} 50' 52''$ de longitude Est et $36^{\circ} 45' 05''$ de latitude Nord.

Dans les années 1970, la baie à l'est de la presqu'île a connu le développement d'un centre touristique attractif, dont plusieurs bâtiments ont été dessinés par l'architecte **Fernand Pouillon**. La presqu'île de Sidi-Fredj (anciennement Sidi-Ferruch) large d'environ 620 mètres, orientée vers le Nord Ouest, elle forme le cap Est de la baie de Bou Ismail et la limite Ouest de la baie d'EL Djamilia, forme deux baies très ouvertes, celle du nord-est et celle du sud-ouest, également remarquable par les grandes plages et les dunes qui les bordent. La baie du nord-est permet l'accès au port de plaisance Figure (II.1).



Figure(II.1) : Représentation de la zone d'étude (Goole earth 2013).

II.2) Description du port

Le port de Sidi Fredj est le port de plaisance le plus important en Algérie, couvre une superficie de 30 000 m² est protégé par des ouvrages contre les houles, et qui servent de délimitation il est composé de :

- ✓ Une jetée principale de 230 ml (mètre linéaire), se termine par un musoir.
- ✓ Une jetée secondaire de 215 ml ;
- ✓ Un quai et un appontement de 777 ml ;
- ✓ Une capacité de 400 plaisanciers.

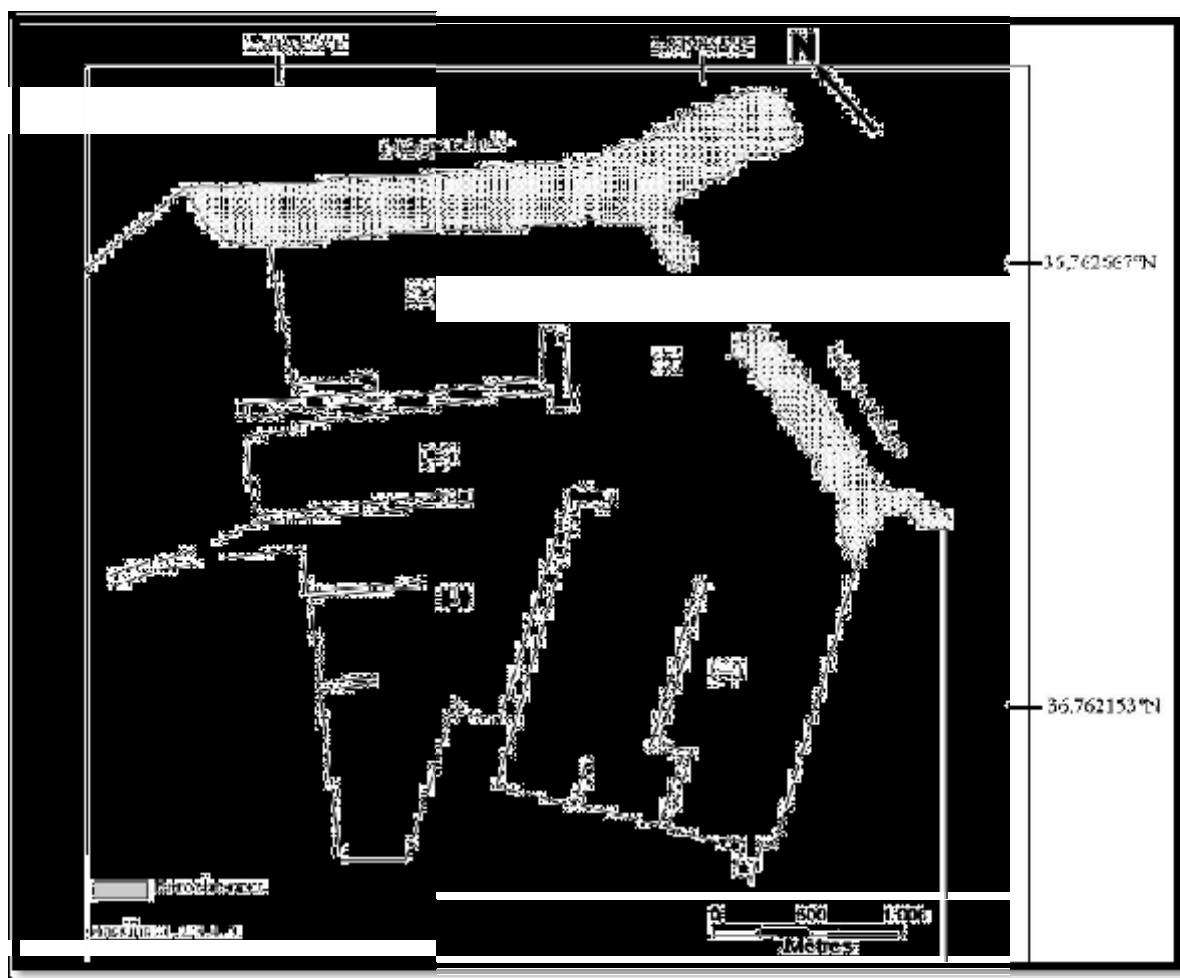
Le port est subdivisé en cinq (5) bassins aménagés pour permettre l'accostage des petits bateaux on embarcation Figure (II.2).

- ✓ Bassin (1) : C'est le bassin le plus éloigné de l'entrée du port, et c'est lui qui accueille le déversement d'eau usée par l'égout principal.
- ✓ Bassin (2) : délimité par l'épi de la tour mauresque et l'épi de la station d'essence
- ✓ Bassin (3) : C'est le bassin de l'hivernage, délimité par la grande jetée.
- ✓ Bassin (4) : délimité par l'appontement trois (3) à l'intérieur et la jetée sud à l'extérieur.
- ✓ Bassin (5) : situé à la sortie du port et communique avec le large.

Tableau II.1 : superficie et profondeur des bassins du port. (Amrani et Ferhat, 1994)

Bassin	Superficie (m ²)	Profondeur (m)
1	8000	0,4-2,2
2	3000	1,75
3	5000	3-4,8
4	10000	1,4-2,6
5	9400	0,5-5

Remarque : ce tableau des données anciennes est mis à titre indicatif en raison de l'absence des nouvelles données.



Figure(II.2) : répartition des bassins dans le port de Sidi Fredj (Goucem et Rebhi, 2011).

Le port de sidi fredj se communique avec le large en deux points :

- Du côté est, grâce à la passe d'entrée (bassin 5) Figure (II.3).
- Du côté ouest, par le petit canal (bassin 1) Figure (II.4).

Ces communications avec le large sont réduites et insuffisantes pour le renouvellement des eaux.



Figure (II.3) : représente la passe d'entrée (bassin 5).



Figure(II.4) : représente le petit canal

II.3) Source de pollution dans le port

Les sources de pollution dans le port sont :

- Les rejets des travaux d'entretien des embarcations (peinture, casiers, huiles, détergents ...).
- L'égout qui se jette dans le bassin 1 du port, il représente la source de la pollution la plus importante.
- Les rejets des hydrocarbures (pompe d'essence).
- Les rejets des macro-déchets.

II.4) Données météorologiques de la zone côtière de sidi-Fredj

II.4.1) Précipitation et température

La région de sidi-Fredj, comme l'ensemble de la côte algérienne, est caractérisée par un climat méditerranéen, tempéré : relativement froid et humide en hiver et chaud en été.

Les conditions climatiques dans cette région sont favorables tant pour la température que pour la pluviométrie.

D'après l'étude qui était réalisée par la station météorologique de Dar El-Beida pendant une durée de 10 ans (1999-2009) sur la zone de sidi Fredj on distingue :

A. Une période hivernale

Qui caractérise par une précipitation importante du mois décembre au mois de mai. La quantité moyenne varie entre 41,2 à 115,5 mm et la Température sont basées et s'échelonnent entre 5,3⁰ et 28,9⁰C (**Annexe I**).

B. Une période estivale

La période estivale est caractérisée par :

- Une précipitation qui est réduite de juin à octobre. La quantité moyenne varie entre 1,5 et 35,1mm.
- La température : sont très élevées, la saison est caractérisée par une chaleur intense, les températures varient entre 21,3⁰C et 36,1⁰ C (**annexe I**).

II.4.2) Les vents

Le vent est un paramètre très important pour le climat, il conditionne le mécanisme des vagues à la surface de l'eau, pouvant atteindre des forces considérables.

Les données relatives au vent recueillies par le laboratoire des études maritimes (**L.E.M, 1984 in BENBOUSSAD et CHETOUANI, 2011**) indiquent que :

- Les vents d'Ouest à Nord-Ouest sont dominés durant la période hivernale.
- Les vents de Nord-est sont fréquents durant la période estivale.

Les vitesses des vents les plus fréquents s'échelonnent entre 6 et 10 nœuds.

II.4.3) Les houles

Les statistiques des houles dans la région de sidi-Fredj, font apparaître deux régions :

- Les houles les plus fortes sont hivernales, de direction ouest dominante avec les plus grandes amplitudes entre 2 et 2,5 m. Les houles maximales peuvent atteindre 4m.
- La direction Est est importante durant la saison estivale avec des amplitudes plus faibles 0,5 à 1 m.

Les vents se répartissent de la même façon que les houles donc le sens et l'intensité des houles sont liés au régime des vents.

Chapitre III
Matériels et méthodes

III) Matériels et méthodes

III.1) Choix et localisation des stations

Les stations de prélèvement ont été sélectionnés d'une façon à avoir une variété de mesure et une estimation précise de l'état de la pollution dans chaque compartiment du port, pour cette raison nous avons choisis 6 stations à l'intérieure du port et une autre en dehors du port servant comme une référence Figure (III.1)



Figure(III.1) : Situation des stations de prélèvement dans le port Sidi Fredj (Google earth 2013)

III.2) Les travaux en mer :

Les prélèvements des échantillons ont été effectués le 19/05/2013 à bord d'une petite embarcation *EL Aoures*.

Les conditions climatiques ont été favorables, l'état de la mer était calme, la journée ensoleillée et le vent était néant.

Au niveau de chaque station nous avons effectué une mesure in situ des paramètres physicochimiques et des prélèvements des échantillons :

III.2.1) La mesure in situ des paramètres physico chimiques

Certains paramètres : température, pH, conductivité, oxygène dissous, sont très instables quelles que soient les précautions prises pour la conservation de l'échantillon et il est nécessaire de les mesurer *in situ*.

III.2.1.1) L oxygène dissous

Pour nos mesures nous avons utilisé la méthode électrochimique à l'aide d'un oxymètre de terrain de marque **WTW Oxi 197 i/SET**, La valeur s'affiche en mg/l avec une précision de ± 0.1 %. L'oxymètre donne aussi la valeur du pourcentage de saturation en oxygène dissous.

III.2.1.2) La température

Pour la température nous avons pris les résultats mesurées par l'oxymètre de terrain de marque **WTW Oxi 197 i/SET** Figure (III.2).

III.2.1.3) Le potentiel d'hydrogène

Nous avons mesuré le pH par la méthode électrochimique à l'aide d'un pH-mètre de terrain de marque **WTW pH 315** Figure(III.3). L'appareil doit être étalonné avec des solutions tampons à pH connu : à pH=4,01 pour le milieu acide ; pH=7,01 pour le milieu neutre et pH=10,01 pour le milieu alcalin.



Figure(III.2) : Oxymètre de terrain de type (WTW Oxi 197 i/set)



Figure(III.3) : pH mètre de terrain de marque (WTW pH 315)

III.2.1.4) La salinité et la conductivité

Ces deux paramètres ont été mesurés à l'aide d'un conductimètre de marque (type **Cond 197i, WTW**) Figure (III.4) les valeurs sont notée en (PSU) pour la salinité et en (mS/cm) pour la conductivité.



Figure (III.4) : Conductimètre de terrain de type (Cond 197i, WTW).

Remarque

Les sondes des appareils sont rincées avec l'eau distillée après chaque utilisation.

III.2.2) Les prélèvements des échantillons

III.2.2.1) Le prélèvement de l'eau :

Au niveau de chaque station nous avons effectué des prélèvements d'eau à la main :

Sous la surface de l'eau de mer à une profondeur de 20cm environ, nous avons rempli des flacons de prélèvement en polyéthylène, de 250 ml de volume.

Les flacons doivent être préalablement conditionnés pour minimiser les risques de contamination

- Rincées à l'eau du robinet.
- Rincées à l'eau acidulée (HCl à 5%)
- Rincées à l'eau bidistillée deux fois et fermeture hermétique et immédiate du flacon.

Ces flacons sont destinés à la mesure de la matière en suspension, la matière organique particulaire, la DCO et les sels nutritifs.

Les flacons ne doivent pas être complètement remplis (laisser un certain volume pour la congélation).

Pour le DBO_5 nous avons utilisé des flacons spéciaux en verre fumé Figure(III.5).



Figure(III.5) : flacons en verre fumée pour la DBO_5 .

Le prélèvement de l'eau pour l'analyse des hydrocarbures se fait à une profondeur de 1m environ, et à l'avant de bateau en évitant la couche superficielle contaminée par les hydrocarbures, ainsi que les carburants provenant du bateau, pour cette raison nous avons utilisé un dispositif spécifique.

Pour effectuer ce prélèvement nous avons utilisé des bouteilles en verre fumé de volume de 2,5 l préalablement conditionnées figure (III.6). La bouteille ne doit pas être complètement remplie, pour rajouter un volume de solvant (Hexane 50ml pour 2.5 l d'eau), a fin de faire la première extraction (séparation de la phase aqueuse et la phase organique), on couvre l'ouverture de la bouteille avec du papier aluminium pour éviter toute une contamination par le bouchon.



Figure (III.6) : la bouteille pour le prélèvement des hydrocarbures

Une fois qu'on a prélevé l'eau, on mentionne la station ainsi que l'indicateur qu'on va l'analyser à l'aide d'un feutre indélébile.

III.2.2.2) Le prélèvement des sédiments

Le prélèvement de sédiment superficiel est réalisé à l'aide d'une benne van veen de côté de 20 cm figure (III.7).



Figure(III.7) : la benne de Van Veen (Amaroui.I et Iaiche.N, 2012).

Une fois que la benne est remontée nous avons récupéré les échantillons pour l'analyse des :

- Les métaux lourds et la matière organique : nous avons prélevé les sédiments qui se trouvent dans la partie centrale de la benne avec une spatule en plastique qui est lavée après chaque utilisation (pour éviter toute contamination), et les mis dans des sachets de congélation sur lesquelles nous avons mentionné la station ainsi que l'indicateur à analyser.
- Les hydrocarbures : le sédiment est prélevé avec une spatule en inox dans des piluliers en verres et en intercalant une feuille de papier en aluminium entre le pilulier et le bouchon pour éviter toute contamination, ensuite étiquetés et immédiatement mis dans la glacière.

Les échantillons ont été transportés jusqu'au laboratoire à l'aide d'une glacière avec des blocs réfrigérants où ils ont été congelés à une température de -18°C (éviter toute contamination, dégradation bactérienne) et en attendant d'être traités.

III.3) Les travaux de laboratoire

III.3.1) Traitement des sédiments avant l'analyse des hydrocarbures et métaux lourds

Les échantillons ont subi un prétraitement avant les analyses :

III.3.1.1) Lyophilisation

Le principe de est la déshydratation des échantillons par sublimation qui s'effectue par la libération de l'eau de l'échantillon en passant de la phase solide à la phase vapeur sans passer par la phase liquide. Cette opération a été réalisée à l'aide d'un lyophilisateur modèle CHRIST-Beta 1-8 pendant 48 heures sous vide (10^{-1} mbar) et à très basse température (-50 C° à -60 C°) (Charlou et Joanny, 1983). Figure(III.8)



Figure(III.8) : lyophilisateur.

III.3.1.2) Broyage

Les échantillons de sédiments lyophilisés sont broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Cette dernière est récupérée dans des piluliers en verre et stockée dans un endroit sec (dessiccateur en présence de gel de silice).

III.3.1.3) Homogénéisation

Pour avoir une répartition uniforme et homogène des particules de sédiment et de prélever ainsi une quantité de sédiment représentative de l'échantillon. L'homogénéisation se fait par agitation manuelle.

III.3.2) l'analyse des paramètres physico-chimiques

III.3.2.1) La matière en suspension (MES)

➤ Principe de la méthode

Elle consiste à filtrer un volume d'eau sur un filtre (millipore) de $0,70\ \mu\text{m}$ de porosité pour déterminer le poids de la matière retenue par une pesée différentielle (Rodier, 2009), (Aminot, 1983).

➤ **Mode opératoire**

- Calciner les filtres (millipore) au four à moufle à une température de 450°C pendant 1h dans du papier aluminium ou creuset en porcelaine.
- Rincer les filtres à l'eau distillée en les plaçant sur le support de filtration, sans l'entonnoir sous un vide très léger.
- Placer les filtres dans leur boîte numérotée et les laisser sécher dans une étuve entre 50 et 70°C pendant au moins 2h avec le couvercle des boîtes entre-ouvert.
- Sortir les filtres de l'étuve, refermer les boîtes et les laisser revenir à température ambiante de la salle de pesée, dans un dessiccateur dans lequel ils resteront jusqu'au moment de la pesée Figure (III.9).
- Peser chaque filtre et le replacer aussitôt dans sa boîte à l'abri de la poussière. Poids **P1** (poids du filtre vide).
- Placer le filtre sur la base de filtration à l'aide d'une pince à bouts plats.
- Placer l'entonnoir de filtration et fixer bien le dispositif de filtration Figure (III.10).
- Homogénéiser la bouteille de prélèvement par quelques retournements.
- Filtrer un volume représentatif d'échantillon (volume mesuré à l'éprouvette).
- Couvrir le dispositif de filtration (entonnoir) et l'éprouvette (ex de papier aluminium) pendant la filtration.
- Après filtration, rincer minutieusement, l'éprouvette, la grille du filtre et l'entonnoir de filtration à l'eau bidistillée.
- Replacer le filtre dans sa boîte identifiée aux caractéristiques de l'échantillon (date, numéro...).
- Les filtres conservés dans un dessiccateur, à l'abri de la poussière, sont pesés une seconde fois dans les mêmes conditions que la première (même balance, idéalement même taux d'humidité.) poids **P2** (poids sec après filtration).



Figure (III.9) : dessiccateur



Figure (III .10) : Système de filtration

➤ **Calculs de la concentration en MES des échantillons :**

La concentration en MES est donnée par l'expression :

$$[\quad](\text{mg/l}) = \frac{(\quad - \quad)}{\quad}$$

- **P1** : Poids du filtre sec avant filtration (mg).
- **P2** : Poids du filtre sec après filtration (mg).
- **V** : volume de l'eau de mer filtré (l).

III.3.2.2) La matière organique

III.3.2.2.1) La matière organique dans l'eau

La méthode de mesure de matière organique consiste à calciner les filtres déjà utilisés pour la mesure de la concentration des matières en suspension. Les filtres sont alors pesés avec précision dans des creusets soit le poids (**P1**). Ensuite les creusets avec filtres sont passés au four à moufle à 450°C pendant 2 heures. Les creusets et filtres sont à nouveau pesés

$$(\quad / \quad) = \frac{\quad}{\quad}$$

(**P2**). La différence de ces deux poids obtenus P1 et P2 nous donne le poids de la matière organique brûlée.

III.3.2.2.2) La matière organique dans le sédiment

Pour la détermination des taux de matière organique dans les sédiments on utilise la méthode qui est basée sur le principe d'incinération après un séchage à froids par lyophilisation à T° -57°C et une pression de 10⁻¹ bar pendant 48 heures.

➤ Mode opératoire

- Lyophilisation de sédiment pendant 48 heures.
- Remplir les creusets par une quantité de sédiment. préalablement traité et numéroté.
- Laisser dans un dessiccateur.
- Peser les creusets contenant le sédiment sec à l'aide d'une balance analytique de précision : soit **P1** le poids initial.
- Incinérer des creusets dans un four à moufle à 600 °c pendant 2 heures.
- Laisser refroidir à nouveau au dessiccateur jusqu'au retour à température ambiante.
- Peser à nouveau et pesé le nouveau poids après incinération : soit **P2** le nouveau poids.

La matière organique s'exprime en pourcentage selon la relation suivante :

$$(\%) = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100$$

- **P1** : poids du sédiment avant calcination.
- **P2** : poids du sédiment après calcination.
- **MO(%)** : pourcentage ou taux de la matière organique.

III.3.2.3) Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO₅

➤ Principe de l'analyse

Elle consiste à mesurer la quantité d'oxygène consommée par les microorganismes au bout de 5 jours.

➤ **Mode d'opérateur**

- Introduire un volume de l'échantillon dans des bouteilles en verre fumé contenant un aimant d'agitation magnétique.
- Remplir le ruban en caoutchouc dans le goulot de la bouteille en pastilles de soude NaOH.
- mettre ensuite les bouteilles dans une armoire thermorégulatrice qui permet de garder la température constante à 22°C pendant 5 jours Figure(III.11).

La lecture de la concentration de l'oxygène se fait après 5 jours par un oxymètre de marque WTW Oxi 197 i/SET.



Figure(III.11) : flacons pour la DBO₅ dans une armoire thermorégulatrice

➤ **L'expression des résultats**

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/l)} = \text{OD}_i - \text{OD}_5$$

- **DBO₅ (mg/l)** : demande biochimique en oxygène dissous.
- **OD_i** : oxygène dissous in situ.
- **OD₅** : oxygène dissous après 5 jours.

III.3.2.4 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

➤ **Principe**

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition (150 °C) par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de

mercure (II) permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium (Rodier, 2009).

Réactifs (voir annexe I pour leurs préparations)

- Sulfate de mercure cristallisé HgSO_4 .
- Solution sulfurique de sulfate d'argent Ag_2SO_4
- Solution de dichromate de potassium 0,25 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 0,12 mol/L $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Solution de ferroïne.

➤ Mode d'opérateur :

- Dans un tube de réaction introduire 10 ml d'échantillon dilué (2 fois)
- Ajouter 5,00 ml de la solution de dichromate de potassium (0,040 mol/l).
- Ajouter, lentement et avec précaution, 15 ml de la solution d'acide sulfurique contenant le sulfate d'argent, en agitant soigneusement le tube.
- Mettre 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique sur le col rodé du tube pour le lubrifier et relier le réfrigérant au tube de réaction.
- Placer le tube dans le bloc chauffant et porter à ébullition ($150\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 2 heures Figure (III.12).
- Arrêter le chauffage.
- Retirer les tubes avec leurs réfrigérants. Les laisser refroidir, puis rincer avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.
- Transvaser le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 ml, rincer et diluer avec environ 75 ml d'eau.
- Ajouter 2 à 3 gouttes de ferroïne et titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium
- Titrer par la solution de sulfate de fer et d'ammonium jusqu'à obtenir le virage rouge violacé Figure(III.13)
- ESSAI À BLANC Procéder de la même manière en remplaçant l'échantillon par 10,0 ml d'eau déionisée.



Figure(III.12) : bloc chauffant solution



Figure(III.13) : titrage par la de sulfate de fer et d'ammonium

➤ Expression des résultats

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à :

$$\text{DCO(mg/l)} = \frac{8\,000(V_0 - V_1) T}{V}$$

- V_0 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire au dosage (ml).
- V_1 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire à l'essai à blanc (ml).
- T = Titre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/L).

III.3.3) L'analyse des hydrocarbures :

➤ Mode d'opérateur

Tout le matériel destiné à être en contact avec les échantillons doit être soigneusement lavées et conditionnés.

Le nettoyage du matériel est réalisé selon la procédure suivante :

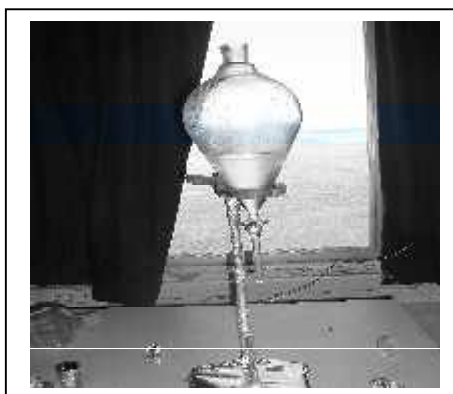
- Nettoyage aux détergents commerciaux.
- Rinçage à l'eau chaude.
- Rinçage à l'eau bidistillée.
- Séchage à l'étuve (70°C).
- Rinçage à l'acétone ou au méthanol.
- Rinçage à l'hexane.
- Séchage à l'étuve à 250°C pendant 24 heures.

- Couverture des matériels par l'aluminium.

III.3.3.1) Le traitement des hydrocarbures dans l'eau

a) Extraction :

- Verser dans une ampoule à décanter le volume total de l'échantillon.
- En ajoutant 50 ml de l'hexane (2eme Extraction),
- Agiter l'ampoule à décanter pendant une durée de 20 minutes environ. A la fin de chaque agitation, on laisse l'eau de mer se décanter pour un quart d'heure.
- Après décantation, la phase organique supérieure de l'ampoule est récupérée dans un erlenmeyer a col rodé ou l'on ajoute du sodium anhydre (Na_2SO_4) afin d'éliminer toute trace d'eau figure (III.14).



Figure(III.14) : l'ampoule de décantation.

b) Concentration

Cette opération est réalisée dans le but d'éliminer le solvant d'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C. L'échantillon est concentré jusqu'à un volume de 10 ml. Figure (III.15)

c) Purification et fractionnement

La purification est généralement réalisée par chromatographie liquide sur colonne ouverte de 10 mm de diamètre, elle consiste à éliminer les composés polaires ainsi que toutes impuretés.

- Préparer la colonne de purification (\varnothing 1 cm) comme suit : figure (III.16)

Placer dans la colonne :

- Un coton de laine de verre.
- 15ml de l'hexane, puis en le laisse couler (pour le conditionnement de la burette).
- Puis ajouter 10g de gel de silice et 5g d'alumine mélangé avec l'héxane.
- Ajouter Na_2SO_4 pour éliminer l humidité.
- Attention : la colonne doit toujours être sous solvant : arrêter les éluions quand le niveau du solvant arrive au niveau de la couche supérieure de l'alumine.
- Introduire l'extrait (l'échantillon) après leur agitation avec un agitateur mécanique.
- Ajouter 20 ml d'hexane et récupérer la fraction 1 dans un tube à essaie.
- Ajouter 20 ml de l'hexane et dichlorométhane (50/50 V/V) pour récupérer la fraction 2 dans un tube à essaie.
- Fermer le avec le téflon puis conserver au frais.



Figure(III.15) : Evaporateur rotatif.



Figure(III.16) : Colonne de purification.

III.3.3.2) Le traitement des hydrocarbures dans les sédiments

a) L extraction

- Introduire 5 grammes de sédiment lyophilisé dans une cartouche en cellulose.
- Ajouter 1 gramme de sulfate de sodium anhydre.
- Placer les cartouches dans un extracteur soxhlet.

- Ajouter le solvant d'extraction mélange d'hexane et de dichlorométhane (50/50 V/V) pendant 8 heures.

A chaque série d'analyse un blanc de procédure est réalisé.

b) Concentration :

Les échantillons seront concentrés jusqu'à 10 ml dans l'évaporateur rotatif (40°C) pour éliminer le solvant d'extraction.

c) Traitement au mercure :

Ajouter deux gouttes de mercure dans chaque extrait d'échantillon suivi de l'agitation du tube pendant 2 mn.

Répéter cette étape plusieurs fois jusqu'à la décoloration (y'a plus de noircissement) pour éliminer les composés soufrés.

d) Purification et fractionnement

Elle se fait comme pour les hydrocarbures dans l'eau (dans notre travail on s'intéresse à la fraction 2).

III.3.3.3) Analyse des hydrocarbures aromatique

La spectrofluorimétrie ultra violet UV, est une technique de mesure quantitative des hydrocarbures aromatiques appliquée par Levy (1977) et préconisée par la Commission Océanographique Intergouvernementale de l'UNESCO (1977) pour la surveillance de la pollution marine par les hydrocarbures en mer (Aminot, 1983).

Les teneurs mesurées ne représentent pas réellement les concentrations absolues d'hydrocarbures. Cependant, la réponse de fluorescence fournit un excellent indice de pollution pétrolière, du fait de très faibles teneurs des hydrocarbures aromatiques biogènes dans le milieu marin. La limite de détection est de l'ordre de 0,1µg/l pour l'eau de mer (Aminot, 1983)

➤ Principe

La spectrofluorimétrie UV mesure l'émission de fluorescence des molécules soumises à un rayonnement d'excitation UV. Elle s'applique aux molécules qui possèdent des liaisons

doubles conjuguées, par conséquent aux hydrocarbures aromatiques figure (III.17). (Aminot, 1983).



Figure (III.17) : Spectrofluorimètre UV HTACHI modèle « 650-105 ».

Selon COI, 1 méthode est fondée sur les analogies que présentent les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des substances organiques non polaires extraites de l'eau de mer et ceux des substances entrant dans la composition de la plupart des pétroles bruts et ses dérivés. Ces dernières se caractérisent par une excitation maximale au voisinage de 310 nm et une crête large vers 360 nm dans le spectre d'émission

Les experts de la COI préconisent l'utilisation du chrysène comme étalon de référence.

- **Préparation des solutions standards**

La solution mère d'une concentration de 100mg/L est obtenue par la solubilisation dans une fiole de 10ml, 1 mg de chrysène ($C_{18}H_{12}$) complété jusqu'à 10ml d'hexane.

Les solutions standards sont obtenues par dilution à partir de la solution mère. Les Concentrations des différents standards sont reprises dans le tableau suivant (tableau) :

Tableau III.1 : concentrations des standards d'étalonnage.

Les standards	S1	S2	S3	S4	S5
La concentration $\mu\text{mol / l}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1

La droite d'étalonnage obtenue est la suivante : Figure (III.18)

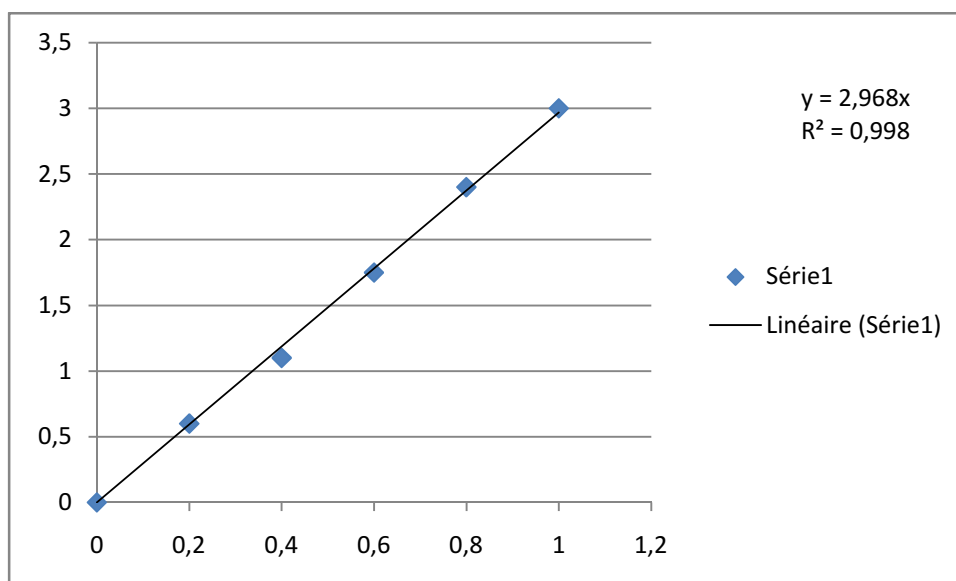


Figure (III.18) : Droite d'étalonnage pour les hydrocarbures

➤ **Calcul et expression des résultats :**

Les concentrations d'HPA dans les extraits sont déterminées à partir de la droite d'étalonnage.

• **Pour l'eau de mer**

La concentration d'HPA dans les échantillons d'eau de mer est calculée selon la relation suivante (équation 2) :

$$[C]_{\text{finale}} = C_e \times V_p / V_f$$

[C]finale : concentration massique finale des HPA dans l'échantillon d'eau de mer en $\mu\text{g/L}$.

V_p = volume finale de l'extrait de la fraction F2 en ml.

V_f = volume de l'échantillon en L.

C_e = concentration massique de l'extrait en $\mu\text{g/ml}$.

• **Pour les sédiments :**

La concentration d'HPA dans les sédiments marins est calculée selon la relation suivante :

$$[C]_{\text{finale}} = (C_e - C_b) \times V / P_s$$

[C]finale : concentration massique finale des HPA dans l'échantillon en $\mu\text{g/g}$.

C_e : concentration massique de l'extrait en HPA en $\mu\text{g/ml}$.

C_b : concentration massique de blanc en HPA en µg/ml.

V : volume finale de l'extrait F2 (fraction aromatique) en ml.

III.3.4) L'analyse des métaux lourds

➤ Principe

L'analyse se fait par l'extraction des métaux adsorbés sur le sédiment traité préalablement. Cette méthode consiste à éviter la perte des métaux les plus volatiles en particulier le mercure, (*Charlou et Joanny, 1983 in Mennad.M, 2008*).

L'extraction du métal totale adsorbé à la surface des grains par une digestion partielle qui s'effectue généralement avec des acides forts concentrés et des oxydants (HNO₃, HCl, HClO₄, KMnO₄) (*Charlou et Joanny, 1983; P.N.U.E/F.A.O./O.M.S., 1989 in Mennad.M, 2008*).

➤ Mode opératoire

Afin d'éviter les contaminations, tout instrument et verrerie utilisés sont minutieusement nettoyés et conditionnés selon le protocole suivant :

- Lavage aux détergents commerciaux ;
- Rinçage à l'eau courante (eau du robinet) ;
- Rinçage à l'eau bidistillée obtenue sur système Milli Q (Millipore) et ayant une résistivité de 18M ;
- Séchage à l'étuve à 70 °C pour le matériel en verre et en Téflon et à 40°C pour le matériel en polyéthylène (tels que les flacons) et en matière plastique (tels que les sachets) ;
- Rinçage à l'eau acidulée (5%) ou (10%) préparée à partir d'acide nitrique (HNO₃) concentré à 68% pour analyse ;
- Rinçage à l'eau bi distillée ;
- Séchage à l'étuve.

a) Extraction à blanc :

Avant d'utiliser les godets, on procède à une minéralisation à blanc pour décontaminer les godets. Dans laquelle, on met dans chaque godet 2 ml d'acide nitrique 68%.

On ferme hermétiquement les godets. On laisse digérer pendant toute la nuit. Puis on réchauffe sur une plaque chauffante à 120 ° C pendant 2h30mn.

On laisse refroidir les échantillons avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement, Puis on ouvre les godets et on rince à l'eau bidistillée et on sèche dans l'étuve.

b) Extraction des métaux lourds :

On met 0,5 g de sédiment sec dans chaque godet et on ajoute 8 ml d'eau régale (HNO_3 : HCl , 1 :3 V/V) Figure (III.19), puis on les met sur plaque chauffante à 120°C pendant 2h30min.

Les échantillons minéralisés dans les godets sont transvasés dans des tubes de 50ml, et on rince les godets avec l'eau distillée au moins 3 fois en récupérant tous les rinçages. On ajuste jusqu'au trait de jauge de 50 ml avec l'eau distillée. Puis on les stocke dans un réfrigérateur en attendant le dosage par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).

Pour chaque série, on réserve un godet pour témoin blanc (8ml D'eau régale)



Figure (III.19) : minéralisation des métaux lourds (godes sur la plaque chauffante).

III.3.5) Dosage des sels nutritifs.

➤ **Principe**

La méthode pour le dosage des sels nutritifs (ammonium, nitrites, nitrates, orthophosphates et silicates) est basée sur une réaction de coloration. En effet, ces sels réagissent dans certaines conditions (température, pH, présence de catalyseurs,...) avec des réactifs spécifiques pour donner une coloration absorbant la lumière à une certaine longueur d'onde (λ).

- L'absorption de l'énergie lumineuse dépend de l'intensité de la coloration, de même, ce dernier est d'autant plus importante que la solution est concentrée en sel dosé.
- La quantité de lumière absorbée par la solution, appelée absorbance (Abs) ou densité optique (D.O), obéit à la loi de BEER-LAMBERT qui est exprimée par la relation suivante :

$$\text{Abs} = \text{D.O.} = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon * L * C$$

- I_0 et I sont respectivement les intensités lumineuses incidentes et émergentes du milieu absorbant.
- Abs : Absorbance ou densité optique (D.O.).
- L : trajet optique (épaisseur du milieu absorbant).
- ϵ : coefficient d'extinction molaire, variant entre la température et longueur d'onde.
- C : concentration du milieu absorbant.

➤ Mode opératoire

La préparation des réactifs et des solutions étalons est détaillée pour le dosage de chaque sel en (annexe 3).

- **L'étalonnage :**

Cette opération nécessite la préparation d'une solution mère à 5000 $\mu\text{mol/l}$ puis une solution étalon secondaire à 500 $\mu\text{mol/l}$ pour chaque élément à analyser. On prépare ensuite notre gamme-étalons plus diluées et jaugées à 50 ml à des concentrations de : **0,5 / 1 / 1,5 / 2 et 2,5** $\mu\text{mol/l}$ en prélevant **0,1-0,2-0,3-0,4 et 0,5** ml de l'étalon secondaire.

On ajoute pour chaque étalon le réactif appropriée à l'élément à analyser. La lecture de l'absorbance se fait par le spectrophotomètre de marque HITACHI U.V U- 2001, soit **Abs_{br}**. Figure (III.20)

- **Les blancs**

Blanc réactif

Prendre 50 ml d'eau distillée et ajouter le réactif approprié à l'élément à analyser afin de mesurer l'absorbance produite par les réactifs eux-mêmes. Faire la mesure de l'absorbance soit **b_r**.

La préparation du blanc réactif est nécessaire pour chaque série d'analyse.

Blanc de turbidité

On a placé dans la cuve l'échantillon de l'eau de mer à l'analyser sans réactif, afin de mesurer l'absorbance engendrée par les particules en suspension qui se trouvent.

- **La courbe d'étalonnage**

On trace la droite d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration $Abs = f(C)$ avec $Abs = Abs_{br} - b_r$

Procédure générale de dosage

- **Préparation des échantillons**

On a décongelé les échantillons et les bien l'homogénéisé avant l'analyse

Pour chaque échantillon on ajoute le réactif approprié au sel à analyser (annexe 3)

Si les échantillons sont très concentrés on procède à la dilution.

- **Calcul et expression des résultats**

$$[sel] (\mu\text{mol/l}) = P * Abs$$

avec :

$$Abs = Abs_{br} - b_r - b_t$$

P : la pente de la droite d'talonnage

Abs : absorbance nette

Abs_{br} : absorbance brute

b_r : absorbance de blanc réactif

b_t : absorbance de blanc de turbidité

Si les échantillons ont été dilués avant dosage, multiplier les concentrations trouvées par le facteur de dilution.



Figure (III.20) : Spectrophotomètre à UV.

Chapitre IV
Résultat et discussion

IV) Résultats et discussion

Les résultats obtenus par la mesure in situ des paramètres physico-chimiques et l'analyse des paramètres indicateurs de pollution sont présentés dans le texte et graphiquement par des histogrammes et des cartes obtenues à partir de **Mapinfo 7.8**.

IV.1) Les paramètres physico-chimiques

Les résultats des paramètres in situ sont représentés sous forme de valeur minimale, maximale, moyenne et écartype dans le tableau suivant :

Tableau (IV.1) : les résultats des paramètres physico-chimique

	température (°C)	salinité PSU	OD (mg/l)	Cond (mS/cm)	pH	OD (%)
valeur min	17,4	34,8	4,6	52,8	7,98	52,8
valeur max	19,8	35,4	6	54,1	8,26	54,1
moyenne	18,27	35,08	4,80	53,42	8,07	50,83
ecartype	0,85	0,19	0,17	0,35	0,10	2,48

IV.1.1) La température

Selon les résultats enregistrés au niveau du port, on trouve que la température de surface varie entre 17,6°C (st 3) et 19,8°C (st1) avec une moyenne de 18,27°C et un écartype de 0,85. les figures (IV.1) et (IV.2) montrent la distribution spatiale de ce paramètre.

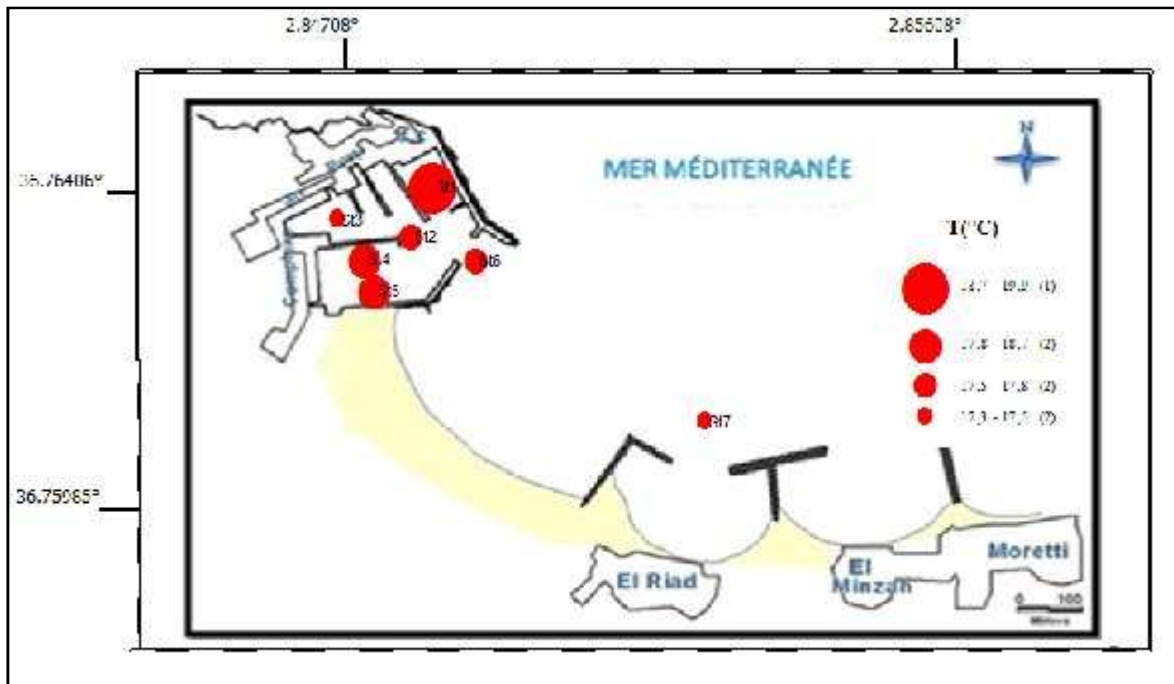


Figure (IV.1) : carte de répartition de la température en fonction des stations

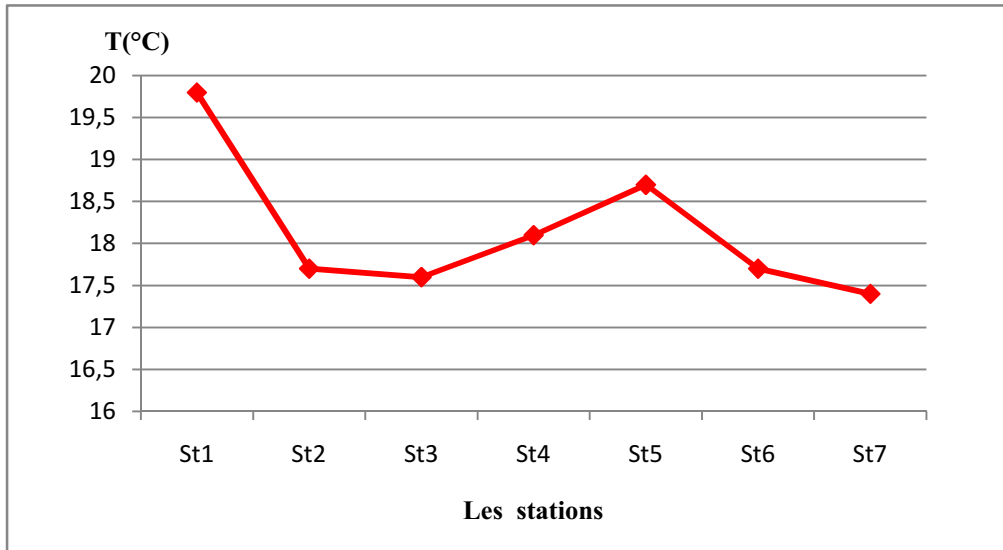


Figure (IV.2) : Variation de la température en fonction des stations

Selon les représentations graphiques établies dans les figures si dessus, on trouve que la température moyenne du port est relativement élevées par rapport à celle de la station 7 (17,4°C), ceci est expliqué par le fait que le port est un milieu semi-fermé et abrité et les communications avec le large sont réduites et insuffisantes pour le renouvellement des eaux, contrairement à la station 7 qui se trouve à l'extérieur du port en milieu ouvert en agitation permanente.

IV.1.2) La salinité

Les valeurs de la salinité enregistrées au niveau du port de Sidi Fredj sont comprises entre 34,8 PSU et 35,4 PSU, avec une moyenne de 35,08 PSU et un écartype de 0,19. comme le montre les figures (IV.3) et (IV.4) :

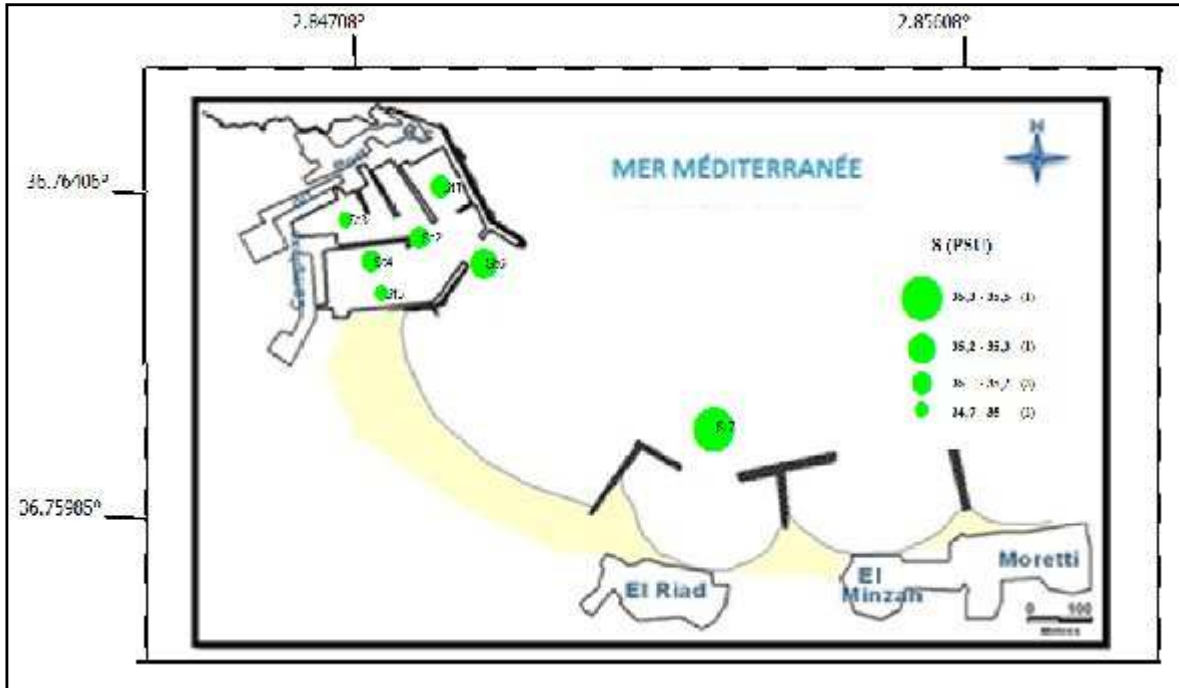


Figure (IV.3) : Carte de la répartition de la salinité en fonction des stations.

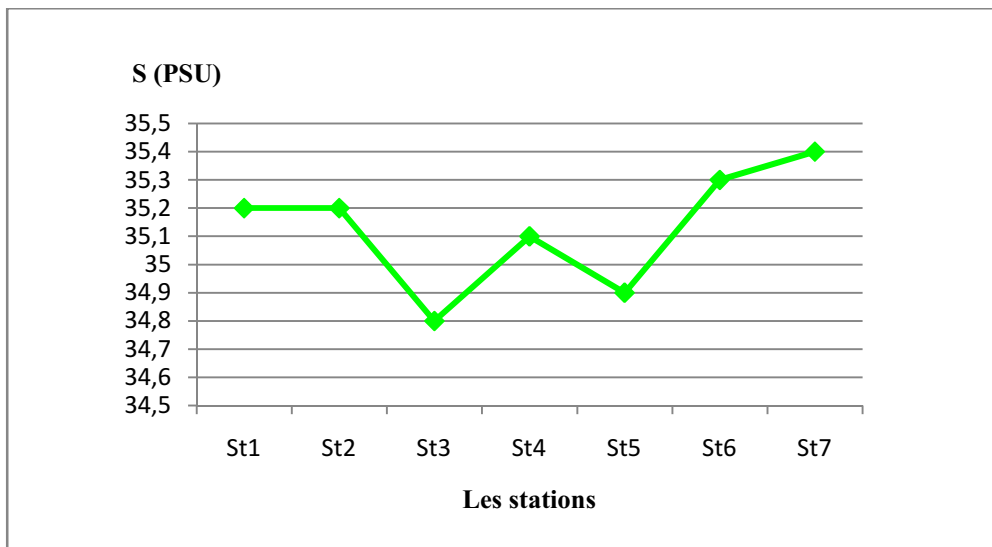


Figure (IV.4) : Variation de la salinité en fonction des stations.

D'après les résultats enregistrés dans le port on trouve que la valeur la plus faible se situe au niveau de la station 3 ou se situe le rejet d'égout principal, et la valeur la plus élevée se situe au niveau de la station 6 (l'entrée du port).

On remarque que la salinité moyenne du port est faible par rapport à celle de la station 7, ce qui est expliqué par la présence des apports des eaux usées (eau d'égout et des rejets de vidange des navires).

IV.1.3) La conductivité

Les valeurs enregistrées de la conductivité dans le port sont comprises entre 52,8 (mS/cm) au niveau de la station 3 et de 53,8 (mS/cm) au niveau de la station 6 avec une moyenne de 53,42 (mS/cm) et un écartype de 0,35.

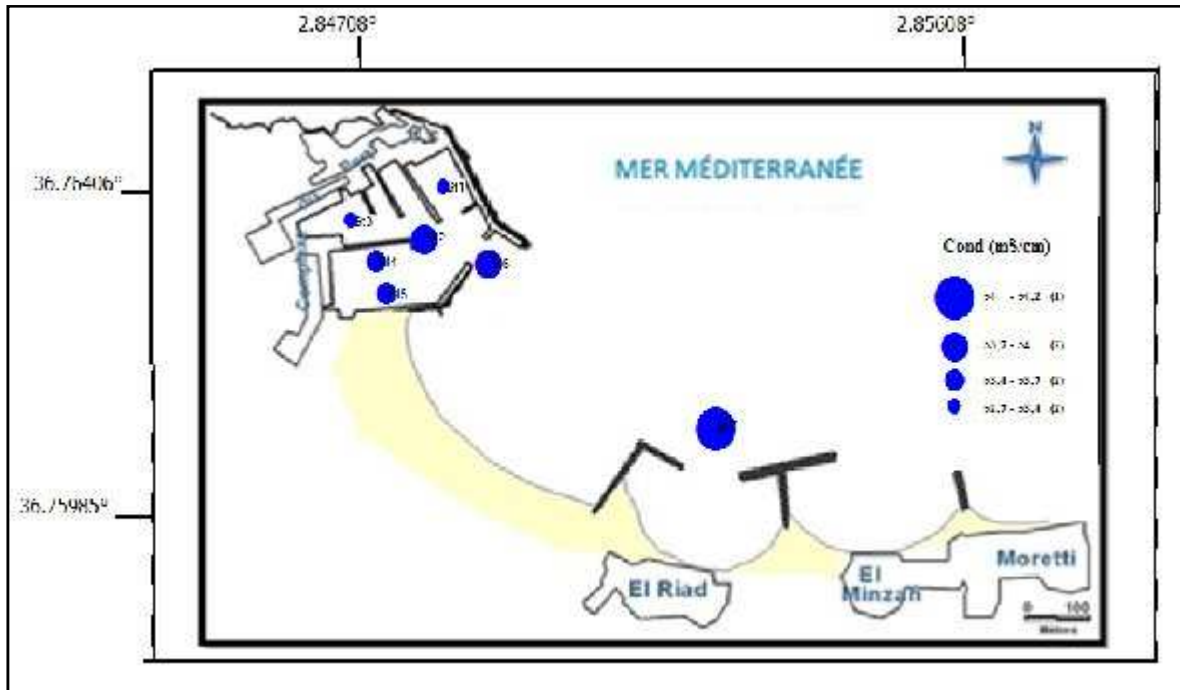


Figure (IV.5) : Carte de répartition de la conductivité en fonction des stations.

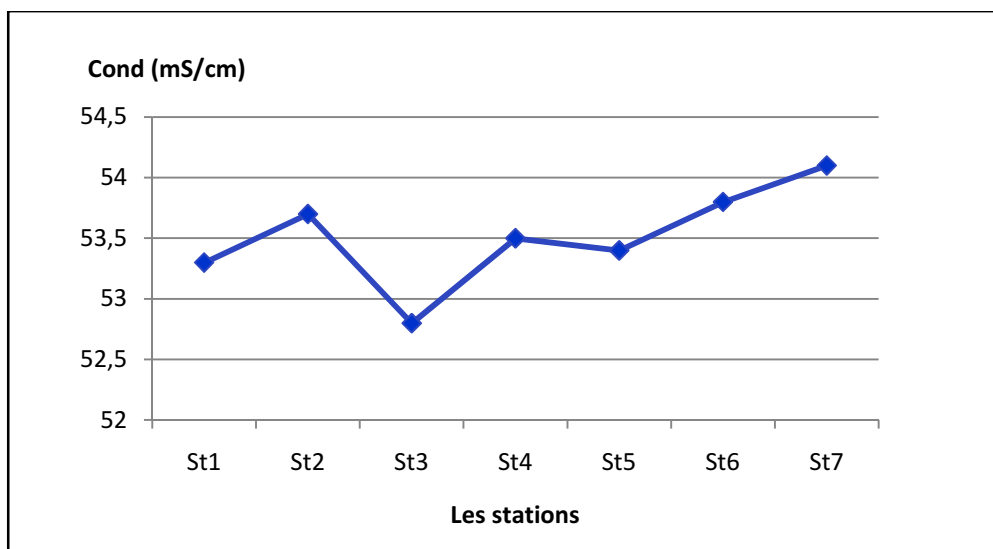


Figure (IV.6) : Variation de la conductivité en fonction des stations.

D'après les représentations graphiques on trouve qu'à l'intérieur du port les valeurs de la conductivité sont homogènes et relativement faibles par rapport à celle de la station 7 (54,1 mS/cm).

D'après la Figure (IV.7), on constate que les valeurs de la conductivité sont proportionnelles à la concentration des sels dissous.

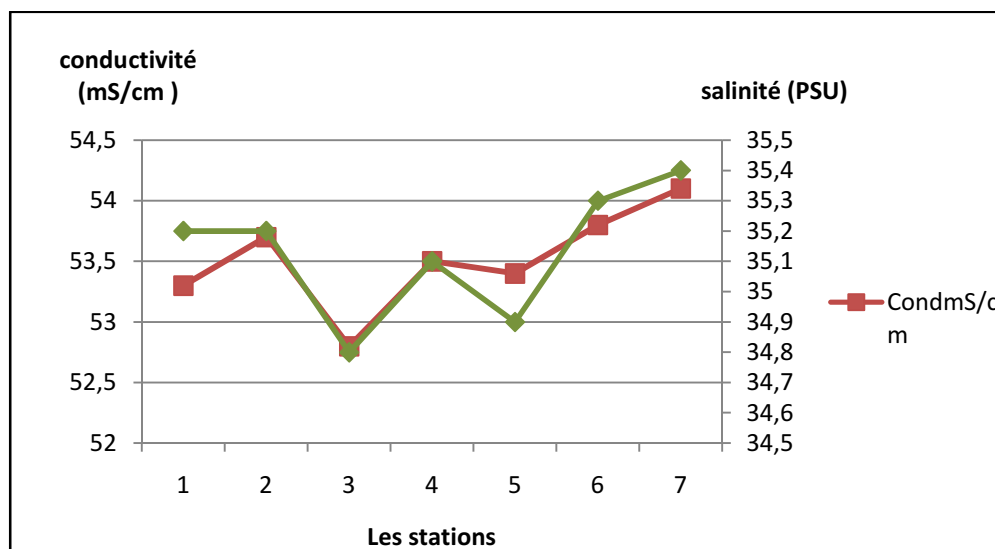


Figure (IV.7) : Variation de la conductivité et la salinité en fonction des stations.

IV.1.4) Le potentiel Hydrogène

Le pH moyen mesuré dans le port de Sidi Fredj à la surface de l'eau est de 8,07 avec un écart-type de 0,1, un minimum de 7,98 et un maximum de 8,26. Au niveau de la station 7 le pH enregistré est de 8,03.

D'après les résultats obtenus et représentés dans les figures si dissous on trouve que les valeurs de pH sont plus faibles à celle de l'eau de mer qui est de 8,2 à 8,3. (Gaujous, 1995). Cette valeur est due à une acidification causée par la dégradation de la matière organique.

Les Figure (IV.8) et (IV.9) montrent la distribution spatiale de pH.

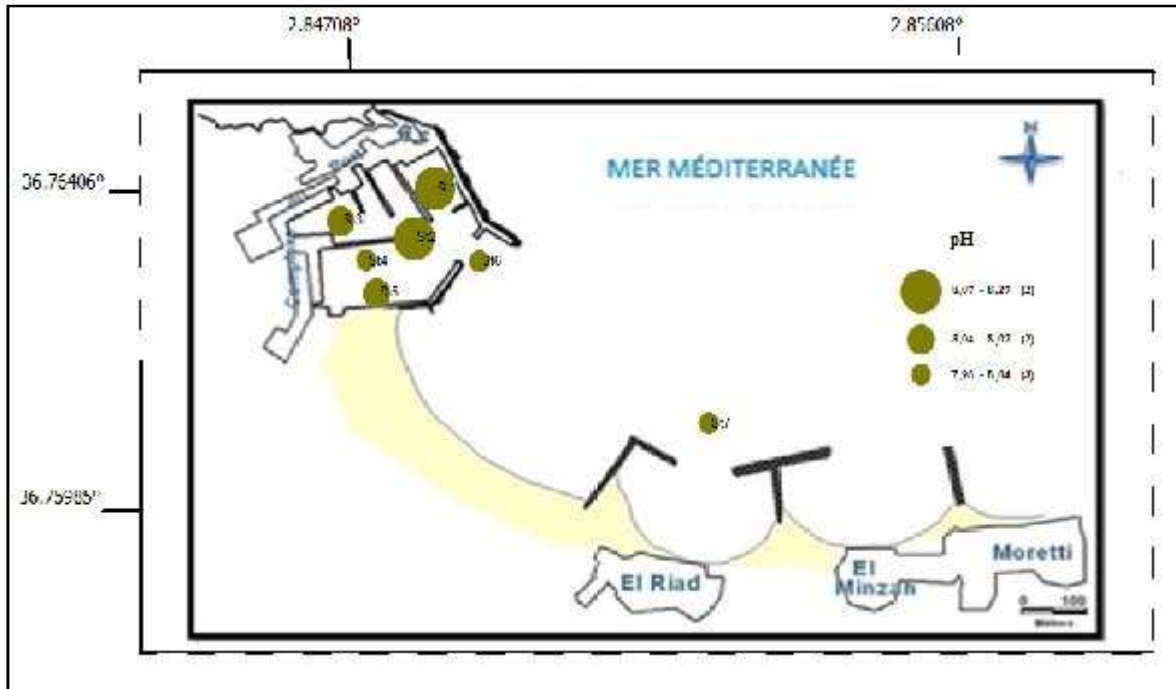


Figure (IV.8) : Carte de répartition de pH en fonction des stations.

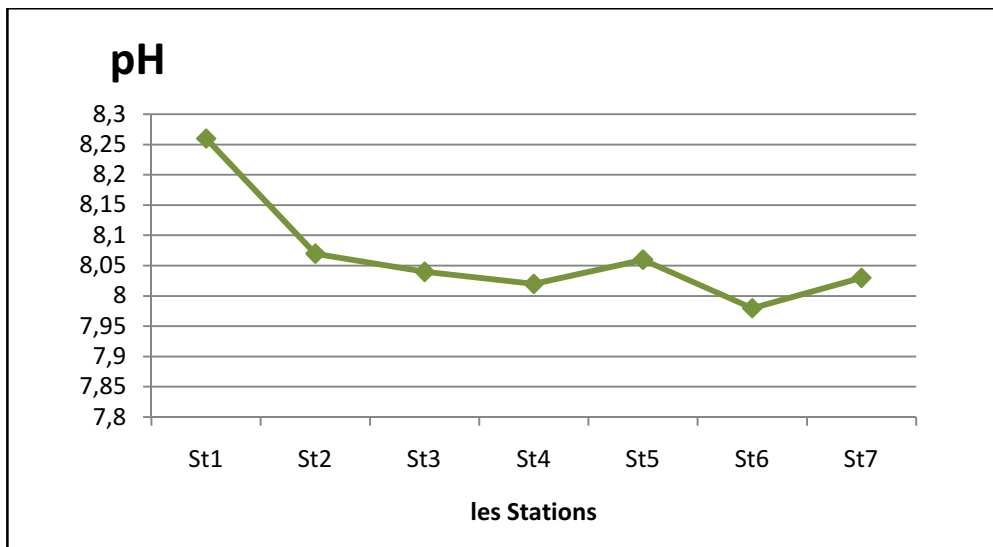


Figure (IV.9) : Variation de pH en fonction des stations.

La station 6 représente le pH le plus faible ce qui est expliqué peut être par le dragage de sédiment qui a été effectué le au niveau de l'entrée du port.

IV.1.5) L'oxygène dissous :

Les valeurs de l'OD enregistrées dans le port sont comprises entre 4,6 (mg/l) avec un taux de saturation de (47%) et 6 (mg/l) avec un taux de saturation (61%), la moyenne calculée est de 4,8 (mg/l) et 50,83% de saturation en OD et un écartype de 0,17 et (2,48).

Les figures (IV.10) et (IV.11) montrent la répartition spatiale de l'oxygène dissous.

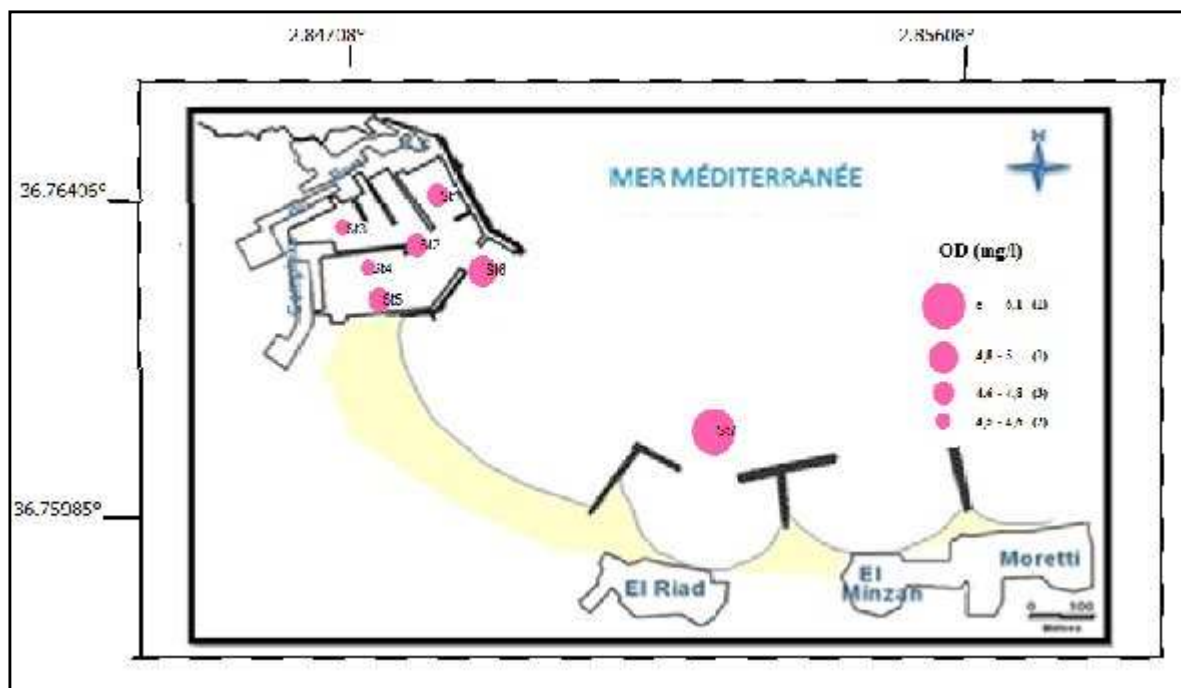


Figure (IV.10) : Carte de répartition de l'oxygène dissous en fonction des stations.

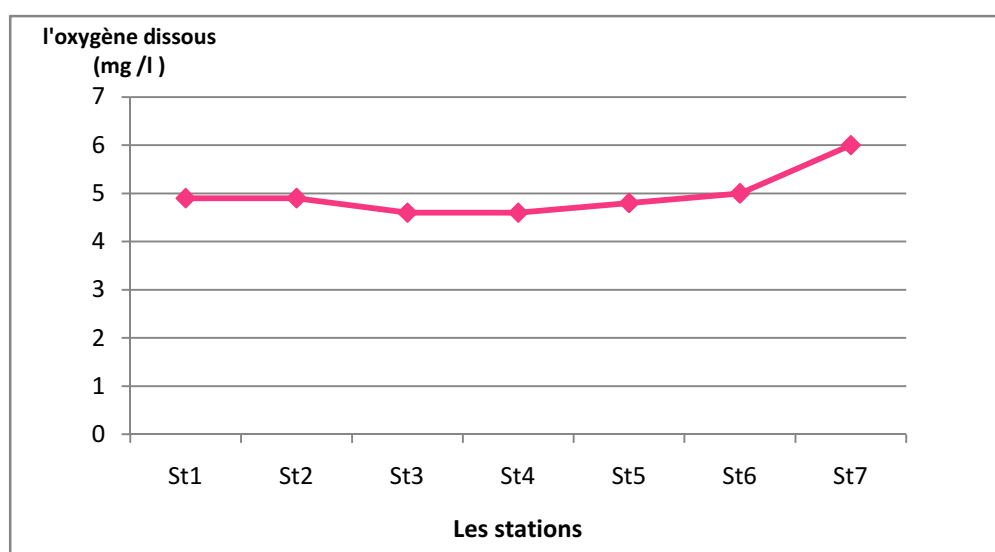


Figure (IV.11) : Variation de l'oxygène dissous en fonction des stations.

D'après la carte et la courbe de la distribution spatiale de l'OD on constate que :

La valeur la plus faible est observée au niveau de la station 3, où se trouvent les apports de la matière organique rejetée par l'égout principal, et la valeur maximale est observée au niveau de la station 6.

Les teneurs en OD dans le port sont faibles par rapport à celle de la station 7 en raison de la forme semi-fermée du port qui empêche le renouvellement des eaux ainsi que la consommation de l'OD pour la dégradation des composés chimiques. Rappelant aussi que le jour de la prise de mesure l'état de la mer était calme ce qui diminue la diffusion de l'oxygène atmosphérique.

Les résultats obtenus reflètent à une sous saturation en oxygène au niveau de l'ensemble de la zone d'étude.

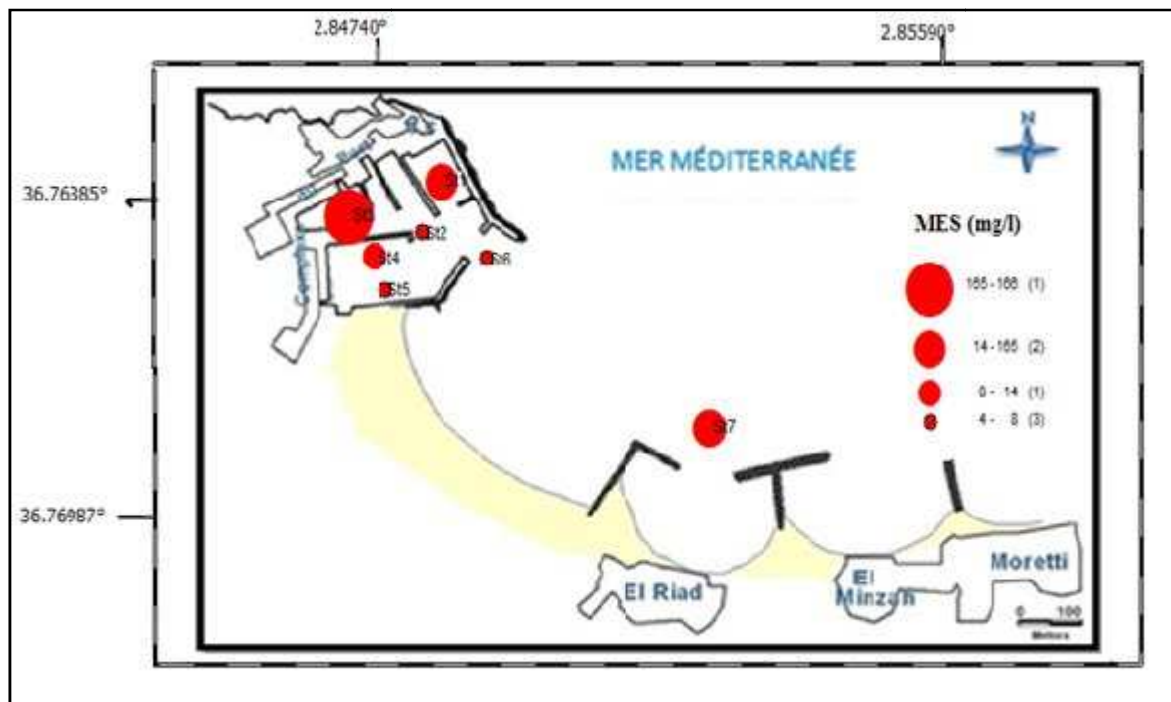
IV.2) Variation des paramètres mesurés au laboratoire.

Les résultats sont présentés graphiquement et sous forme des figures déterminant la répartition des paramètres en fonction des stations de prélèvement.

IV.2.1) La matière en suspension

Les valeurs de MES varient entre 4,56 (mg/l) au niveau de la station 2 et de 165,36 (mg/l) au niveau de la station 3 avec une moyenne de 34,94 (mg/l) et un écartype de 63,98.

Les figures (IV.12) et (IV.13) représentent la distribution de la concentration des MES en fonction des stations.



Figure(IV.12) : Carte de répartition de la matière en suspension (mg/l) en fonction des stations

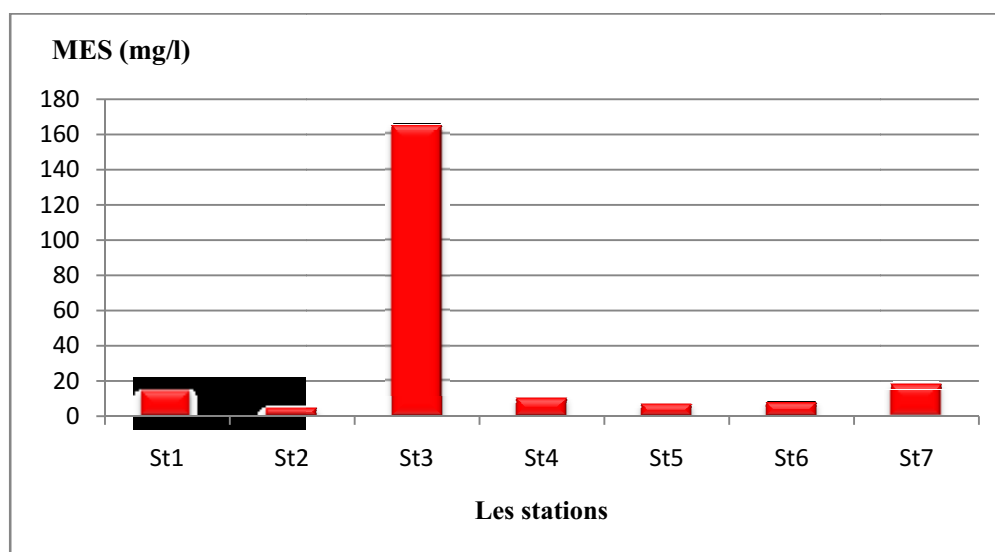


Figure (IV.13) : Variation de la matière en suspension (mg/l) en fonction des stations.

D'après la carte et l'histogramme de la représentation spatiale des MES on constate que :

Les concentrations de MES dans le port sont homogènes et faibles (grâce à l'état de la mer qui était calme le jour de prélèvement) par rapport à la station 7 à l'exception de la station

3 qui se situe dans le bassin 1 le plus éloigné de la sortie du port et qui accueille le diversement d'eau par l'égout principal.

On peut ajouter aussi que la faible profondeur des stations de prélèvement et la faible agitation va permettre la décantation des particules en suspension.

IV.2.2) Matière organique particulaire

La concentration moyenne en MOP au niveau du port est de 8,23 (mg/l) avec un écartype de 11,5 et une gamme de variation comprise entre 3 (mg/l) au niveau de la station 2 et de 31,7 (mg/l) au niveau de la station 3.

Les figures (IV.14) (IV.15) représentent la répartition spatiale de MOP

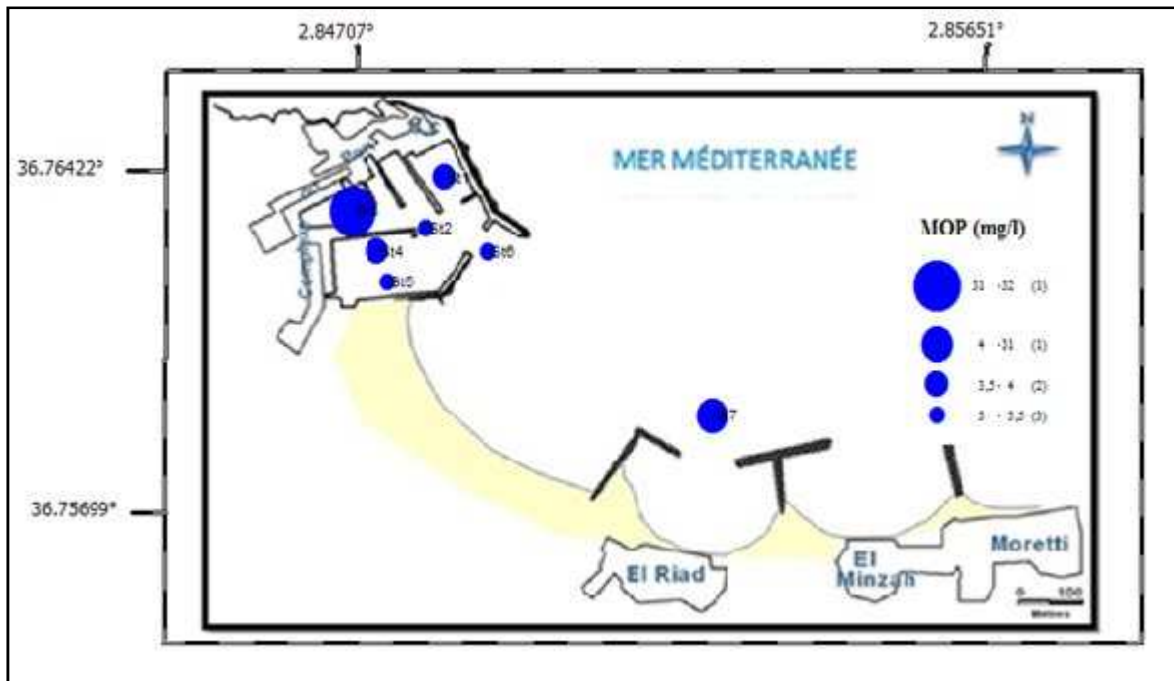


Figure (IV.14) : Carte de répartition de la matière organique en fonction des stations.

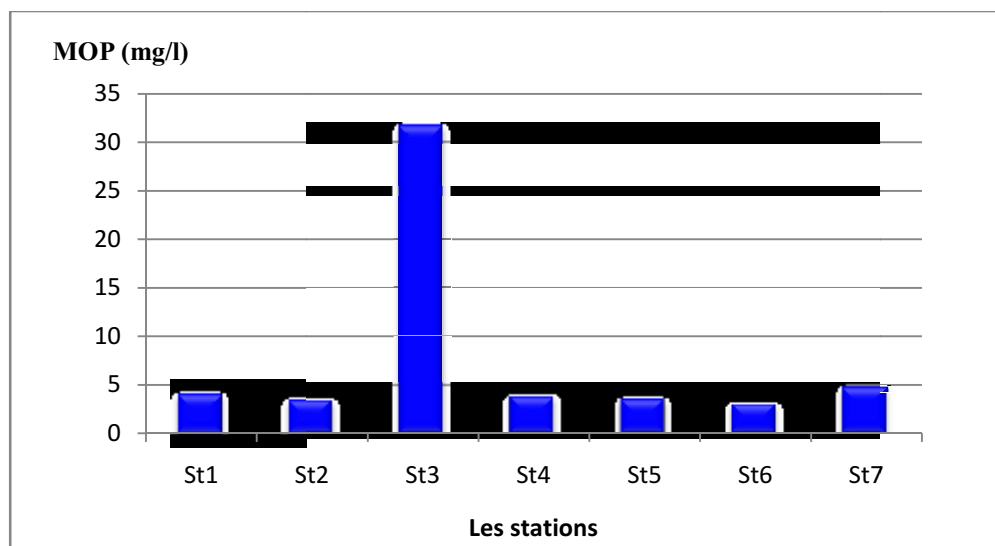


Figure (IV.15) : Variation de la matière organique particulaire en fonction des stations

Selon les représentations graphiques si dessus on remarque que les teneurs en matière organique particulaire au niveau du port sont homogènes à l'exception de la station 3 ce qui est expliqué par le fait que la concentration de la matière organique particulaire est proportionnelle à la matière en suspension.

IV.2.3) La matière organique dans le sédiment

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage moyen de la MO dans le sédiment est de 7,42% avec un écartype de 2,82 et une gamme de variation comprise entre 4,378 et 11,54 %. Les figures suivantes montrent la distribution spatiale de ce paramètre.

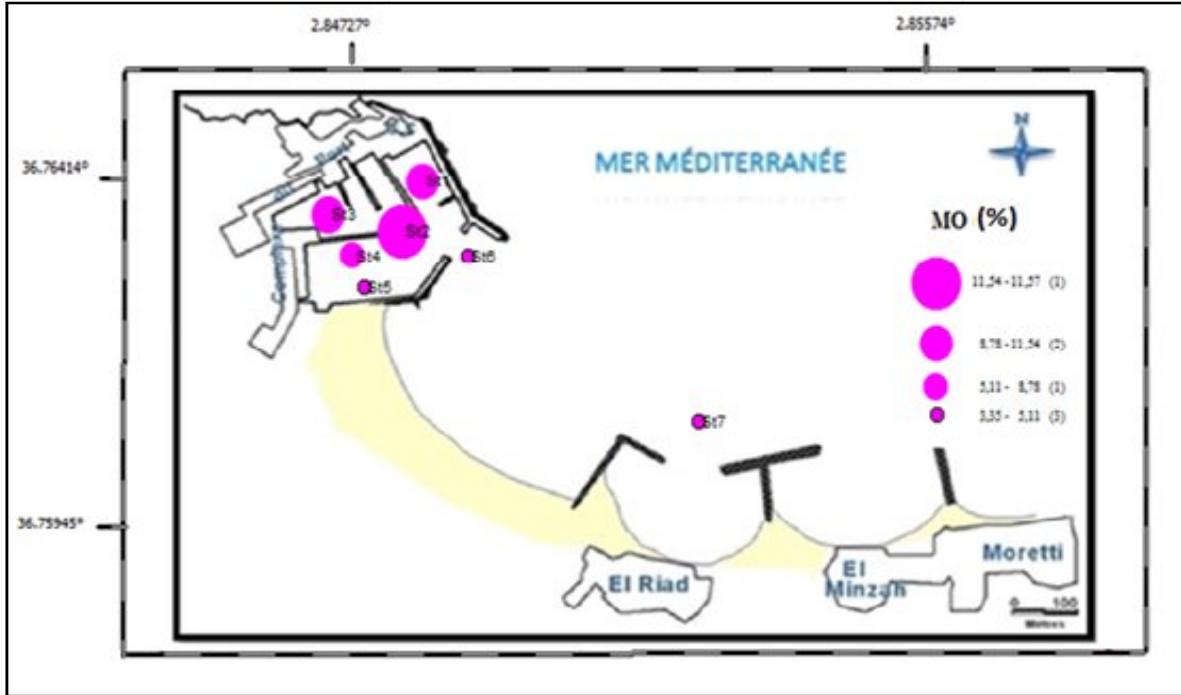


Figure (IV.16) : Carte de répartition de la matière organique en fonction des stations.

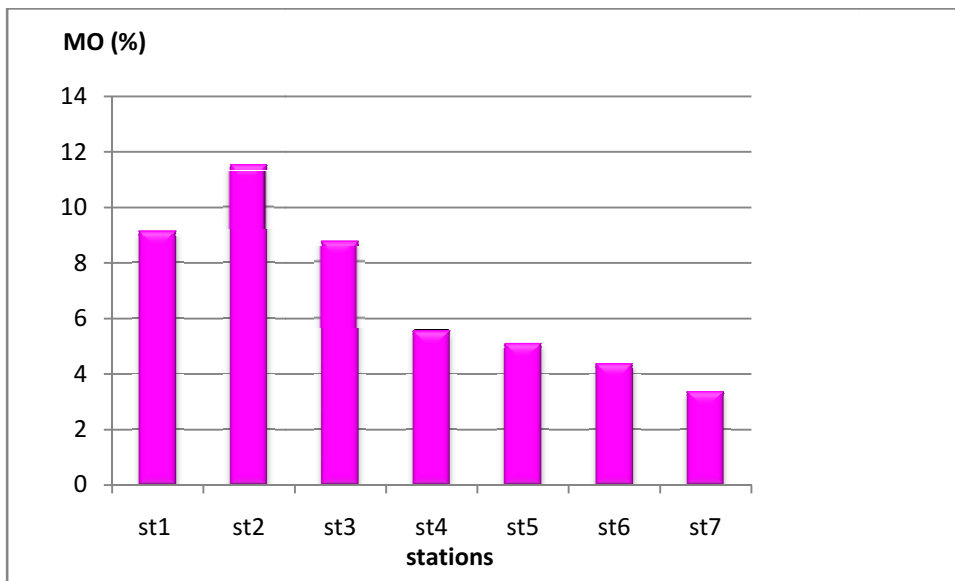


Figure (IV.17) : Variation de la matière organique en fonction des stations.

D'après les représentations graphiques on remarque que :

Les valeurs de la matière organique dans le sédiment du port sont très élevés surtout dans les stations 1, 2 et 3 par rapport à la station 7 (3,37%) qui se trouve en un milieu ouvert en agitation permanente.

La forte teneur en matière organique est expliquée par la présence d'une pompe à d'essence au niveau de la station 2 et la diffusion de ses rejets vers la station 1, et la présence de diversement des eaux usées dans la station 3.

Cet excès est expliqué par la décantation de la matière en suspension qui est favorisée par le confinement du port et l'absence de l'hydrodynamisme.

IV.2.4) Demande chimique en oxygène :

Les valeurs de la DCO sont comprises entre 105,6 (mg/l) au niveau de la station 4 et 153,6 (mg/l) au niveau de la station 1, avec une moyenne de 134,4 (mg/l) et un écartype de 20,73.

Las figure (IV.18) et (IV.19) représentent la distribution spatiale de ce paramètre.

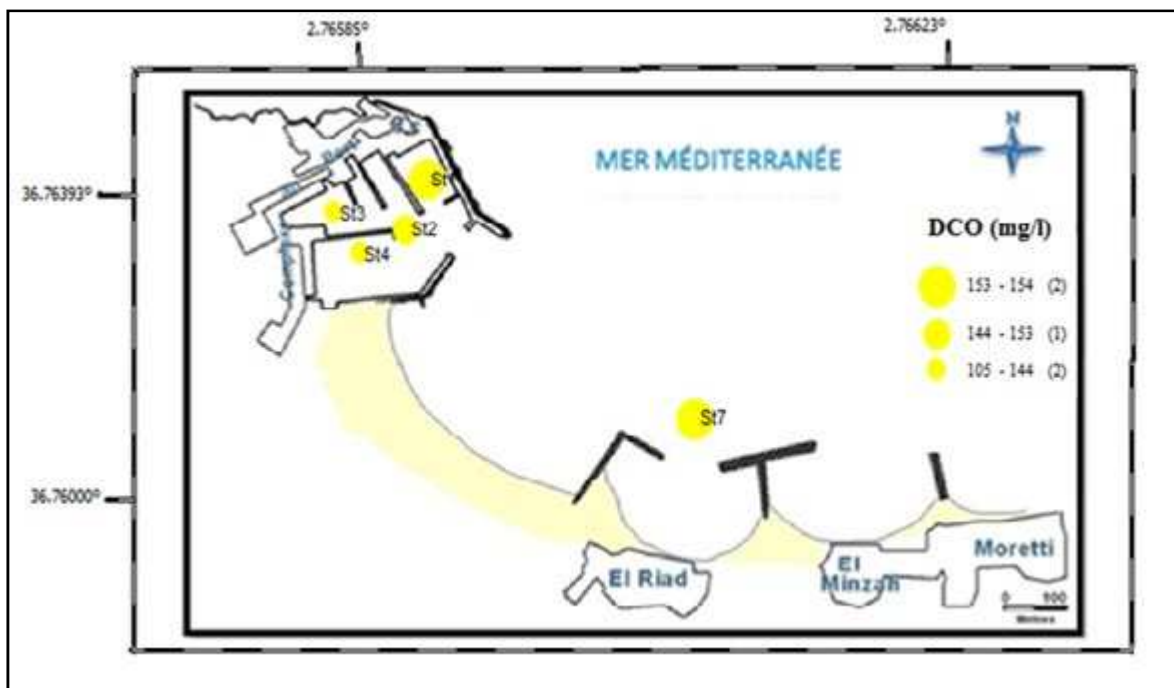


Figure (IV.18) : Carte de répartition de la demande chimique en oxygène en fonction des stations.

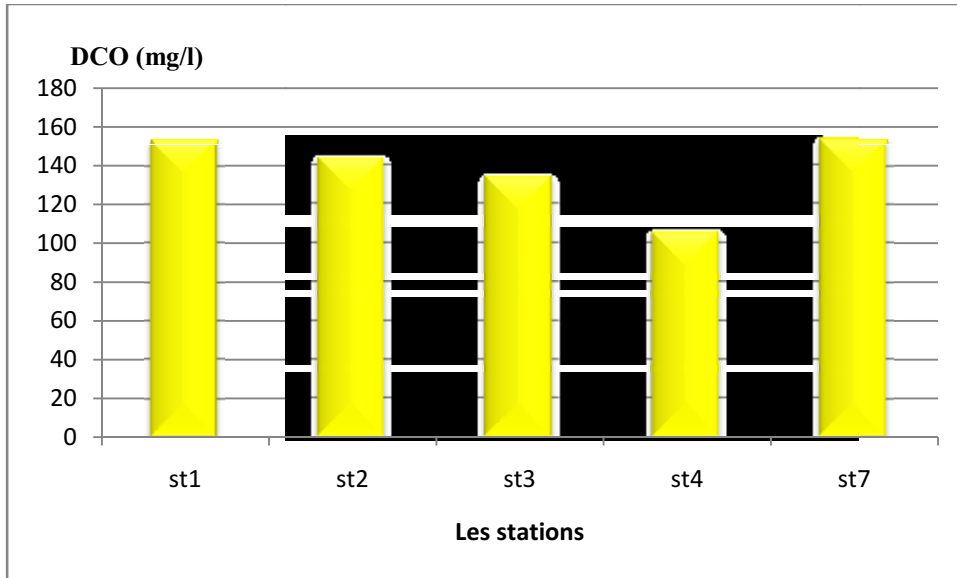


Figure (IV.19) : Variation de la demande chimique en oxygène en fonction des stations.

Ces concentrations montrent la consommation de l'oxygène dissous dans le port pour oxyder chimiquement les charges organiques déversées dans ses bassins.

IV.2.5) Demande biochimique en oxygène

La demande biochimique en oxygène comprises entre 1,3 (mg/l) au niveau de la station 4 et 2,8 (mg /l) au niveau de la station 7, avec une moyenne de 1,48 (mg/l) et un écartype de 0,13.

Les Figure (IV.20) et (IV.21) montrent la distribution spatiale de la DBO₅.

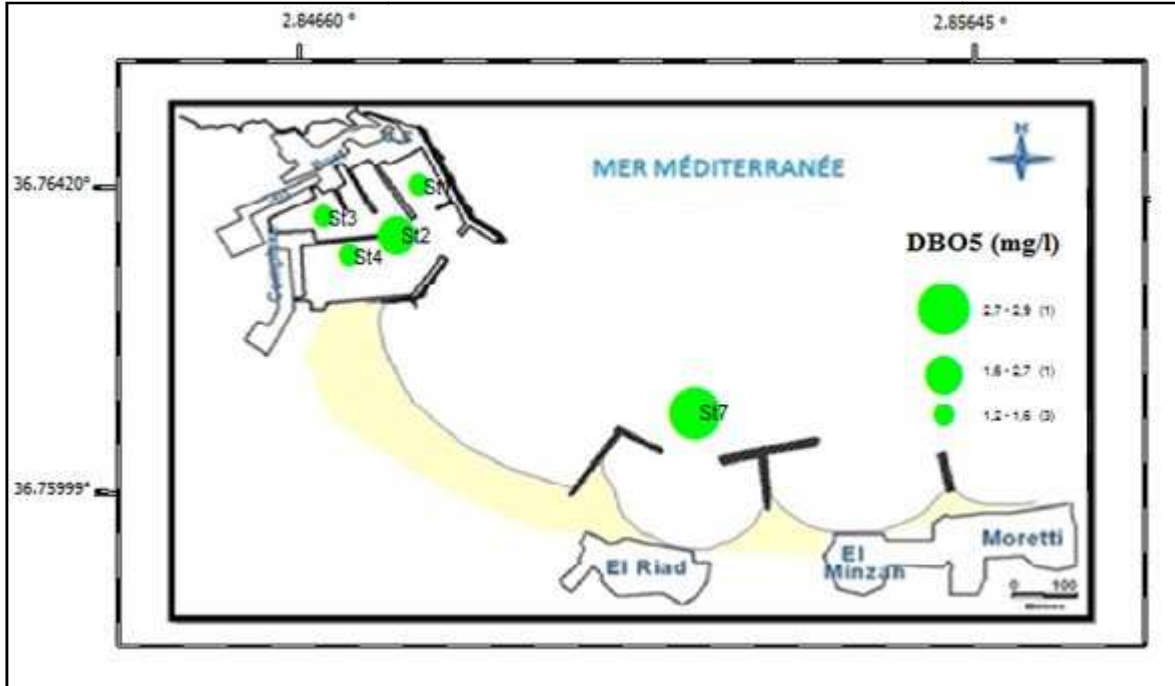


Figure (IV.20) : Carte de répartition de la demande biochimique en oxygène en fonction des stations.

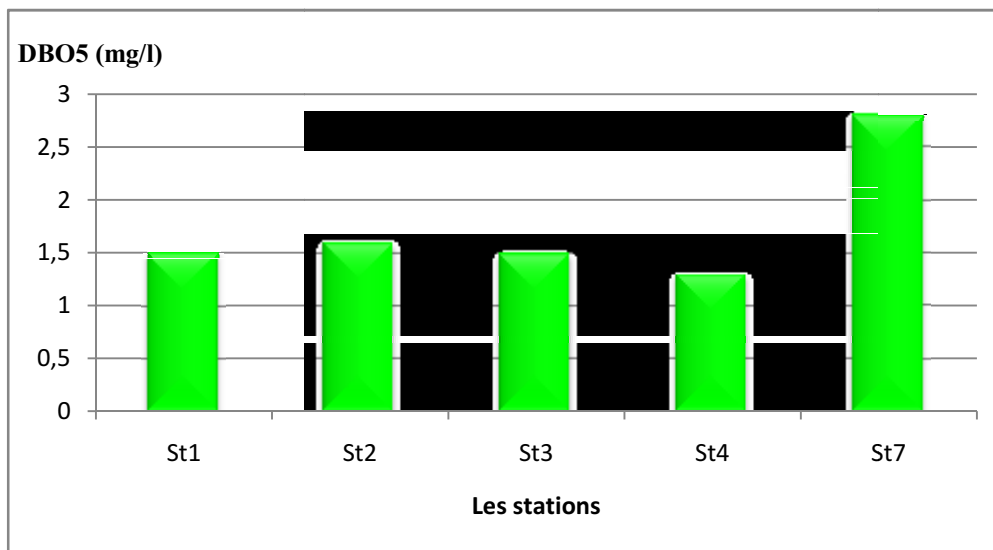


Figure (IV.21) : Variation de la demande biochimique en oxygène en fonction des stations.

D'après les représentations graphiques on remarque que les valeurs de la DBO5 mesurées sont faibles, ce qui est expliqué par la faible présence de la matière organique biodégradable.

IV.2.6) Les hydrocarbures poly aromatique

L'analyse des hydrocarbures polyaromatiques a été effectuée dans les deux matrices :

- Eau : au niveau de 3 stations (2 à l'intérieur du port st2 et st3 et l'autre à l'extérieure au st7).
- Sédiment : au niveau de 3 stations à l'intérieure du port (st1, st2 et st3).

Les HPA dans le sédiment n'ont pas été mesurée au niveau de la station 7 par faute de prélèvement, la benne a été coincée sur le substrat.

Les concentrations sont exprimées en ($\mu\text{g/l}$ et $\mu\text{g/g}$) équivalent de chrysène qui est utilisé comme étalon de référence.

IV.2.6.1) L'eau

Les valeurs des HPA mesurées au niveau du port sont comprises entre 2,161 ($\mu\text{g/l}$) au niveau de la station 2 et 3,174 ($\mu\text{g/l}$) au niveau de la station 3.avec une moyenne de 2,715 ($\mu\text{g/l}$) et un écartype de 0,58.

La carte suivante montre la distribution spatiale des HPA

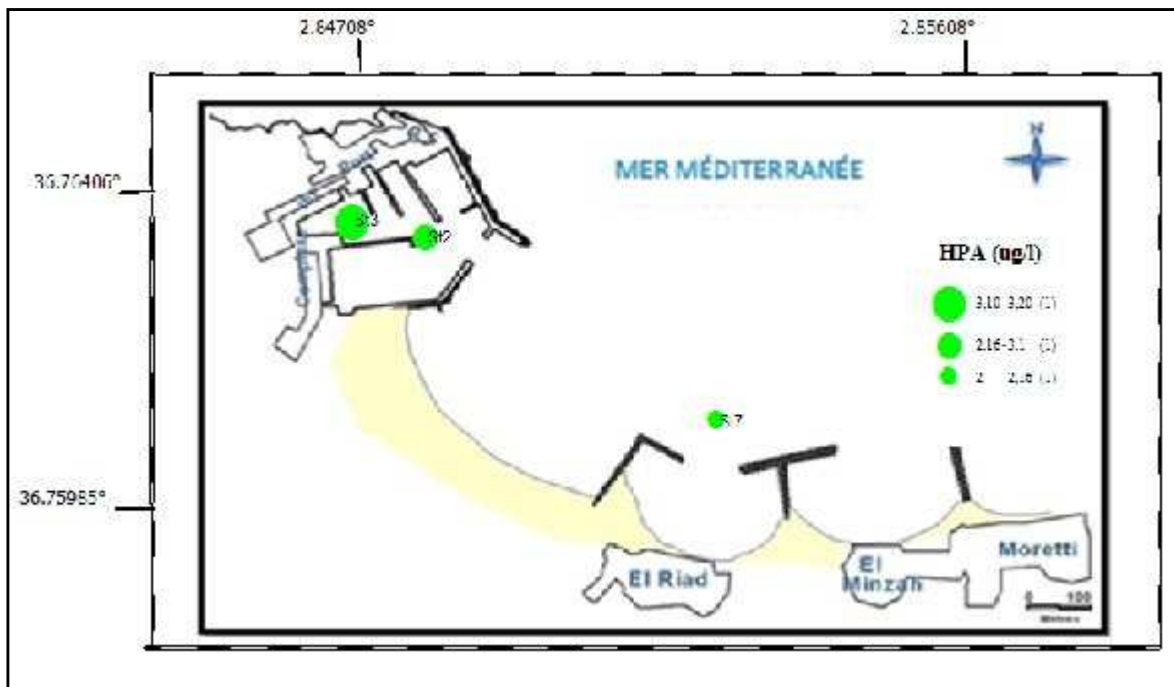


Figure (IV.22) : Carte de répartition des HPA dans l'eau en fonction des stations.

D'après la représentation graphique on trouve que :

Les concentrations des HPA observées dans l'eau au niveau de l'ensemble des stations sont homogènes.

Les concentrations des HPA au niveau du port sont expliquées par la présence d'une pompe à essence (st2) et la diffusion de ses rejets vers la station 3, ainsi que les rejets des navires.

Cependant au niveau de la station 7 la concentration des HPA ($2,063 \mu\text{g/l}$) est dans le même ordre de celles du port, on explique cette valeur (en absence d'une véritable source des hydrocarbures) par la contamination de l'échantillon au moment de prélèvement (le moteur était en marche).

IV.2.6.2) Sédiment

Après l'analyse des HPA dans le sédiment on a trouvé que la concentration moyenne est de $14,51 \mu\text{g/g}$ avec un écartype de $4,87$ et une gamme de variation comprise entre $9,231 \mu\text{g/g}$ et $17,651 \mu\text{g/g}$.

La carte suivante figure (IV.23) montre la distribution des HPA en fonction des stations.

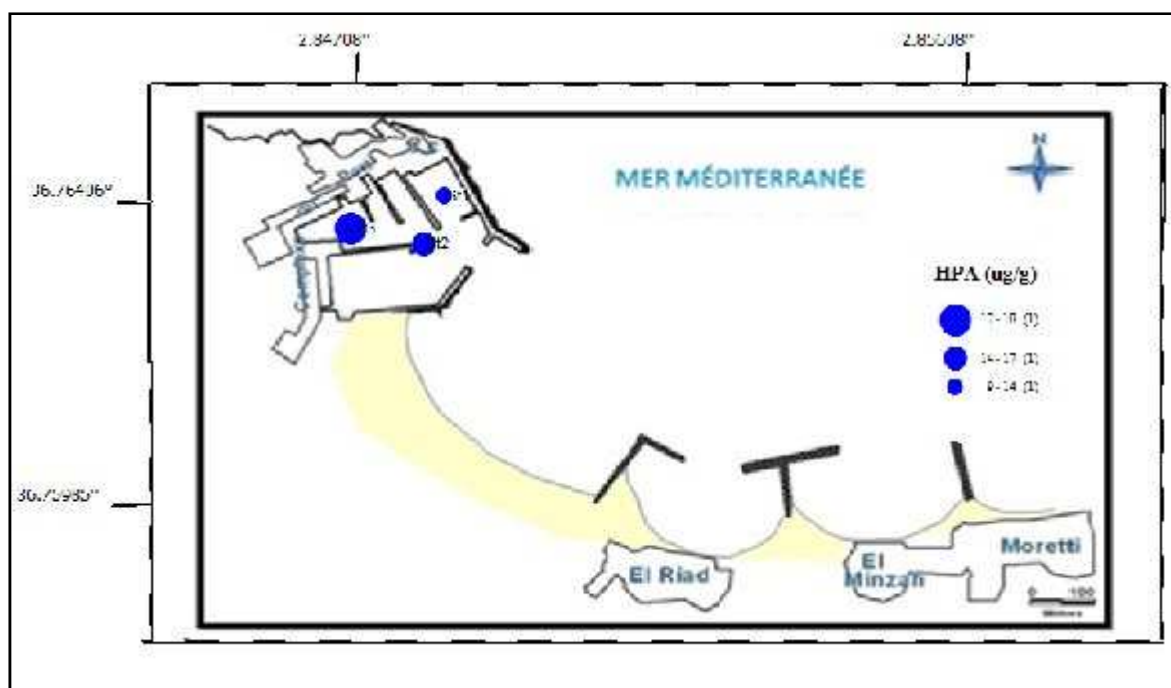


Figure (IV.23) : Carte de répartition des HPA dans le sédiment en fonction des stations.

D'après la carte on trouve que La teneur des HPA dans les sédiments est très élevée, ce qui est expliqué par la présence de la pompe à d'essence et au trafic maritime (rejets des navires) et la sédimentation des hydrocarbures qui est favorisée par l'absence de l'hydrodynamisme et le confinement du port.

IV.2.7) Les sels nutritifs

Les données acquises dans le port de Sidi Fredj sont résumées ci-dessous, sous forme de valeurs minimales, moyennes et extrêmes, Avec des représentations graphiques.

IV.2.7.1) Ammonium

La concentration de l'ammonium est comprise entre un minimum de 2,864 ($\mu\text{mol/l}$) au niveau de la station 1 et un maximum de 14,682 ($\mu\text{mol/l}$) au niveau de la station 3 avec une moyenne de 5,5 ($\mu\text{mol/l}$) et un écartype de 4,631.

La figure (IV.24) montre la distribution spatiale de ce paramètre.

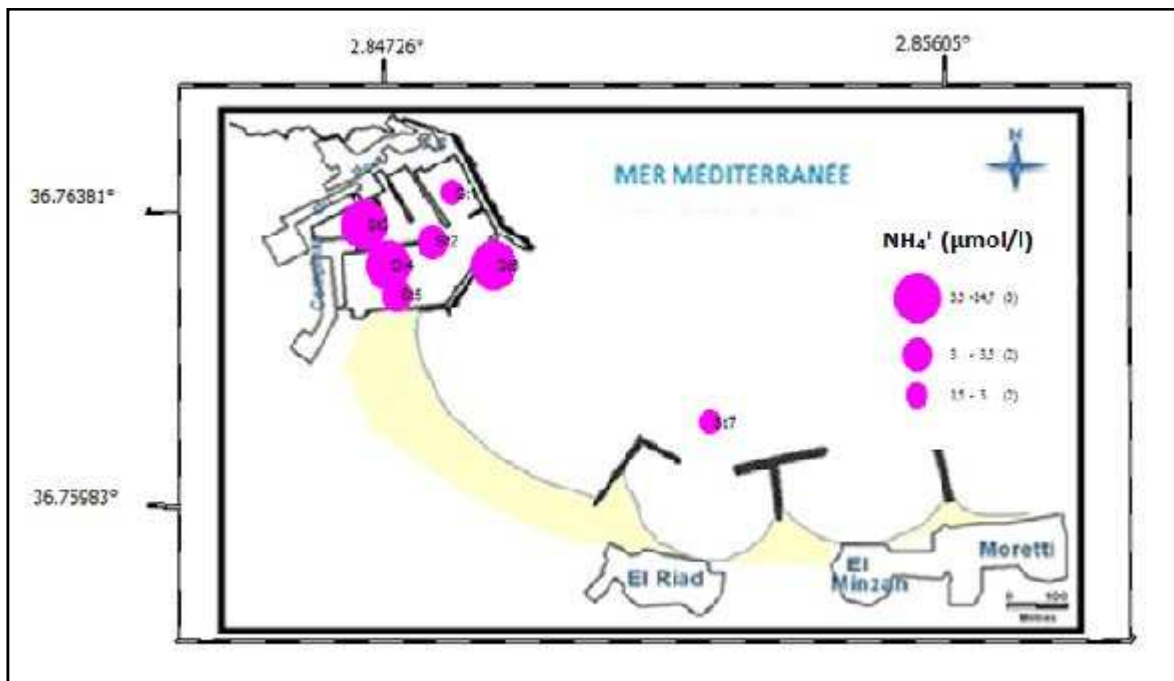


Figure (IV.24) : Carte de répartition de l'ammonium en fonction des stations.

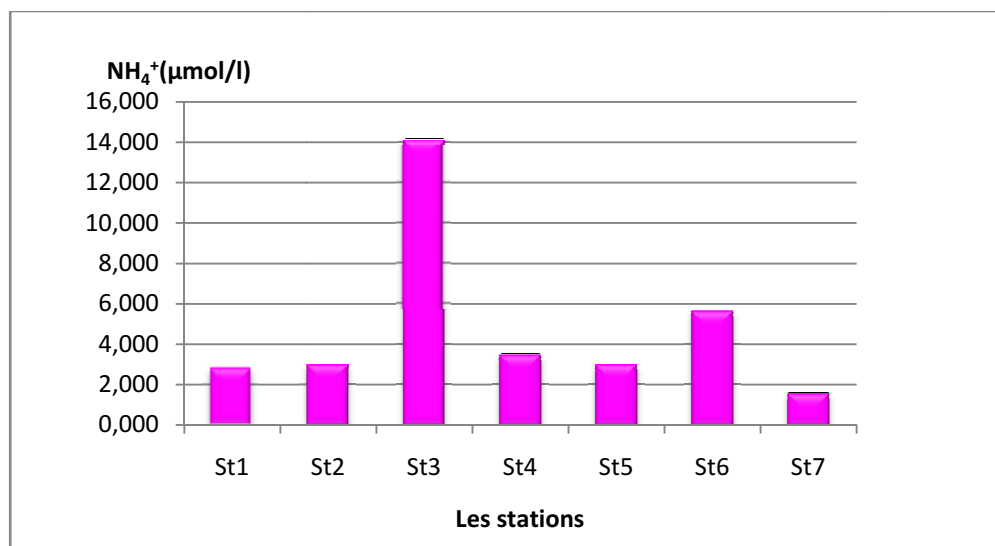


Figure (IV.25) : Variation de l'ammonium en fonction des stations.

D'après la représentation graphique figure (IV.25) on constate que :

La concentration moyenne de NH_4^+ au niveau du port est élevée en comparaison avec celle de la station 7 ($1,545\mu\text{mol/l}$), avec un maximum observé au niveau de la station 3 en raison de la présence des rejets des eaux usées (égout).

D'après Aminot et Chaussepied (1983), dans les eaux côtières non polluées, les concentrations sont généralement inférieures à $1\ (\mu\text{mol/l})$, et la forte concentration reflète à une pollution urbaine.

IV.2.7.2) Nitrites

Selon les résultats obtenus on remarque que les teneurs en nitrites varient entre $0,191\ (\mu\text{mol/l})$ et $0,596\ (\mu\text{mol/l})$ avec une moyenne de $0,365\ (\mu\text{mol/l})$ et un écartype de $0,161$.

Les figures suivantes montrent la distribution spatiale de ce paramètre.

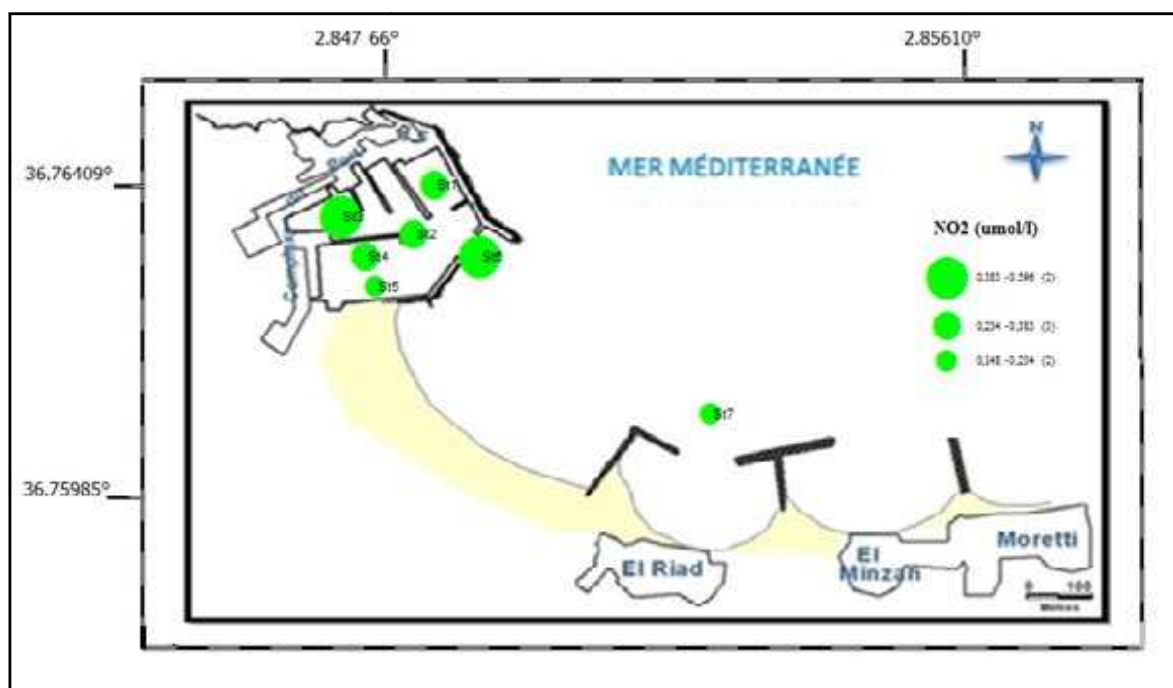


Figure (IV.26) : Carte de répartition de nitrite NO₂⁻ en fonction des stations.

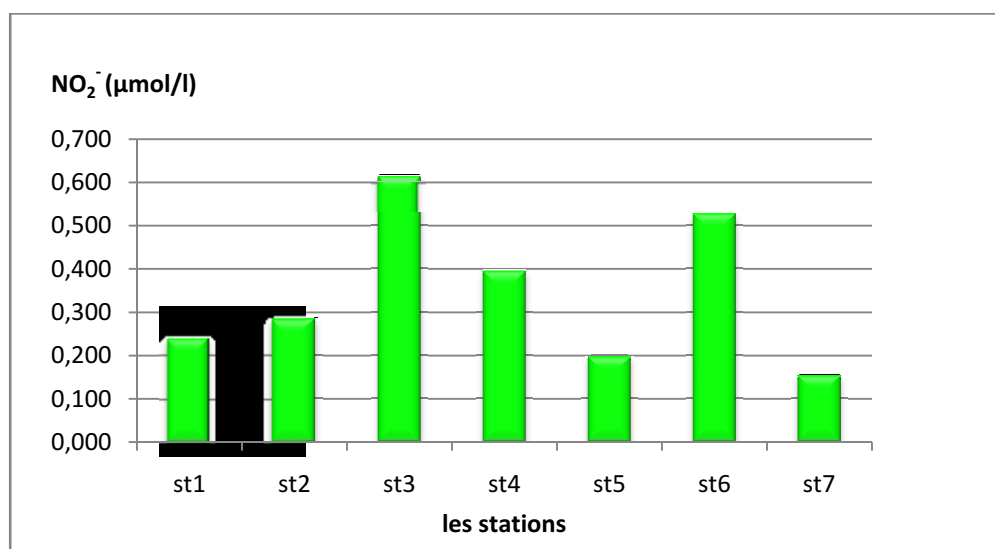


Figure (IV.27) : Variation des nitrites NO₂⁻ en fonction des stations.

Les concentrations observées au niveau des stations portuaires sont élevées par rapport à la station 7 (0,149 μmol/l), ceci peut être expliqué par la présence des émissaires urbains (apport de matière organique) et l'oxydation de l'ammonium par voie bactérienne.

IV.2.7.3) Les orthophosphates :

Les teneurs des eaux du port en phosphates varient entre 1,2 et 2,65 ($\mu\text{mol/l}$) avec une moyenne de 1,96 ($\mu\text{mol/l}$) et un écartype de 0,66.

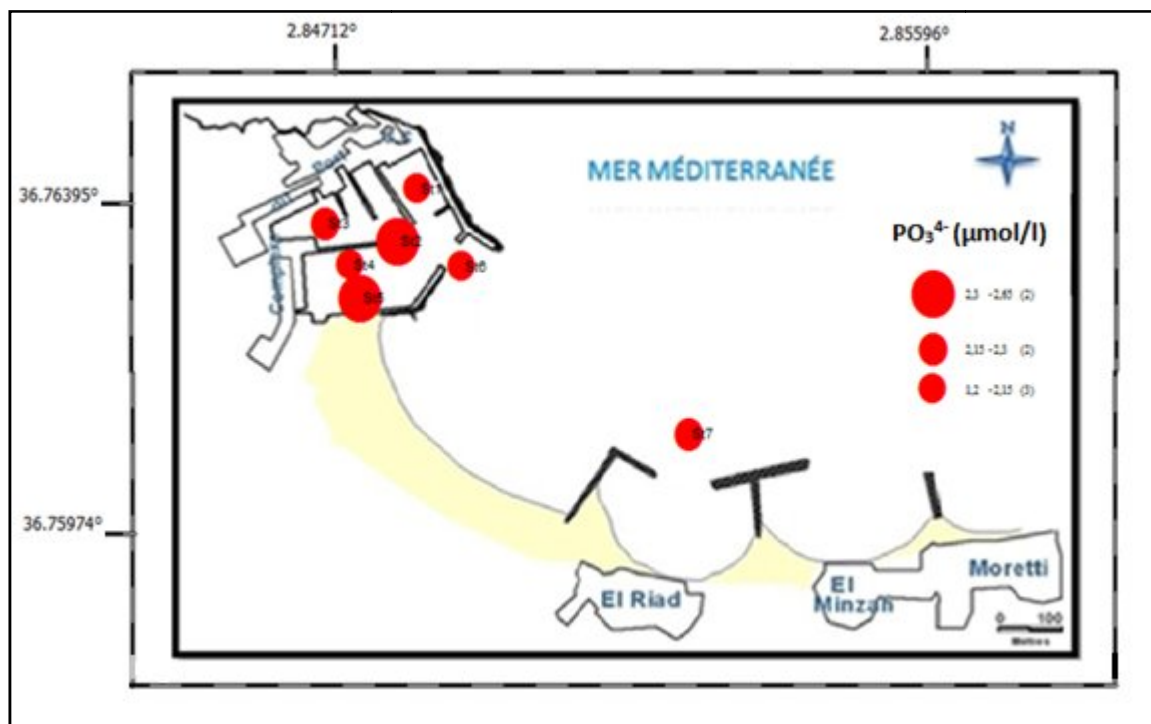


Figure (IV.28) : Carte de répartition des orthophosphates en fonction des stations.

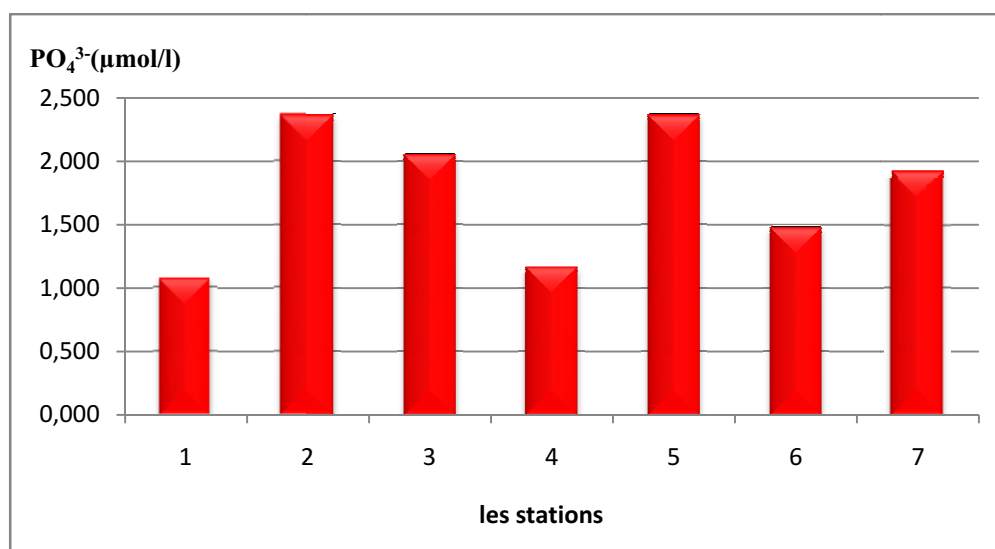


Figure (IV.29) : Variation des orthophosphates en fonction des stations.

D'après les représentations graphiques figures (IV.28), (IV.29) on remarque que la concentration la plus importante est de 2,65 ($\mu\text{mol/l}$), cette valeur était enregistrée au niveau des stations 2 et 5 dans le port. Cela s'explique par la dégradation de la matière organique et la présence des rejets de navire (détergent).

IV.2.7.4) Les silicates

La concentration moyenne en silice au niveau du port est de 4,58 ($\mu\text{mol/l}$) avec un écartype de 2,17 et une gamme de variation comprise entre 1,11 ($\mu\text{mol/l}$) et 6,69 ($\mu\text{mol/l}$).

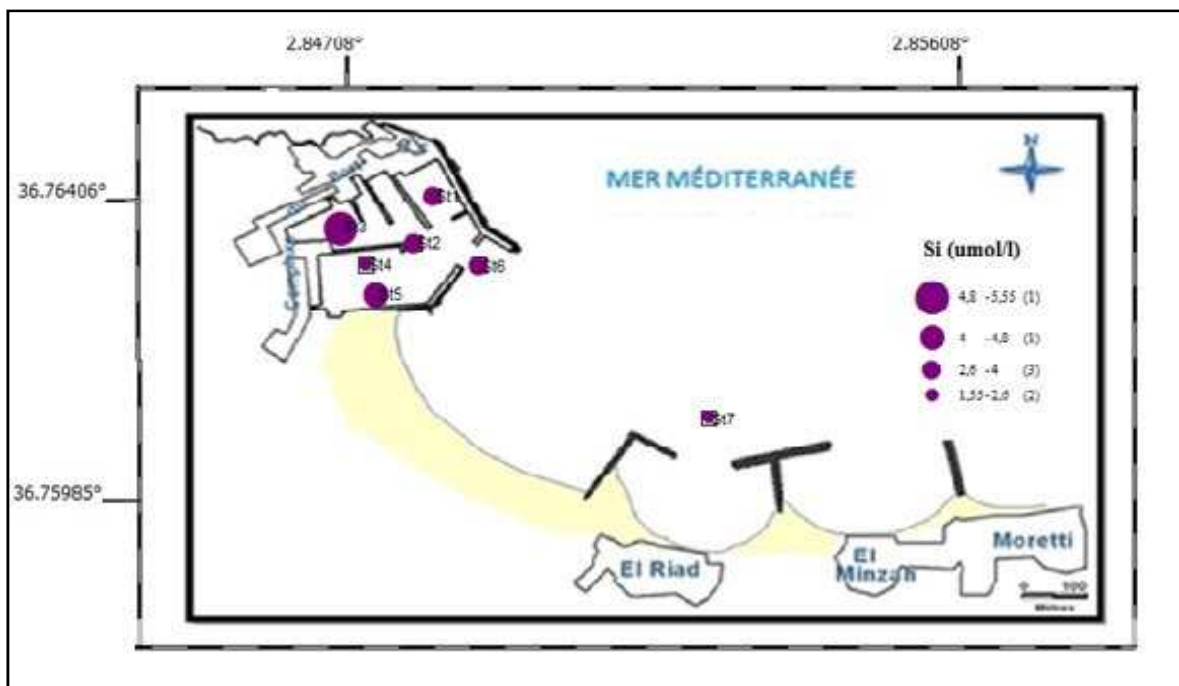


Figure (IV.30) : Carte de répartition de silice en fonction des stations.

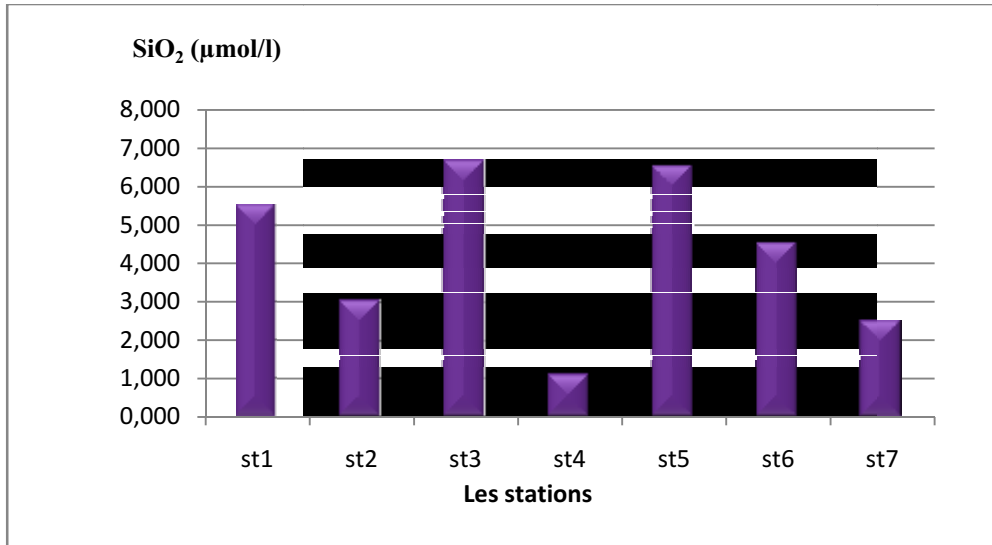


Figure (IV.31) : Variation de la silice en fonction des stations.

D'après les représentations graphiques figures (IV.30), (IV.31) on constate que la teneur moyenne en silice est plus élevée par rapport à la station 7 de concentration de (2,52 µmol/l), cela s'explique peut être par la présence des apports des eaux usées et au dragage du port (la diffusion des silicates à partir des sédiments marins).

Conclusion

L'étude menée à travers ce travail au niveau de port de Sidi Fredj, nous a permis d'avoir une vue globale sur l'état de ce port.

Des mesures de certains paramètres physico-chimiques ont été réalisées au bord de l'embarcation alors que d'autres ont été effectuées au niveau du laboratoire,

L'analyse des paramètres physico-chimiques mesurés a permis de faire les constatations suivantes :

- La température et le potentiel d'Hydrogène (pH) restent conformes aux normes algériennes (annexe IV).
- La salinité est faible par rapport à celle de la Méditerranée ce qui est expliqué par les apports des eaux usées.
- Une sous-saturation en oxygène renseigne sur la faible activité photosynthétique et son utilisation pour la dégradation de la matière organique.
- la concentration de la matière organique particulaire est proportionnelle à la concentration de la matière en suspension.
- Pour la matière organique dans le sédiment les concentrations sont plus au moins élevées, les teneurs dépassant 1% sont considérées pour la mer Méditerranée comme très élevées. (Chamley 1987 in Tazi Ch et Touahir N, 2011).

1) Les résultats obtenus par l'analyse des HPA dans les deux matrices, eau et sédiment montrent que :

- Les résultats des HPA obtenus dans l'eau sont supérieurs à la norme **1,2 (µg/l)**, proposés par le réseau national d'observation
- la pollution par les HPA se concentre dans le sédiment marin.

2) L'analyse des sels nutritifs nous a permis de conclure que la distribution des sels nutritifs : nitrites, phosphates, silicates et surtout l'azote ammoniacal est principalement dépend de l'activité anthropique (domestique) et les eaux des rejets (l'entretien des navires).

Dans notre travail on a réalisé une seule sortie de prélèvement, et les résultats obtenus ne représentent qu'une estimation de l'état de pollution du port en un moment donné.

Pour avoir une évaluation définitive de l'état du port il faut faire un suivi des descripteurs de pollution dans l'eau et le sédiment dans les différentes saisons de l'année.

Bibliographie

Alzieu C., Abarnou A., Bassoullet A et Boutuer B., 1999. Dragage et environnement marin: Etats des connaissances. Ed. Ifremer. 223p.

Aminot A et Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin .Ed. CNEXO, Paris. 395p.

Aminot A et K erouel R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins : Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, France.336p.

Amrani S. et Ferhat R.A., 1994. Etude des caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques de l'eau dans un port de plaisance (sidi-Fredj). Mémoire de D.E.U.A. ISMAL, 78p.

Amaraoui.I et Iaiche.N, 2012. Paramètres environnementaux de la plage ouest de Sidi Fredj. Mémoire d'ingénieur d' tat ENSSMAL, 71 p.

Benboussad L, Chetouani R, 2011. La mesure des paramètres physico-chimiques et les hydrocarbures poly-aromatiques au niveau du port de Sidi Fredj. MEMOIRE (D.E.U.A) ENSSMAL,39p.

Boulahdid M., 1987. Analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer : Etude du mélange des masses d'eaux et de l'oxydation de la matière organique dans l'océan. *Thèse de Doctorat en géochimie fondamentale.* Ed, France. 266p.

Bontoux J., 1993. Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson. Ed. Technique et Documentation Lavoisier, 166p.

Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat en océanologie biologique, environnement marin. Université du Sud Toulon, France. 363p.

Chiffolleau J-François., 1994. Le Chrome en milieu marin. Edition Ifremer (François), P33.

Copin-Mont guy G., 1996. Chimie de l'eau de mer. Collection « synthèse ». Institut Océanographique de Paris. 319p.

Cossa, D., Elbaz-Poulichet,F., Gnassia-Barelli,M. et Romeo, M.,1993. Le plomb en milieu marin : Biogéochimie et  cotoxicologie. Ed. Ifremer. 75p.

FATTAL P., 2008. Pollution des cotes par les hydrocarbures. Presses universitaires de rennes, France : 395 p.

Galaf F et Ghannam S. 2003. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire de troisième cycle. Institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat. 101p.

Gaujous D., 1995. La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Ed. Technique et Documentation Lavoisier, 220p.

Goucem et Rebhi, 2011. Port de Sidi Fredj : Quantités de sédiments à draguer.27 p

Gomella C et Guerree H., 1978. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées.Ed.Eyrolles Paris, 262p.

Houma F., 2009. Modélisation et Cartographie de la Pollution Marine et de la Bathymétrie à partir de l'Imagerie Satellitaire. Thèse Doctorat Univ Paris 12. 214 p

Tréguer P, 1986. Ecosystèmes pélagiques marin. Collection d'écologie.19. Edt. Masson. Paris. 243 p.

Journal Officiel de la République Algérienne (JORA). N°26, Avril 2006.

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 Docteur de l'Université de Limoges, France, 159 p.

Kassar A, 2011. Suivi de la chlorophylle et du phytoplancton dans les zones côtières algéroises : Apport des mesures satellitaires à leur modélisation. *MEMOIRE de MAGISTER*, 152P.

KODEX .2006. Les sels nutritifs dans l'océan, 31p.

LACAZE J C., 1980. La pollution pétrolière en milieu marin. Ed. Masson, Paris : 118 p.

LACAZE J.C., 1996 (a). La pollution des mers. Edition : DOMINOS Flammarion, France, 128p.

Lacaze J.C ., 1996 (b). Eutrophisation de l'eau marine et continentale : causes, manipulation, conséquences et moyens de lutte. Edt. Ellipse.191 p.

Lefebvre G., 1978. Chimie des hydrocarbures. Edt.TECHNIP, 284 p.

Le Pimpec P., Linéard A., Bonnard R., Lafont M., Cazin B., Bossard Ph., Hubert B et Bray M., 2002. Guide pratique de l'agent préleveur : chargé de la police des milieux aquatiques. Ed Maurice Merlin. 159p

MENNAD M, 2008. Approche des systèmes d'information géographique (SIG) pour l'analyse spatio-temporelle de la pollution marine des eaux côtières. Application à la baie d'Alger. MEMOIRE de MAGISTER. 78P.

MIQUEL G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 346 p.

Ramade F., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ed. Ediscience international, Paris.690p.

Rejsek F., 2002. Analyse de l'eau : Aspects réglementaire et technique. Ed CRDP d'Aquitaine, France. 358p.

RODIER J., BAZIN C., CHAMBON P., BROUTIN J.-P., CHAMPSAUD H., RODI L., 1996. Analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition. Edition DUNOD, Paris, 1983p.

Rodier J., Bazin C., Broutin J.-P., Chambon P., Champsaur H et Rodi L., 2005. L'analyse de l'eau : eaux naturelle, eaux résiduaires et l'eau de mer. 8ème Ed. Dunod, paris. 1383p.

Rodier J., Bernard LEGUBE., Nicole MERLET et coll.2009. L'analyse de l'eau : eaux naturelle, eaux résiduaires et l'eau de mer. 9ème Ed. Dunod, paris. 1511p.

Tazi Ch Touahir N, 2011. Détermination de l'influence des rejets des eaux usées brutes sur la qualité bactériologique et physicochimique des eaux de mer. Cas d'EL KATTER (a proximité de port de Cherchell, wilaya de TIPAZA. Mémoire d'ingénieur d'état (ENSSMAL), 76p.

Annexes

Annexe I :

Tableau. I.1 : Températures mensuelles moyennes des maxima et des minima enregistrés sur une période de 10 ans (1999- 2009) dans la station météorologique de Dar El-Beida (Goucem et Rebhi, 2011).

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Juin	Aout	Sept	Oct	Nov	Déc
M (°C.)	18,5	19,1	22,1	23,7	28,9	32,7	35,5	36,1	32,6	29,6	23,3	19,4
m. (°C.)	5,3	5,35	8,04	9,94	14,1	18,1	21,3	22,2	19,3	16,7	10,8	7,43
(M+m)/2	11,9	12,2	15,1	16,6	21,1	25,4	28,4	29,1	26	22,8	17,1	13,4

M : moyenne mensuelle des températures maxima

m : moyenne mensuelle des températures minima

(M+m)/2 : Température moyenne mensuelle.

Tableau I.2 : Précipitations mensuelles enregistrées sur une période de 10 ans allant de 1999 à 2009 dans la station météorologique de Dar El-Beida (Goucem et Rebhi, 2011).

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juill	Aout	Sept	Oct	Nov	Déc
P (mm)	99,6	71,9	58,8	44,3	41,2	2,5	1,6	10,2	35,1	45	115	115,5

P : Précipitation exprimé en mm.

Annexes II :

Préparation des réactifs nécessaires pour la détermination de la DCO (Rodier, 2009) :

1- Solution de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 0,040 mol/l contenant du sulfate de mercure (II) :

Dissoudre 80 g de sulfate de mercure (II) dans environ 800 ml d'eau déionisée. Ajouter avec précaution 100 ml. Laisser refroidir puis ajouter 11,767 g de dichromate de potassium (préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures). Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume.

Cette solution est stable environ 1 mois.

2- Solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (sel de Mohr) $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 0,12 mol/l :

Dissoudre 47 g de sulfate de fer (II) et d'ammonium dans de l'eau déminéralisée, ajouter 20 ml l'acide sulfurique ($\rho = 1,84$). Après refroidissement, ajuster le volume à 1 L.

Le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours.

3- Solution de sulfate d'argent à 10 g/l dans l'acide sulfurique :

Dissoudre le sulfate d'argent (10g) dans 40 ml d'eau déionisée, ajouter 960 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) ($d = 1,84$) avec précaution.

4- Solution de ferroïne :

- Dissoudre 0,7 g de sulfate de fer (II) dans de l'eau distillée ;
- Ajouter 1,50 g de phénanthroline-1,10 monohydraté ;
- Diluer à 100 ml.

Annexe III :**Tableau III.1 :** Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006)

PARAMÈTRES	UNITÉS	VALEURS LIMITES
Température	°C	30
pH	-	6,5 à 8,5
MES	mg/l	35
DBO5	mg/l	35
DCO	mg/l	120
Azote Kjeldahl	mg/l	30
Phosphates	mg/l	02
Phosphore total	mg/l	10
Cyanures	mg/l	0,1
Aluminium	mg/l	3
Cadmium	mg/l	0,2
Fer	mg/l	3
Manganèse	mg/l	1
Mercure total	mg/l	0,01
Nickel total	mg/l	0,5
Plomb total	mg/l	0,5
Cuivre total	mg/l	0,5
Zinc total	mg/l	03
Huiles et Graisses	mg/l	20
Hydrocarbures totaux	mg/l	10
Indice Phénols	mg/l	0,3
Fluor et composés	mg/l	15
Étain total	mg/l	02
Composés organiques chlorés	mg/l	05
Chrome total	mg/l	0,5
(*) Chrome III +	mg/l	03
(*) Chrome VI +	mg/l	0,1
(*) Solvants organiques	mg/l	20
(*) Chlore actif	mg/l	01
(*) PCB	mg/l	0,001
(*) Détergents	mg/l	02
(*) Tensioactifs anioniques	mg/l	10

(*) Valeurs fixées par le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993.

Annexe IV

Dosage des sels nutritifs

- **Dosage d'azote ammoniacal**

- **Principe**

Il s'agit de la méthode de Korolef (1969).

Dans un premier temps l'ammoniac forme une monochloramine avec l'hypochlorite en milieu légèrement basique, cette dernière réagit avec le phénol en présence d'un excès d'hypochlorite pour former le bleu de l'indophénol absorbant à 630 nm.

Cette méthode consiste à doser la totalité de l'azote ammoniacal.

- **Mode opératoire**

- **Préparation des réactifs**

- Réactif I : Solution de phénol-nitroprussiate

Pour 1 l de réactif, dissoudre 35 g de phénol et 400 mg de nitroprussiate de sodium dans de l'eau distillée et compléter à 1 l.

- Réactif II : solution alcaline d'hypochlorite

Pour 1l de réactif :

Dissoudre 280 g de citrate trisodique et 22 g de soude dans environ 800 ml distillée.

Ajouter un volume de solution de hypochlorite correspondant à 1,4 g de chlore et compléter jusqu'à 1l.

- **Solution étalon primaire d'ammonium**

Dissoudre 0,661g de sulfate d'ammonium dans un litre d'eau distillée.

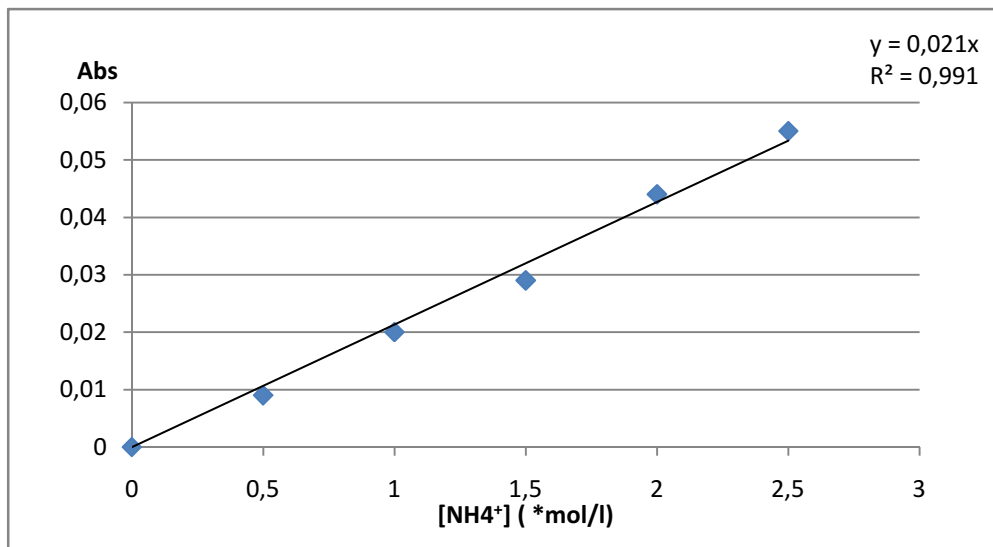
1ml contient 10 μ mol d'ammonium.

- **Procédure général d'analyse**

- Prendre 100 ml de la solution à analyser et ajouter 3 ml de réactif I, agiter et bien homogénéiser.
- Ajouter sans attendre 3 ml de réactif II, placer immédiatement à l'abri de la lumière pendant 6 à 8 heures.
- Mesurer l'absorbance à 630 nm.

- **Etalonnage**

Tracer la droite d'étalonnage $Abs = f(C)$ à partir des résultats de l'analyse des étalons figure(V.1).



Figure(V.1) : Courbe d'étalonnage de l'ammonium

- **Dosage des nitrites**

➤ **Principe :**

En milieu acide ($pH < 2$) les nitrites libèrent de l'acide nitreux (HNO_2) qui réagit avec une amine aromatique la sulfanilamide pour donner un composé diazoïque.

En présence de dihydrochlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine, il se forme un complexe de couleur rose dosé par colorimétrie (méthode Griess) mesuré à 543 nm.

Cette méthode est appliquée à l'eau de mer par Bendschneider et Robinson (1952).

➤ **Mode opératoire**

- **Préparation du réactif colorant**

Produits chimiques exigés :

Acide o-phosphorique H_3PO_4 (85%).....	50 ml.
Sulfanilamide $C_6H_8N_2O_2S$	10g.
α -Naphtyléthylène diamine dihydrochloride $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$	0,5g.
Eau distillée H_2O	850 ml.

Préparation :

Diluer l'acide o-phosphorique dans ± 750 ml d'eau distillée. Ajouter la sulfanilamide et le α -Naphthyléthylène 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.

- **Préparation de la solution étalon nitrite à $5000\mu\text{mol/l}$**

Dissoudre 0,345 g de nitrate de sodium (NaNO_3) dans de l'eau distillée et compléter jusqu'à 1 L, cette solution est stable 1à2 mois et doit être conservée au froid à l'abri de la lumière.

1 ml contient $5\mu\text{mol}$ de nitrite.

- **Procédé général d'analyse**

Introduire dans une éprouvette 50 ml de la solution à analyser (étalon ; échantillon) et ajouter 2ml de réactif colorant, attendre quelque minutes et faite la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 543\text{nm}$.

- **L'étalonnage**

On utilise une gamme d'étalonnage à base d'une solution étalon secondaire de nitrite et on trace la graphe $\text{Abs} = f(C)$

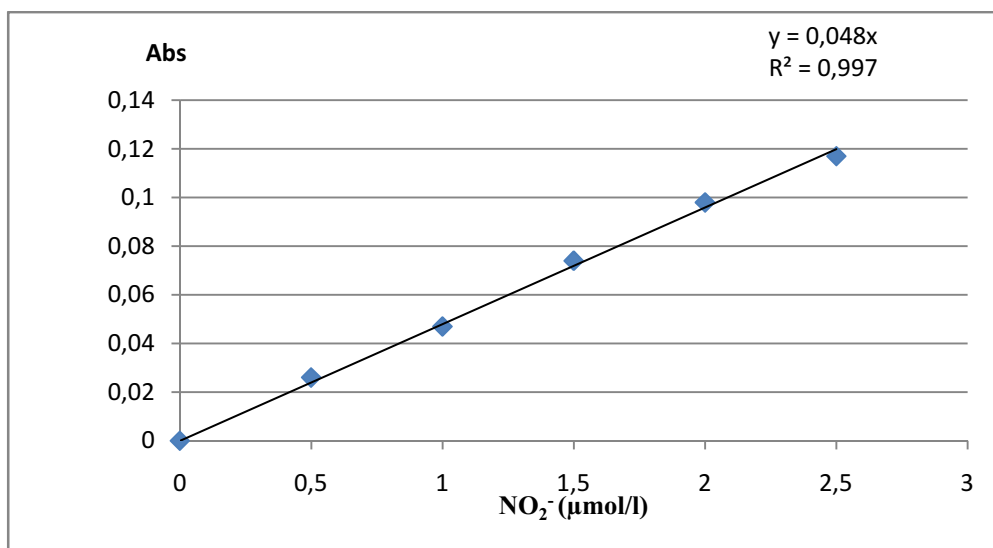


Figure (V.2) : la courbe d'étalonnage des nitrites

3) Dosage des ions nitrates

➤ Principe

La méthode utilisée est fondée sur le dosage des ions nitrites obtenus par réduction quantitative (>95%) des ions nitrates.

On mesure en réalité la somme des concentrations des ions $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ par déduction de la concentration en nitrites déterminée sans réduction, on obtient la concentration des ions nitrates.

➤ Mode opératoire

• Préparations des réactifs

4) Réactif I : solution de sulfanilamide

Diluer 50 ml de l'acide chloridrique concentré ($d= 1,18$) dans environ de 300 ml de l'eau distillée et dissoudre 5 g de sulfanilamide dans cette solution et compléter à 500 ml.

• Réactif II : solution de N-naphtyl-Ethylènediamine

Dans 500 ml d'eau distillée dissoudre 0,5 g de dichloridrate de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine.

• Solution concentrée de sulfate d'ammonium

Préparer une solution de 250g de chlorure d'ammonium NH_4Cl par litre dans de l'eau distillée.

• Solution diluée de sulfate d'ammonium

Diluer 40 fois la solution précédente avec de l'eau distillée.

• Solution de sulfate de cuivre

Dans 500 ml d'eau distillée dissoudre 10 g de sulfate de cuivre pentahydrate ($\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$).

• **Préparation de la solution étalon nitrate à 5000 $\mu\text{mol/l}$**

Dissoudre 0,506 de nitrate de potassium anhydre dans un litre d'eau distillée et ajouter 1 ml de chloroforme.

1 ml contient 5 μmol de nitrate.

• **Préparation de la colonne de réduction**

- Laver environ de 50 g de grains à l'acide chloridrique 2 mol/l puis rincer à l'eau distillée.
- Laver rapidement à l'acide nitrique 0,3 mol/l puis rincer à l'eau distillée.

- Laver à nouveau à l'acide chlorhydrique 2 mol/l pour chasser les ions NO_3^- et rince abondamment à l'eau distillée.
- Traiter le cadmium par 100 à 150 ml de solution de sulfate de cuivre : dans un erlenmeyer agiter le cadmium avec cette solution et laisser en contact pendant plusieurs minutes ; la solution se décolore
- Laver ensuite abondamment à l'eau distillée par débordement de l'erlenmeyer pour ne jamais mettre en contact le cadmium traité avec l'air jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fines particules en suspension.
- Retourner l'erlenmeyer sur la colonne sans y faire entrer d'air et faire tomber le cadmium jusqu'à une hauteur de 15 à 20 cm tout en tapotant la colonne pour obtenir un tassement régulier.
- Laver abondamment la colonne avec la solution diluée de chlorure d'ammonium.

- **Analyse de la concentration totale nitrite+nitrite**

- Prendre 100 ml d'échantillon et ajouter 2 ml de la solution concentrée de chlorure d'ammonium.
- Conditionner la colonne avec environ de 5 ml de cette solution pour diminuer les risques d'interférences entre échantillons successifs.
- Verser alors le reste de l'échantillon.
- Rejeter les 30 premiers ml.
- Recueillir 50 ml de l'échantillon dans un erlenmeyer.
- Ajouter aussitôt 1ml de réactif 1 et laisser reposer 2 à 8 minutes.
- Ajouter 1ml de réactif 2 et laisser reposer 10 minutes mais pas plus de 2 heures.
- Mesurer l'absorbance de l'échantillon à 543 nm.

Contrôle du rendement de réduction

Préparer une solution à $20\mu\text{mol/l}$ en mettant dans une fiole jaugée 2ml de la solution étalon nitrate et en complétant à 500 ml avec de l'eau distillée.

Passer la solution dans la colonne et mesurer l'absorbance.

Calculer le rendement de réduction **R** avec ($R < 1$).

Contrôle la réduction des ions nitrites

On procède exactement comme pour la mesure de rendement de la réduction des ions nitrates en préparant une solution de 20 µmol/l de nitrite et la faire passer à travers la colonne réductrice afin de mesurer la fraction des ions nitrites non réduites soit **r**.

➤ **Calcul et expression des résultats**

$$[\text{NO}_3^-] \text{ µmol/l} = C * 1/R - [\text{NO}_2^-] * r/R$$

[NO₃⁻] µmol/l : concentration des ions nitrates de l'échantillon.

C: concentration de nitrate +nitrite.

[NO₂⁻] : concentration de l'échantillon en nitrite.

Les concentrations sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage de nitrite figure (V.2).

• **Dosage des orthophosphates**

➤ **Principe**

Le principe du dosage des orthophosphates selon la méthode de Murphy et Riley repose sur la réaction de l'anion orthophosphate (PO₄³⁻) avec l'ion molybdate d'ammonium et l'ion oxydrate de potassium (Antimoine) en milieu acide pour la formation de l'acide phosphomolybdique. Cet acide est réduit par l'acide ascorbique en bleu de molybdène dont l'absorbance à 885nm.

➤ **Mode opératoire**

• **Préparation des réactifs**

• Réactifs solution de molybdate d'ammonium :

Dissoudre 15 g de paramolybdate d'ammonium (NH₄)₆ Mo₇O₂₄, 4H₂O dans 500ml d'eau distillée, elle doit être conservée dans un flacon en plastique à l'abri de la lumière ; la solution est stable indéfiniment.

• Acide sulfurique :

Dans une fiole en verre avec un fond d'eau distillée ajouter petit à petit 70 ml d'acide sulfurique (densité =1,84) .compléter le volume jusqu'à le trait de jauge 500 ml.

- Solution d'acide ascorbique :

Dissoudre 11g d'acide ascorbique (C₆H₈O₆) dans 800 ml d'eau distillée, ajouter 60 ml d'acétone (C₃H₆O) et compléter à l'eau distille jusqu'à 1000 ml par l'eau distillée.

- Solution de d'oxytartrate de potassium et d'antimoine :

Dissoudre 0,34 d'oxytartrate de potassium et d'antimoine(III) (KSbO) C₄H₄O₆ dans 250 ml d'eau distillée . Cette solution se conserve plusieurs mois en réfrigérateur.

Le mélange des réactifs

- 100 ml de solution de molybdate d'ammonium
- 250 ml d'acide sulfurique 2,5 mol.l⁻¹
- 100ml se solution d'acide ascorbique
- 50ml de solution d'oxytartrates de potassium et d'antimoine

- **Préparation de la solution étalon**

Solution étalon concentrée de phosphate à 5000 µmol/l

En dissoudre 0,6805 g dihydrogénophosphate de potassium anhydre de pureté garantie (KH₂PO₄)pour 1 l de solution préparée en fiole jaugée avec de l'eau déminéralisée et ajouter 1 ml chloroforme

1 ml contient 5 µmol de phosphate.

Solution étalon diluée de phosphate à 500 µmol/l

Diluer 10 fois la solution étalon concentrée pour obtenir la solution étalon diluée :

1 ml contient 0, 5 µmol de phosphate.

Cette solution se conserve quelques jours au réfrigérateur.

- **Procédure générale de dosage**

En application au protocole de dosage des orthophosphates selon la méthode de Murphy et Riley, nous ajoutons à 50ml de chaque étalon, 5ml du réactif précédemment préparée,

Attendons 5 minutes puis mesurons leur absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre (réglé à la longueur d'onde de 885nm)

Soit la droite d'étalonnage Figure (V.3)

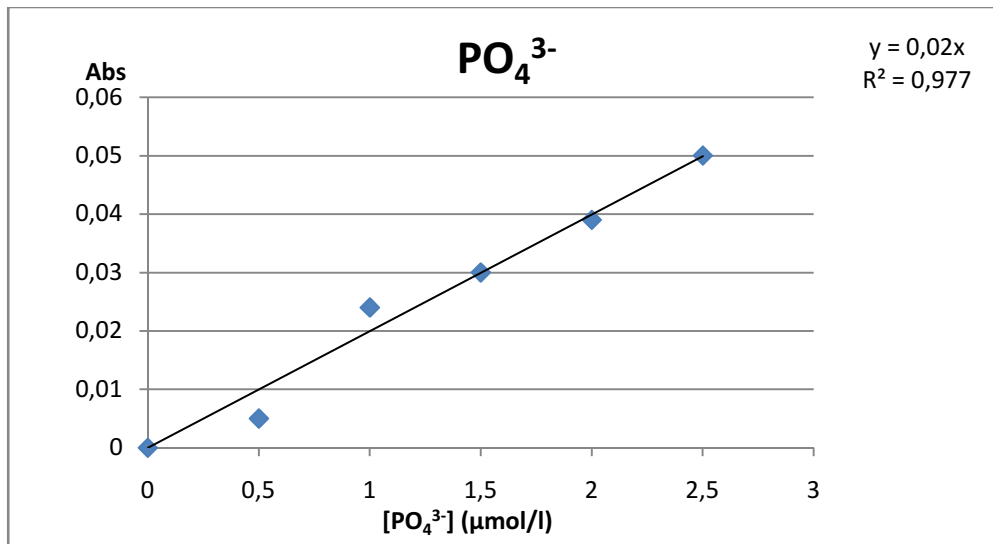


Figure (V.3) : la courbe d'étalonnage des orthophosphates.

On procède la même méthode pour l'analyse des échantillons.

5) Dosage des silicates

➤ Principe

L'analyse est effectuée selon la méthode de Mullin et Riley (1955) adaptée par Strickland et Parson (1972). Le dosage est fondé sur la formation du complexe silicomolybdique qui après réduction donne une coloration bleu intense.

➤ Mode opératoire

- **Préparation des réactifs**
- Réactif I : réactif au molybdate

Pour 500 ml de réactif :

Dissoudre 4g de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en poudre dans environ de 300 ml d'eau distillée.

Ajouter 12 ml d'acide chloridrique concentré ($d = 1,18$) mélanger et compléter jusqu'à 500ml avec de l'eau distillée.

- Solution de métol-sulfite

Dans 500 ml d'eau distillée

Dissoudre 6 g de sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 et ajouter 10 g de métol (sulfate de p-méthylaminophenol, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$).

- Solution saturée d'acide oxalique

Agiter 50 g d'acide oxalique $C_2H_2O_4$, $2H_2O$ avec 500 ml d'eau distillée, laisser décanter et prendre le surnageant.

- Solution d'acide sulfurique

Ajouter avec précaution et en mélangeant au fur et à mesure 250 ml d'acide sulfurique concentré de ($d= 1,84$) à 250 ml d'eau de distillée.

- Réactif II : réducteur

Ce réactif est obtenu en mélangeant les réactifs si dessus dans les proportions suivantes :

- 100 ml de solution de méthol-sulfite.
- 60 ml de solution d'acide oxalique.
- 60 ml d'acide sulfurique.

Compléter avec de l'eau distillée pour obtenir 300 ml de solution

Cette solution est préparée juste avant utilisation et ne se conserve pas.

- **Procédure général d'analyse**

- Introduire dans une éprouvette de 50 ml, 10ml de réactif I
- Ajouter à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution à analyser (étalon ou échantillon), mélanger et laisser 10 minutes mais pas plus de 30 minutes.
- Ajouter rapidement le réactif II pour compléter à 50 ml et mélanger aussitôt
- Attendre de 2 à 3 heures et faite la lecture de l'absorbance à $\lambda= 810$ nm.

- **Étalonnage**

On trace la droite d'étalonnage $Abs = f(C)$ à partir des résultats obtenus de l'analyse des échantillons. Figure (V.4)

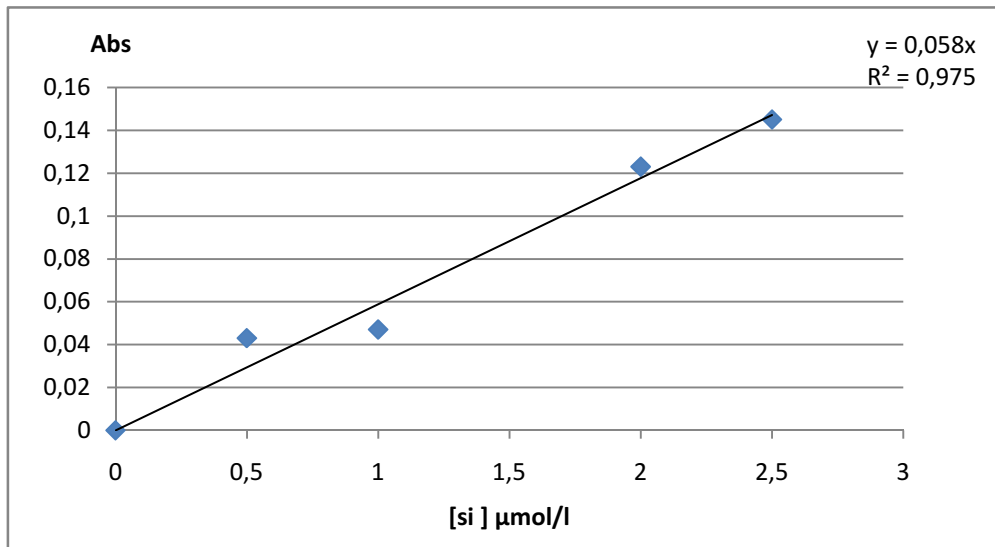


Figure (V.3) : la courbe d'étalonnage des silicates.