

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



**Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention
d'un diplôme d'ingénieur en sciences de la mer**

Option : Environnement marin

Réalisé par :

IDDIR Sihem

Thème :

**Evaluation de l'état de la pollution par les
hydrocarbures polyaromatiques dans les eaux et
sédiments de la baie de Bou-Ismaïl**

Soutenu le 06/07/2013 devant le Jury :

Mr. Y. HAMDENE, Maître de conférences A, ENSSMAL	Président
Mr. M. DRICHE, Maître de conférences B, ENSSMAL	Examineur
Mr. H. LOURGUIOUI, Maître assistant A, ENSSMAL	Examineur
Mr. M. BOULAHIDID, Professeur, ENSSMAL	Encadreur
Mme. L. BENTCHIKOU, Maître assistante A, ENSSMAL	Co-encadre

Je tiens à remercier dieu qui m'a donné la santé et le courage pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail à :

**Mes parents ;
Mes frères et sœurs
et à ma grande famille**

A tous mes amis

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier :

Monsieur le Professeur BOULAHIDID pour avoir accepté de diriger ce travail. Pour sa confiance, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils qu'il a tenu à me prodiguer au cours de la réalisation de ce travail ;

Monsieur HAMDENE de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire ;

Monsieur DRICHE et monsieur LOURGUIOUI, pour avoir accepté de juger ce manuscrit et de participer à ce jury.

Madame BENCHIKOU, co-encadreur de ce travail, pour son aide, ses conseils et ses recommandations.

Toute l'équipe du laboratoire de Sidi-Fredj, MAZOUZ, FARIZA, BOUDJELLAL et EDDALIA. Un grand merci pour votre aide, vos conseils et vos encouragements.

Tous les membres de ma famille qui ont toujours été présents pour moi, et qui m'ont sans cesse soutenue même dans les moments difficiles avec leurs encouragements et leurs conseils.

Toutes les personnes qui m'ont aidé, de proche ou de loin, pour réaliser ce travail.

...à la mémoire de mon grand père

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I. POLLUTION MARINE	3
I.1. Définition	3
I.2. Classification des pollutions	3
I.2.1. Pollution chimique	3
I.2.2. Pollution biologique	4
I.2.3. Pollution physique	4
II. Pollution par les hydrocarbures	4
II.1. Définition des hydrocarbures	4
II.2. Origine des hydrocarbures dans l'environnement marin	6
II.2.1. Origine anthropique	6
II.2.1.1. La pollution par les hydrocarbures provenant des navires	6
II.2.1.2. Pollution opérationnelle	7
II.2.1.2.1. Pollution des pétroliers (slops)	7
II.2.1.2.2. Pollution générée par tous les navires (sludges)	7
II.2.1.3. La pollution d'origine accidentelle en mer méditerranée	7
II.2.2. Origine naturelle	8
II.2.2.1. Suintement sous-marin naturel	8
II.2.2.2. Source biogènes	8
II.3. Propriétés physiques des hydrocarbures	9
II.3.1. La densité	9
II.3.2. La viscosité	10
II.3.3. Le point d'ébullition	10
II.3.4. Autres propriétés physiques des hydrocarbures	10
II.4. Classification des hydrocarbures	10
II.4.1. Les hydrocarbures aliphatiques	10
II.4.1.1. Les paraffines (les Alcanes)	10
II.4.1.2. Les oléfines (Alcènes)	12
II.4.1.3. Les acétyléniques (les Alcynes)	12

II.4.2. Les hydrocarbures naphthéniques.....	13
II.4.3. Les hydrocarbures aromatiques	13
II.4.3.1. Origine des hydrocarbures polyaromatiques	14
II.4.3.1.1. Origine pyrolytique	14
II.4.3.1.2. Origine pétrogénique.....	15
II.4.3.1.3. Origine diagénétique	15
II.4.3.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures polyaromatiques.....	16
II.4.3.2.1. Propriétés physiques	16
II.4.3.2.2. Propriétés chimiques.....	16
II.5. Comportement dans le milieu marin.....	17
II.5.1. Etalement	18
II.5.2. Evaporation.....	18
II.5.3. Emulsification.....	19
II.5.4. Sédimentation	20
II.5.5. Solubilisation	21
II.5.6. Photo-oxydation.....	21
II.5.7. Sédimentation	21
II.6. Les impacts environnementaux des hydrocarbures	22
II.6.1. Impact sur les communautés vivantes dans la colonne d'eau.....	24
II.6.2. Impacts sur le phytoplancton	24
II.6.3. Impact sur le zooplancton.....	24
II.6.4. Impact sur les espèces benthiques	24
II.6.5. Impact sur les phanérogames marines	25
II.6.6. Impact sur les oiseaux	25
II.6.7. Impact sur les poissons	25
II.6.8. Impact des hydrocarbures sur l'homme	26

Chapitre II : Présentation de la zone d'étude

II.1. Présentation générale de la zone d'étude	27
II.1.1. Sédimentologie de la baie de Bou-Ismaïl.....	27

II.1.2. Courantologie	28
II.1.3. Réseau hydrologique	29
II.2. Sources de pollution dans la baie de Bou-Ismaïl	30

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1. Travaux effectués en mer	32
III.1.1. Prélèvement d'eau et localisation des stations	32
III.1.2. Prélèvement des sédiments superficiels	32
III.1.3. Mesure des paramètres physico-chimique	33
III.1.3.1. La température	33
III.1.3.2. Salinité.....	33
III.1.3.3. Potentiel d'hydrogène.....	33
III.1.3.4. Oxygène dissous.....	34
III.2. Travaux effectués aux laboratoires	34
III.2.1. Conditionnement du matériel utilisé	34
III.2.2. Conditionnement du matériel utilisé	34
III.2.2.1. Produits solides	34
III.2.2.2. Les produits liquides	35
III.2.3. Quantification de la matière organique dans l'eau de mer	35
III.2.4. Traitement de l'eau de mer pour l'analyse des hydrocarbures.....	36
III.2.5. Traitement des sédiments superficiels marins pour l'analyse des hydrocarbures	39
III.2.5.1. Protocole d'extraction des hydrocarbures dans le sédiment	40
III.3. Technique d'analyse des hydrocarbures	41
III.3.1. Spectrofluorométrie à rayonnement ultraviolet (S.F.U.V).....	42
III.3.1.1. Principe.....	42
III.3.1.2. Appareillage analytique.....	42
III.3.1.3. Etalonnage et préparation des standards	43
III.3.1.4. Le blanc de procédure	44
III.3.1.5. Limite de détection.....	44
III.3.1.6. Mesure des intensités de fluorescence.....	44
III.3.1.7. Calcul des concentrations finales en hydrocarbures polyaromatiques.....	44

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Evaluation de l'état de la pollution de la baie de Bou-Ismaïl	46
IV.1.1. Température	46
IV.1.2. Salinité	47
IV.1.3. Oxygène dissous	48
IV.1.4. Matière organique	49
IV.1.5. Les hydrocarbures polycycliques dans l'eau	50
IV.1.6. Hydrocarbures polycycliques dans les sédiments	52
IV.1.7. Corrélation entre la concentration des HAP (ug/g), MO (%) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl	54
IV.2. Evolution de l'état la pollution par les hydrocarbures entre 2012 et 2013 dans la baie de Bou-Ismaïl	54
IV.2.1. Dans les eaux de la baie de Bou-Ismaïl	54
IV.2.2. Dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl	55
IV.3. Évaluation de La pollution dans la côte Algérienne	56
Conclusion	58
Références bibliographiques	60

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Estimation des apports de pollutions par les hydrocarbures dans l'océan	8
Figure 2 : Classement des hydrocarbures selon leur structure.....	10
Figure 3 : Structure des HAP	12
Figure 4 : Mécanisme de pyrosynthèse à partir de l'éthane.....	13
Figure 5 : Un schéma hypothétique pour l'aromatisation des précurseurs naturels: (a) β -amyrine, (b) lupéol.....	14
Figure 6 : Processus de vieillissement et de transport des hydrocarbures à la surface de l'eau.....	17
Figure 7 : Profil d'étalement d'une nappe d'hydrocarbures	18
Figure 8 : Nappe émulsionnée.....	18
Figure 9 : Les effets typiques sur les organismes varient de la toxicité (particulièrement pour les hydrocarbures pétroliers légers) à l'engluement (fiouls intermédiaires et lourds (IFO et HFO) et résidus (vieillis)	22
Figure 10 : Relation entre les hydrocarbures, condition du milieu, type de côte et le vivant	22
Figure 12 : Localisation géographique de la baie de Bou-Ismaïl.....	28
Figure 13 : Sédimentologie de la baie de Bou-Ismaïl.	29
Figure 14 : Schéma de circulation de l'eau d'origine Atlantique.	30
Figure 15 : Réseau hydrographique de la baie de Bou-Ismaïl.	32
Figure 16 : Carte des pressions naturelles et anthropiques dans la baie de Bou-Ismaïl.	32
Figure 17 : Choix et localisation des stations.	37
Figure 18 : Carte des pressions naturelles et anthropiques dans la baie de Bou-Ismaïl.	38
Figure 19 : Dispositifs du traitement de la matière organique.	39
Figure 20 : Dispositif d'extraction des hydrocarbures dans l'eau.....	41
Figure 21 : Evaporateur rotatif.....	44
Figure 22 : Etapes d'extraction des hydrocarbures dans le sédiment.....	46
Figure 23 : Courbe d'étalonnage à 360 nm pour le dosage des HPA par SFUV.....	47
Figure 24 : Variations de la température dans les eaux de la baie de Bou-Ismaïl.....	48
Figure 25 : Variations de la salinité dans la baie de Bou-Ismaïl.....	49
Figure 26 : Variations des teneurs en oxygène dans la baie de Bou-Ismaïl.	50
Figure 27 : Variations des concentrations en MO (%) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl. .	51
Figure 28 : Distribution des teneurs en matière organique dans le site d'étude.....	51
Figure 29 : Variations des concentrations des HAPs (ug/l) dans la baie de Bou-Ismaïl.....	53

Figure 30 : Représentation des teneurs en HAPs dans l'eau sur la carte	53
Figure 31 : Représentation des teneurs en HAP dans le sédiment sur la carte	55
Figure 32 : Variations des concentrations des HAP (ug/g) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl.....	56
Figure 33 : Corrélation entre les teneurs en matière organique (%), et teneurs en HAP (ug /g) dans les sédiments.	57
Figure 34 : Evaluation des teneurs en HAP (ug/l) entre 2012 /2013.....	58
Figure 35 : Evaluation des teneurs en HAP (ug/g) entre 2012 /2013.....	59

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I: Accidents de pétrole survenu près des côtes algériennes depuis 1980.....	8
Tableau II : Evaporation approximative pour différentes catégories d'hydrocarbures.....	19
Tableau III : Les rejets d'eaux usées dans la wilaya de Tipaza.....	31
Tableau V : Référence et utilisation des produits chimiques solides dans le traitement des hydrocarbures	34
Tableau VI : Références et utilisation des produits chimiques liquides dans le traitement des hydrocarbures	35
Tableau VI : Concentrations des différents standards préparés à partir de la solution mère....	43
Tableau VII : Résultats des paramètres mesurés dans la baie de Bou-Ismaïl	46
Tableau VII : Comparaison entre les teneurs en hydrocarbures polyaromatiques étudiés dans l'eau de mer de surface de la côte Algérienne et en méditerranée.....	57
Tableau IX : Comparaison entre les teneurs en hydrocarbures polyaromatiques étudiés dans le sédiment de la Cote Algérienne et en méditerranée.....	57

Liste des abréviations

Liste des abréviations

C.O.I : Commission Océanographique Intergouvernementale.

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

L.E.M : Laboratoire d'Etudes Maritimes.

MES : Matière en suspension.

MO : Matière organique.

PH : Potentiel d'hydrogène.

PSU : Practical salinity unit.

T : Température.

S.F.U.V : Spectrofluorimétrie ultra-violet.

St : Stations.

Introduction

Introduction

Le milieu marin représente un enjeu considérable en termes de développement socioéconomique. Ces dernières décennies, la pollution des océans à travers le monde est devenue un sujet de préoccupation croissante à l'échelle internationale.

La mer méditerranée est soumise à un problème grave de pollution dû à l'accroissement des apports anthropogéniques côtiers de ses pays riverains en voie d'industrialisation. La civilisation moderne et l'activité de l'homme sont indéniablement les causes principales de la contamination de l'hydrosphère. (Salomon, 2003; Houma *et al.*, 2005(a); Lambert *et al.*, 1981 *in* Houma, 2009).

Les zones portuaires, qui comptent parmi les régions côtières les plus polluées, menacent les communautés benthiques et pélagiques (Boeining 1999 ; Viaroli *et al.*, 2005 ; Warwick, 2005 *in* Rouane-Hacene, 2013).

Le même constat est fait pour l'Algérie. Ainsi au cours des dernières décennies les zones côtières ont été le théâtre d'un développement accéléré et d'une pression démographique très importante. Environ 45% de la population est accentuée sur la bande étroite du littoral, en particulier dans les zones industrielles et portuaires, comme Alger, Oran, Annaba, Arzew, et Skikda (Grimes, 2003).

Le développement considérable de la pétrochimie, lié à la croissance des industries productrices de matières plastiques, de fibres et de caoutchoucs synthétiques, de détergents et de nombreux autres produits de la chimie organique requiert chaque année des quantités plus importantes de matières premières hydrocarbonées (Boughrira, 2012).

Parmi ces derniers, on y retrouve les hydrocarbures polyaromatiques. On raison de leur toxicité et de leurs répartitions dans l'environnement aquatique, ils attirent l'intention de nombreux scientifiques. Les HAPs ont une origine à la fois naturelle (incendies de forêts), et anthropogénique, cette dernière inclus à la fois la combustion incomplète de la matière organiques (pyrolytique), et le déversement lors du transport maritime (pétrogénique) (Olajire *et al.*, 2004). En raison de leur faible solubilité et hydrophobicité, ils s'intègrent facilement avec les matières organiques et inorganiques en suspension dans l'eau.

Il apparait donc nécessaire de mettre en œuvre des réseaux de surveillance, qui se chargent de l'évaluation du degré de contamination par les hydrocarbures, notamment ceux polyaromatiques, le long des côtes de notre pays, afin de révéler les éventuelles sources de

pollution et de permettre sa prise en charge par les dispositifs disponibles et les moyens nécessaires et adéquats.

Dans cette optique, notre étude est réalisée pour faire un suivi de la pollution par les hydrocarbures dans la côte algéroise.

Cette étude est structurée en plusieurs chapitres :

- Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique sur les hydrocarbures rappelant, leurs : classification, grandes caractéristiques physico-chimiques, ainsi que les impacts et conséquences de leurs disponibilité en milieu marin.
- Le chapitre II dédié à une description générale de la zone d'étude et son état de pollution.
- Le chapitre III illustre les méthodes appliquées pour l'analyse des hydrocarbures polycycliques dans les deux matrices eau et sédiment marin.
- Le chapitre IV présente les résultats obtenus lors de cette étude, concernant les paramètres physicochimiques à savoir la température, la salinité, l'oxygène dissous et le PH, ainsi que, les résultats d'analyse des HPA dans l'eau et le sédiment marin.

Synthèse

Bibliographique

I. POLLUTION MARINE

I.1. Définition

La pollution marine est une modification défavorable, généralement provoquée par l'Homme, de la qualité de l'eau de mer (**Ramade, 2000**).

La pollution marine a été défini, par la commission océanographique Internationale de l'UNESCO, comme étant "l'introduction par l'homme directement ou indirectement, de substances ou d'énergie dans le milieu marin (y compris les estuaires) occasionnant des effets néfastes tels que les nuisances envers les ressources biologiques, des risques pour la santé de l'homme, des entraves aux activités maritimes (y compris la pêche), une altération de la qualité de l'eau de mer de point de vue de son utilisation et une dégradation des valeurs d'agrément."

En général, on peut s'attendre qu'une substance soit un polluant dangereux si, sous des circonstances normale de production et d'utilisation, celle-ci :

- ➔ A des effets biologiques significatifs même à des petites concentrations ;
- ➔ Diffuse facilement dans l'air, est soluble dans l'eau et a une tendance particulière à s'accumuler dans des tissus vivants ;
- ➔ Est persistante ;
- ➔ Donne des produits dérivés ou des combinaisons dont la toxicité, la persistance et la capacité d'atteindre ou s'accumuler dans des cibles est égale ou dépasse les valeurs de la matière d'origine ;
- ➔ Affecte une large gamme d'organisme, et ceux en rapport direct avec l'homme ou qui jouent un rôle central dans la stabilité de l'écosystème ;
- ➔ Est produite à grande échelle au niveau de l'écosystème (**Emilia, 2004**).

I.2. Classification des pollutions

I.2.1. Pollution chimique

Elle est due au déversement de substances chimiques telle que les hydrocarbures, les détergents, biocides (pesticides, organochlorés et organométalliques), métaux lourds (Zinc, Cadmium, Mercure,...), ou encore à la dissolution des sels minéraux (nitrates, nitrites et chlorures) (**Bellan et Perres, 1994 ; Galaf et Ghannam, 2003 in Boughrira, 2012**).

I.2.2. Pollution biologique

Les micro-organismes parviennent dans les eaux marines par l'intermédiaire des déversements en mer d'eaux usées d'origine domestique ou agricole riches en matière fécale, qui en conséquences portent atteinte à la pêche, la pisciculture et conchyliculture, le tourisme et la qualité des eaux de baignade (**Gaujous, 1998**).

Indépendamment des polluants microbiens (bactéries, virus), l'invasion d'une mer par des espèces marines exogènes, qu'il s'agisse de virus, d'invertébrés, d'algues ou de poissons est un phénomène qui a profondément perturbé les zones côtières (**Lacaze, 1996**).

I.2.3. Pollution physique

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau (**Kankou, 2004**). Nous distinguons successivement les matières en suspension, les immersions au large, les apports d'eau douce, les macro-déchets, le réchauffement des eaux et les radiations ionisantes.

L'aménagement des fleuves et des rivières, le lessivage des sols suite à des déforestations et les rejets urbains entraînent un grand mouvement de particules en milieu marin (**Lacaze, 1996**).

Il est à noter que les sources des différents polluants et leurs effets sur l'environnement sont illustrés dans le tableau I

II. Pollution par les hydrocarbures

II .1. Définition des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés de chaînes moléculaires constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène (C et H). Ils disposent donc de quatre liaisons obligatoires correspondant à quatre électrons. Un atome de carbone peut être relié à quatre d'hydrogène ou à d'autres atomes de carbone, par ces liaisons simples, double ou triples. Dans ces deux derniers cas, les chaînes existent d'autres éléments minoritaires qui sont des composants qui contiennent des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène (**Fattal, 2008**).

II.2. Origine des hydrocarbures dans l'environnement marin

Les hydrocarbures sont présent dans l'environnement de fait de différents processus à savoir la biosynthèse par les organismes vivants, les pertes à partir du transport ou de l'utilisation à partir du transport et de l'utilisation des carburants fossiles, la pyrolyse des matières organiques à haute températures et la combustion des charbons et pétroles.

Donc, les hydrocarbures dans l'environnement marin peuvent avoir trois origines principales (Figure : 1) :

- ➔ Les rejets industriels et urbains, sources d'hydrocarbures pétroliers ou pyrolytiques ;
- ➔ Les végétaux aquatiques (phytoplancton, macrophytes) et organismes hétérotrophiques (zooplancton, bactério-plancton) ;
- ➔ Les végétaux supérieurs terrestres via la matière organique détritique des sols, résultant du drainage des bassins versants.

Notons que la première source est anthropique, alors que les deux dernières sont biogéniques, donc issues de la biosynthèse récente.

II.2.1. Origine anthropique

Parmi ces sources, on trouve (Olajire *et al.*, 2005) :

- ✓ les fuites lors du forage off-shore ;
- ✓ les naufrages de pétroliers ;
- ✓ la part due au transport maritime (chargement, déchargement, déballastage) ;
- ✓ les accidents des navires pétroliers ;
- ✓ les activités industrielles ;
- ✓ les rejets des eaux chargées en hydrocarbures industriels ;

Les produits pétroliers sont introduits dans le milieu marin sous forme de produits raffinés (carburants, huiles) dont la composition dépend du pétrole et des opérations subies au cours du raffinage.

II.2.1.1. La pollution par les hydrocarbures provenant des navires

La pollution par les hydrocarbures, liée au transport maritime, présente principalement deux origines : opérationnelle et accidentelle. La pollution opérationnelle et la pollution accidentelle, bien que se produisant toutes les deux au cours du transport maritime, n'ont pas la même cause.

II.2.1.2. Pollution opérationnelle

La pollution opérationnelle résulte de l'exploitation normale des navires principalement le lavage des cuves et la vidange des eaux de ballast (le ballastage). Elle se manifeste par d'autres substances nocives.

II.2.1.2.1. Pollution des pétroliers (slops)

Les opérations de déballastage devraient se réaliser dans des installations contrôlées qui sont "les stations de déballastages". Cependant, la réalité est autre. Les pétroliers rejettent souvent leurs ballasts en pleine mer. Ceci génère une pollution significative, vu que le volume du ballast est de l'ordre de 1/5 le volume du navire.

Après le déchargement de la cargaison, une certaine quantité de pétrole tapisse les parois internes des citernes. Cette quantité est de l'ordre de 0,5% la cargaison. Le lavage des parois internes des citernes à l'eau de mer a été remplacé au début de 1971 par la technologie *Crude Oil washing System* (COWs) ayant un pouvoir dissolvant plus efficace (**Laotbozzi, 2009 in Al Bakajaji, 2011**).

II.2.1.2.2. Pollution générée par tous les navires (sludges)

La propulsion des navires utilise du fuel brut de bas de gamme. Sa consommation nécessite, au préalable, une purification par centrifugation qui génère un résidu (2%) stocké dans les fonds des calles (**Laotbozzi, 2009 in Al Bakajaji, 2011**). Cette quantité de résidus (sludges) ne cesse d'augmenter avec la densité du trafic maritime et génère un autre type de pollution opérationnelle.

II.2.1.3. La pollution d'origine accidentelle en mer méditerranée

Aucune époque n'a été à l'abri d'accident maritimes majeurs qui, parfois ont été meurtriers et ont entraînés d'importantes pollutions maritimes (Tableau II).

Tableau II : Accidents de pétrole survenu près des côtes algériennes depuis 1980 (**Cèdre, 1993 in Abdelli et Mokrane, 2002**).

Date	lieu	navire	Chargement (tonne)	Pollution (tonne)
23/10/1980	Large de côte Est	Kaptan Marcos	71000 pétroles bruts	0
28/12/1980	Port d'Arzew	Juan Alavalleja	57000 Condensât	39000
04/06/1986	Port de Skikda	Southern Cross	7500 Gas-oil	0
18/12/1986	Port d'Alger	Oued Guetrini	Bitume	15
22/12/1988	Port d'Arzew	Delaware	Condensât	0
15/02/1989	Port de Skikda	Maas Luis	73000 pétroles bruts	Fuel-oil déversé
13/04/1989	Port de Bejaia	Zephyr	35000 Fuel	0
08/06/1990	Gibraltar	Sea Spirit	30000 Produits chimiques	12 200 Fuel-oil

II.2.2. Origine naturelle

La présence des hydrocarbures dans le milieu marin est aussi due aux apports d'origine naturelle (**Fernandes et al, 1997 in Abdelli et Mokrane, 2002**). On distingue deux origines :

II.2.2.1. Suintement sous-marin naturel

La prospection pétrolière du sous-sol marin ne cesse de s'intensifier. Le flux d'hydrocarbures provenant des suintements marins est estimé à 0,6 millions de tonne par an, soit environ 10% de flux d'origine humaine (**Ramade, 1995**). Ces suintements proviennent des gisements de pétrole exploités ou non. Les fissures et les filtrations d'hydrocarbures sont déterminées par l'activité tectonique et dépendent des conditions géologiques et géochimiques (**Lacaze, 1980**).

II.2.2.2. Source biogènes

Les organismes marins bio-synthétisent des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et polyaromatiques condensés. Le développement des techniques analytiques (chromatographie et spectroscopiques) a démontré la complexité de ces composés présents en faibles quantités dans la colonne d'eau et les sédiments. En effet, la biosynthèse et les mécanismes de transformations (dissolution, évaporation, photo-oxydation, adsorption est désorption sur des particules, transformation biologiques) conduisent à un mélange de composés dont la spécificité dépend des organismes producteurs et des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi, la stabilité de ces composés à fait d'eux des marqueurs biologiques et géochimiques d'un grand intérêt.

Les espèces phytoplanctoniques et les macroalgues synthétisent des *n*-alcanes dont les longueurs de chaînes varient respectivement de *n*-C14 à *n*-C32 et de *n*-C20 à *n*-C30 (Saliot, 1981). Une distribution des *n*-alcanes sans prédominance paire/impair a été observée chez les bactéries (C13 à C20) et les plantes terrestres (C15 à C23) avec un maximum dans les zones de (C17 à C20) pour les bactéries (Han et Calvi, 1969 ; Oro et al., 1967). Cependant, les plantes supérieures synthétisent des *n*-alcanes de hauts poids moléculaires (C23 à C33) à prédominance impaire.

Plusieurs travaux de recherche portant sur la distribution et l'abondance des hydrocarbures dans les environnements marins, ont permis d'évaluer les niveaux de pollution, d'estimer une éventuelle augmentation en concentration suite aux phénomènes de transport et aux activités industrielles et de prédire les effets des hydrocarbures anthropogéniques sur les processus physiques, chimiques et biologiques (Saliot, 1981).

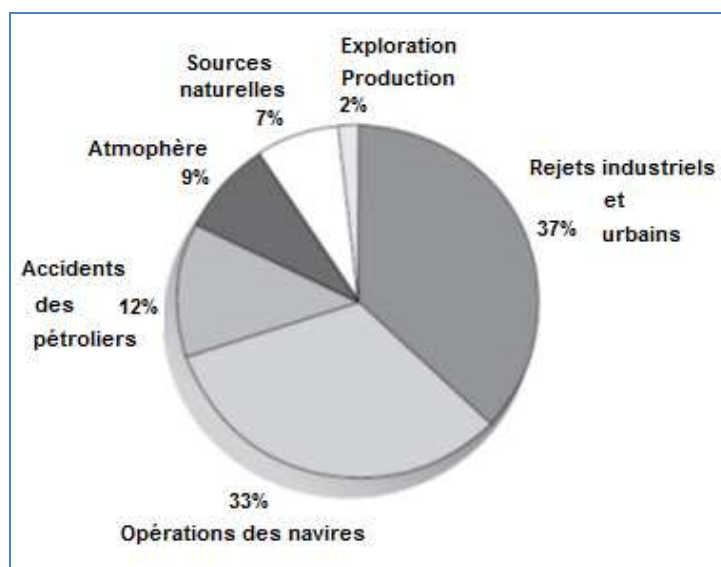


Figure 1: Estimation des apports de pollutions par les hydrocarbures dans l'océan (Baker, 2001).

II.3. Propriétés physiques des hydrocarbures

Parmi les propriétés physiques des hydrocarbures, auxquelles une attention particulière est donnée, on peut citer :

II.3.1. La densité

Elle détermine la flottabilité des hydrocarbures. Les paraffiniques ont tendance à rester en surface par contre les naphthènes et les asphaltènes, qui sont plus lourds, peuvent couler. La plupart des pétroles déversés accidentellement ont des densités comprises entre 0,8 et 1 et par

voie de conséquence flottent. Dès que le poids moléculaire augmente (entre 1 et 1,25), le pétrole coule jusqu'à une profondeur où la densité des hydrocarbures est égale à celle de l'eau. Outre le poids moléculaire, la modification et l'augmentation de la densité est en fonction de la température, l'évaporation avec d'autres particules (**Fattal, 2008**).

II.3.2. 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. Elle traduit une mesure de la résistance à l'écoulement et s'exprime en centistokes (cSt – viscosité cinétique) pour une température donnée. Cette propriété régit la vitesse d'étalement d'une nappe d'hydrocarbures puis le degré de pénétration dans le sédiment lorsqu'elle arrive à la côte. En effet, plus un hydrocarbure est visqueux, moins il pénètre dans le sédiment. La viscosité diminue lorsque la température augmente et elle s'accroît par évaporation des composés volatils, par l'oxydation photochimique et surtout par formation d'émulsions inverses qui modifient le comportement initial du produit (**Fattal, 2008**).

II.3.3. Le point d'ébullition

Chaque fraction d'hydrocarbures a une température d'évaporation. Les fractions légères s'évaporent à des températures basses et inférieures à 20 °C. Avec l'évaporation, les hydrocarbures restant deviennent plus visqueux et plus denses.

II.3.4. Autres propriétés physiques des hydrocarbures

Les hydrocarbures ont d'autres propriétés physiques dont l'importance n'est pas moindre (**Fattal, 2008**) : le point d'écoulement, le point éclair, la tension superficielle, le coefficient de partage, la volatilité relative et la limite de solubilité.

II.4. Classification des hydrocarbures

Il existe trois classes des hydrocarbures illustré dans la figure (2).

II.4.1. Les hydrocarbures aliphatiques : (les paraffines, les oléfines, les acétyléniques)

II.4.1.1. Les paraffines (les Alcanes)

Constituent une série d'hydrocarbures saturés allant du méthane (CH₄) à des composés à soixante atomes de carbone (C₆₀). Ils peuvent être à chaîne droite (n-alcanes) ou ramifiée (iso-alcanes). Ils représentent environ 30% du poids du brut et possèdent deux caractéristiques importantes (**Michel, 1983**) :

- ✓ Absence presque totale de toxicité, à l'exception des plus légers entre eux.
- ✓ Biodégradabilité rapide, en particulier de n-alcanes.

Les alcanes acycliques sont également nommés hydrocarbures saturés acycliques. Leur formule brute est de la forme C_nH_{2n+2} .

Propriétés Physiques

Le méthane, l'éthane, le propane et le butane sont gazeux. À partir du pentane, les alcanes sont liquides. Pour les termes les plus élevés, on a des huiles appelées huile de vaseline. À partir de 16 atomes de carbone les alcanes sont des solides qui constituent la paraffine.

Les alcanes sont des molécules très peu polaires et insolubles dans l'eau (on dira qu'un alcane est hydrophobe). Les molécules solubles dans les alcanes sont dites lipophiles.

Les faibles interactions moléculaires impliquent de faibles valeurs de la densité (0,85 au maximum) (**Krausz et al., 2008**).

Propriétés Chimiques

Les liaisons dans les alcanes sont très peu polaire, car il y a une très faible différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène. Les alcanes sont donc très stables (à l'exception des petits cycles) et, étant donné la faible polarité des liaisons, les ruptures seront principalement homolytiques avec formation de radicaux.

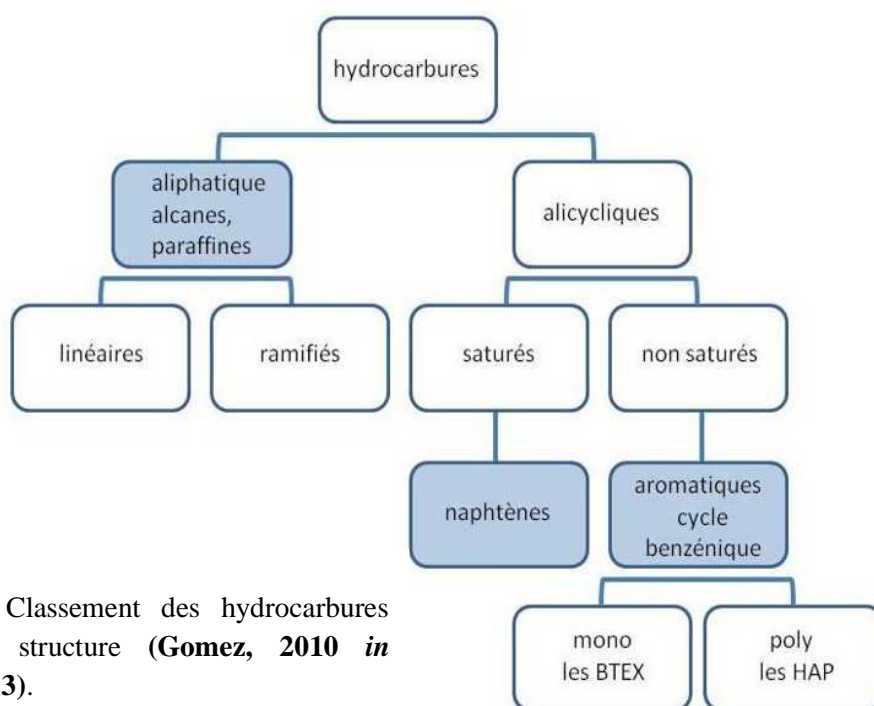


Figure 2: Classement des hydrocarbures selon leur structure (**Gomez, 2010 in Cedric, 2013**).

II.4.1.2. Les oléfines (Alcènes)

A chaîne droite ou ramifiée, ce sont des composés insaturés, généralement absents des pétroles bruts, mais présents dans les produits raffinés. Ils sont relativement instables et s'oxydent facilement. Ils sont également appelés alcènes.

Les deux atomes de carbone sont hybridés sp^2 , la liaison carbone-carbone (σ) est formée par combinaison de deux orbitales hybrides sp^2 , la liaison π de plus haute énergie est formée par le recouvrement de deux orbitales $2p$, cette dernière favorisera les réactions d'addition. La double liaison confère à la molécule un centre riche en électron d'où la nucléophilie des alcènes. Quant à l'hybridation sp^2 des carbones, elle confère une planéité à la molécule, avec possibilité d'isomérisation Z et E.

Les températures d'ébullition des alcènes linéaires sont de 4 à 6 °C inférieures à celles des alcanes correspondants. (**Krausz et al. 2008**).

II.4.1.3. Les acétyléniques (les Alcynes)

Les alcynes, appelés également acétyléniques, sont des composés qui présentent des liaisons triples carbone-carbone. La structure des alcynes est linéaire, les deux carbones portant la triple liaison sont hybridés sp .

En raison de quelques différences de propriétés chimiques, on distingue les alcynes vrais, qui présentent un hydrogène sur l'un des carbones acétyléniques ($R-C\equiv C-H$), et les alcynes substitués, qui présentent un groupement alkyle sur chacun des carbones sp ($R-C\equiv C-R$).

Propriétés Physiques

Les températures d'ébullition, de fusion et la densité des alcynes sont en général plus élevées que celles des alcanes et alcènes correspondants.

Propriétés Chimiques Communes à tous les alcynes

Les alcynes sont beaucoup moins stables que les alcènes, ils se comportent comme des composés insaturés possédant deux liaisons π entre les deux mêmes carbones.

Il y aura donc, comme pour les alcènes, des réactions d'addition qui pourront dans ce cas se produire deux fois. Par ailleurs, quoique plus difficiles qu'avec les dérivés éthyléniques, les oxydations demeurent possibles (**Krausz et al., 2008**).

II.4.2. Les hydrocarbures naphténiques

Cette famille peut représenter en moyenne 40 à 50 % des composés des pétroles bruts (Marchand et Kantin, 1995 in Fattal, 2008). Ce sont des hydrocarbures saturés renfermant des formes monocycliques en C5 (cyclopentane) et en C6 (cyclohexane). Ils sont en générale peu toxiques, mais plus rémanents que les aliphatiques et moins que les composés aromatiques. Certains produits (stéranes, hopanes) sont parfois utilisés comme témoins de contamination pétrolière.

II.4.3. Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés (Figure : 3). Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires. La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire. Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites (Hassouna, 2012).

Les hydrocarbures polyaromatiques de base sont le benzène (un cycle aromatique), le naphène (un cycle), l'antracène (trois cycle) ; le chrysène et pyrène (quatre cycle) (Fattal, 2008).

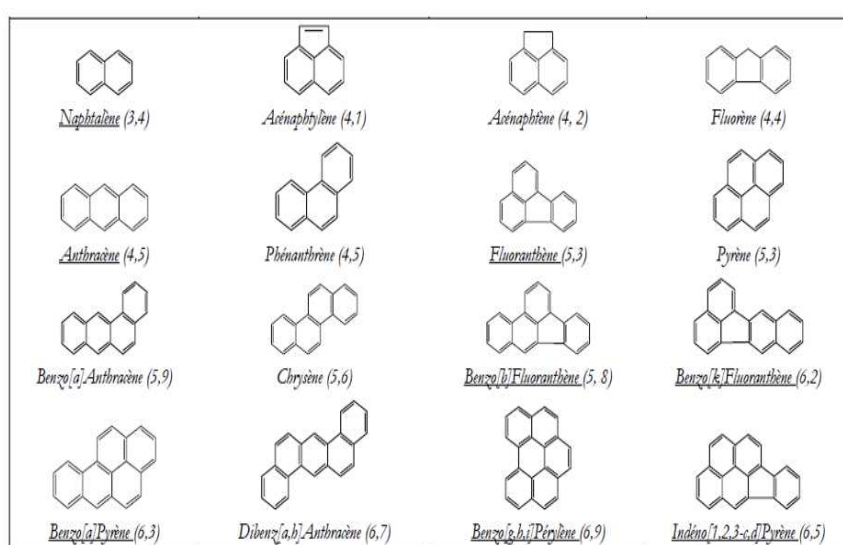


Figure 3 : Structures des HAP (Hassouna, 2012).

II.4.3.1. Origine des hydrocarbures polyaromatiques

Les hydrocarbures présents dans l'environnement résultent de différents processus dont :

II.4.3.1.1. Origine pyrolytique

Les principales sources pyrolytiques émettrices des HAP sont (INERIS, 2006) :

- ➔ Combustion de bois, de tourbe, de charbon (feux naturels, chauffage domestique procédés industriels),
- ➔ Combustion de carburant diesel ou essence,
- ➔ Production et utilisation de goudron (distillation de la houille), de bitume (distillation de pétrole brut), de créosote (distillation du goudron) et de coke (combustion en haut fourneau de la houille),
- ➔ Incinération de déchets.

Les hautes températures auxquelles les processus pyrolytiques se réalisent favorisent la formation des HAP les plus lourds (tétra- à hepta-aromatiques). A des températures plus basses, telle que celle des feux de forêt (800 °C), des composés alkylés peuvent être produits (Laflamme et Hites, 1978 ; Mcrae et *al.*, 2000 in Crespo, 2009).

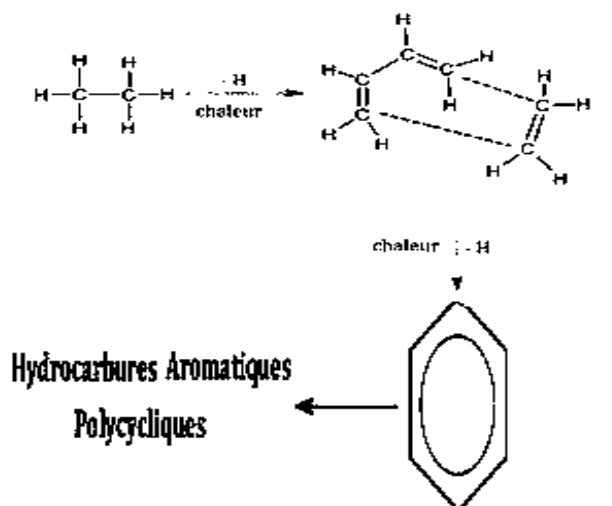


Figure 4 : Mécanisme de pyrosynthèse à partir de l'éthane (Ravindra et *al.*, 2008 in Kouzayha, 2011).

II.4.3.1.2. Origine pétrogénique

Les HAP représentent entre 20 à 40 % en poids des pétroles bruts qui sont majoritairement constitués d'hydrocarbures saturés. Ils constituent cependant moins de quelques pourcents de la composition des produits raffinés type essence (< 0,5 % massique) ou kérosène (Cole, 1994). Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement suite à des suintements naturels ou à des fuites ou déversements accidentels lors du transport de produits pétroliers (Crespo, 2009).

II.4.3.1.3. Origine diagénétique (sédiments récents)

Enfin, les HAP peuvent également dériver de la modification chimique lors de la diagénèse précoce des précurseurs biogéniques tels que les di- et tri-terpènes, stéroïdes, pigments, quinones, accumulés dans les sédiments ou sols récents et dans une période géologique relativement courte (Laflamme et Hites, 1979 ; Wakeham *et al.*, 1980 *in* khouzayha, 2012). Ces précurseurs peuvent provenir de tissus biologiques terrestres ou aquatiques (plantes, animaux, bactéries, macro- et micro-algues) (Wang *et al.*, 2004 *in* khouzayha, 2012). La source diagénétique est toutefois minoritaire par rapport aux deux autres sources, pyrolytique et pétrogénique (Budzinski *et al.*, 1997 *in* khouzayha, 2012).

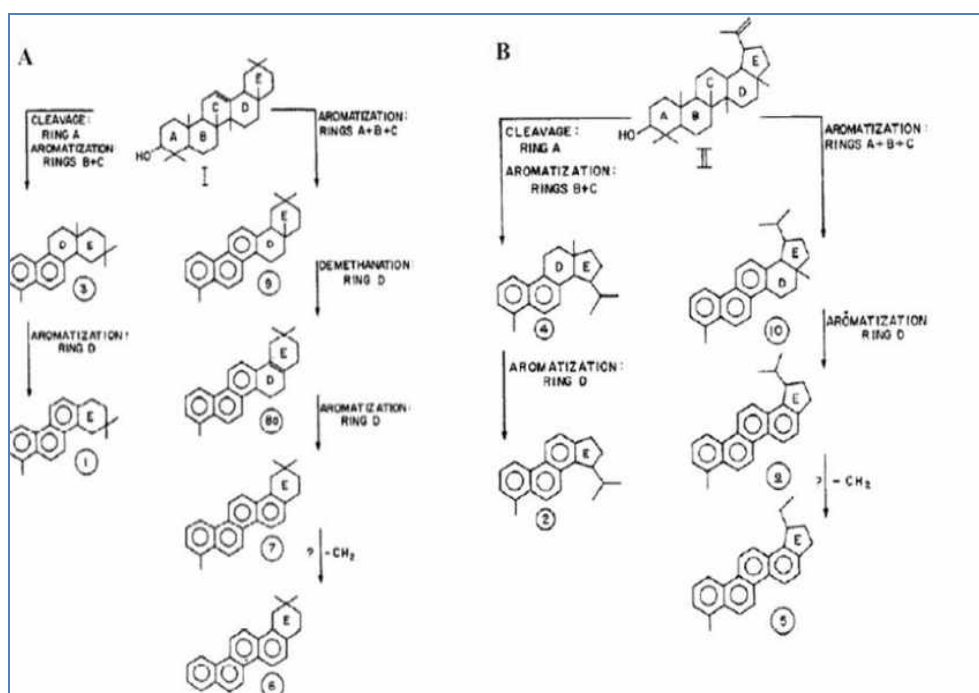


Figure 5 : Un schéma hypothétique pour l'aromatization des précurseurs naturels: (a) β -amyrine, (b) lupéol (Laflamme et Hites, 1979 *in* khouzayha, 2012).

II.4.3.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures polyaromatiques

II.4.3.2.1. Propriétés physiques

La plupart des HAP sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau. Ces substances sont stables (hydrolyse négligeable) mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu (INERIS, 2005). Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques (Chefetz, 2000 ; Accardi-Dey, 2002 ; Zhou, 2004 in Koroghli, 2010).

II.4.3.2.2. Propriétés chimiques

Les HPA peuvent être classés en trois groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires :

- HPA de faibles masses molaires moléculaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylènes, acénaphène, fluorène, anthracène et phénanthrène *Solubilité et volatilité la plus élevée*,
- HPA de masses molaires moléculaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : Fluoranthène, pyrène,
- HPA à masses molaires moléculaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles): benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b) fluoranthène, dibenzo (ah) anthracène, benzo(k) fluoranthène, benzo (ghi) pérylène, indéno (1, 2,3, cd) pyrène. *Sorption la plus forte* (Koroghli, 2010).

- Les asphaltènes

Ce sont des composés stables de très haut poids moléculaires, qui en plus des atomes de carbones et d'hydrogène contiennent des hétéroatomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, ainsi que d'autres composants à l'état de trace tels que le nickel et le vanadium (Marchand, 1998 in Fattal, 2008). Les asphaltées sont en partie responsable de la viscosité et de la densité élevée des pétroles bruts lourds (Wauquier, 1994).

En matière de pollution marine, la concentration en composés asphaltées détermine les propriétés chimiques du pétrole en influant directement sur la viscosité, l'adhérence ou la mise en émulsion (Fattal, 2008). Lors d'un accident pétrolier en mer, les asphaltènes et les résines représentent la fraction majeure qui subsiste après quelques mois d'exposition aux agents naturels de dégradation. Et comme ces composés renferment certains constituants majeurs et mutagènes, ils représentent un réel danger environnemental (Bentchikou, 2005).

b) Les résines

Sont des composées à poids moléculaire élevé, constituées de molécules hétérocycliques qui confèrent au pétrole un caractère légèrement tensioactif (Marchand et Kantin, 1996 *in* Fattal, 2008) ; et leur conférant un caractère polaire marqué qui se traduit par une rétention sélective sur des adsorbants de séparation chromatographique (Bocard, 2006). Ils entrent pour 5 à 25% dans la constitution des pétroles bruts (Marchand et Kantin, 1996 *in* Fattal, 2008). Ce groupe de composés très stables est généralement le plus persistant sur les littoraux car ils forment des goudrons (Fattal, 2008).

II.5. Comportement dans le milieu marin

Dans le milieu marin, le pétrole déversé forme une nappe en raison de son hydrophobicité et de sa densité légèrement inférieure à 1 en moyenne. Le devenir de la nappe dépend :

- de sa nature même ;
- des conditions environnementales (courants, vent, vagues, température).

Après quelques heures, la nappe tend à se fractionner, formant des nappes de différentes tailles et des gouttes (Figure 6). L'addition de dispersants chimiques (surfactants) peut accélérer la dispersion naturelle.

Plus le pétrole est fluide, plus les nappes peuvent s'étendre et se disperser et plus les HAP qui le constituent sont solubilisés. De plus, ces pétroles fluides sont constitués de composés légers, plus solubles dans l'eau mais également plus sensibles à l'évaporation dans l'atmosphère.

Les constituants dont le point d'ébullition est inférieur à 200°C tendent à s'évaporer durant les premières 24 heures. L'évaporation est amplifiée par des températures élevées, des vents importants et une mer agitée. Des gouttes d'eau peuvent s'incorporer au pétrole pour former des émulsions.

Les produits pétroliers dispersés sédimentent lorsqu'ils présentent une densité supérieure à celle de l'eau ou après fixation sur la matière en suspension. Une proportion importante des résidus pétroliers atteint alors le compartiment sédimentaire (Gilfillan et al., 1976 ; *in* Mazeas, 2004).

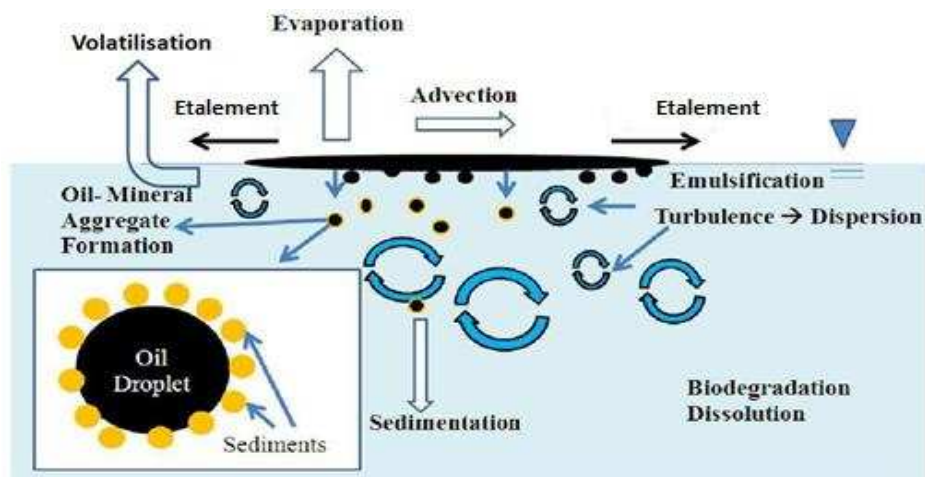


Figure 6: Processus de vieillissement et de transport des hydrocarbures à la surface de l'eau (Danchuk, 2009 *in* Geory, 2013).

II.5.1. Etalement

L'étalement est l'un des processus les plus importants, non seulement pour pouvoir prédire l'étendue de la pollution, mais aussi parce qu'il conditionne les autres processus de transformation de la nappe.

En effet, l'étalement, en accroissant les surfaces d'échange, augmente les transferts de masse par évaporation et dissolution. Le processus d'étalement (Figure 7) est à l'origine de deux variables clefs : l'aire et l'épaisseur de la nappe. L'aire de la nappe est par la suite utilisée dans les calculs de l'évaporation qui détermine les changements de composition de la nappe et ses propriétés avec le temps. (Reed *et al.*, 1999 *in* Geory, 2013).

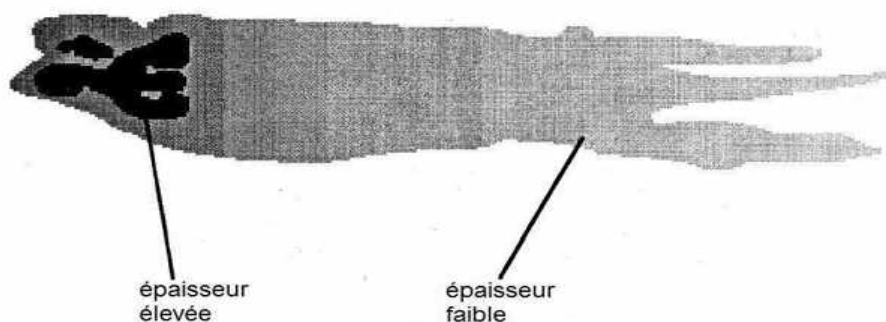


Figure 7: Profil d'étalement d'une nappe d'hydrocarbures (Lehr et Simecek-Beatty, 2000 *in* Geory C, 2013).

II.5.2. Evaporation

L'évaporation es le processus de transformation le plus important en termes de transfert de masse lors des deux premiers jours d'évolution de la nappe.

Selon **Bocard (2006)**, l'évaporation varie selon la nature de l'hydrocarbure ; elle peut être totale dans le cas d'une essence ou d'un gasoil, de l'ordre de 40 à 50% dans le cas d'un pétrole brut léger et d'environ 10 à 15% dans le cas d'un fioul lourd (tableau 3). (Geory C, 2013). Les hydrocarbures les plus légers ayant de 4 à 12 atomes de carbone ($T_{eb} < 270^{\circ}\text{C}$) sont éliminés rapidement (**Soltani, 2004**).

L'évaporation est influencée par (**Geory C, 2013**):

- ✓ la nature de l'hydrocarbure (densité, viscosité) ;
- ✓ la température du milieu ;
- ✓ la vitesse du vent ;
- ✓ la surface de la nappe due à l'étalement.

Tableau III : Evaporation approximative pour différentes catégories d'hydrocarbures (**ITOPF, 1987 in SAKER, 2007**).

Type d'hydrocarbure :	Évaporation de 12 heures*	Évaporation de 48 heures*	Fraction totale évaporée
Essence	50-100%	100%	00%
Pétrole brut moyen	10-40%	25-28%	100%
Pétrole lourd	5-15%	10-25%	35%
Basse densité HAP	1-3%	5-10%	15%
Diesel	0-2%	1-5%	10%

*: la limite basse est donnée pour 5°C et la limite supérieure pour 30°C et une vitesse modérée du vent de 5m/sec.

II.5.3. Emulsification

L'émulsification est un processus qui conduit à la formation d'une émulsion d'eau et de pétrole (Figure 8).



Figure 8: Nappe émulsionnée (CEDRE, 2009).

Les caractéristiques de la nappe d'hydrocarbures changent grandement sous l'effet de cette émulsification, notamment au niveau du volume (multiplié par 3 ou 4), de la viscosité et de la

densité du produit qui tend vers celle de l'eau. La rapidité du processus dépend des conditions du milieu. En mer, le phénomène d'émulsification est le processus le plus défavorable au regard de l'impact des pollutions et des possibilités de traitement en raison de l'augmentation du volume du polluant et de l'augmentation de la viscosité.

Ce terme regroupe deux processus

- Emulsion huile dans l'eau ou dispersion du pétrole dans la colonne d'eau. Ce phénomène est intense dans les milieux de grande énergie (vagues). Ces fines gouttelettes de pétrole dispersées dans l'eau, théoriquement instables, peuvent être retrouvées à de grandes profondeurs (-80m).
- Emulsion eau dans l'huile. Ce phénomène est également appelé « émulsion inverse » ou « mousse au chocolat » à cause de leur aspect. Ce phénomène qui tend à stabiliser la nappe, perturbe l'ensemble des actions de lutte (confinement, dispersion et récupération). Les émulsions inverses peuvent se former en quelques heures jusqu'à 90% (Sellali, 1996).

II.5.4. Sédimentation

La sédimentation est le passage du pétrole de la surface vers le fond. Elle se présente lorsque la densité des résidus goudronneux excède celle de l'eau de mer (Lacaze, 1980), conduisant à la constitution d'agrégats de haute densité difficilement biodégradable par voie naturelle (Mattei, 1995 ; *in* Lahlali et Hammi, 2005).

Ce phénomène est provoqué par deux processus :

- ✓ Dans les eaux côtières, peu profondes, des mouvements turbulents peuvent apporter en surface du matériel sédimentaire en suspension (les argiles), qui réagissent avec le pétrole pour former rapidement un floculat de colloïdes qui sédimente facilement (Lacaze, 1980).
- ✓ Le vieillissement des produits pétroliers avec l'évaporation et la solubilisation des composés de faible poids moléculaire augmentent leurs densités. Ces modifications combinées avec des processus d'oxydation et de dégradation aboutissent à la formation de glomérules ou boules de goudron semi-solides qui flottent en surface. Une dégradation plus poussée de ces particules goudronneuses conduit à la formation de formes plus petites et plus denses qui coulent sur fonds marins (Lacaze, 1980).

Le pétrole transite également via son ingestion par le zooplancton et sédimente par les pelotes fécales, qui sont alors dégradées par les microorganismes.

II.5.5. Solubilisation

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau de mer est très faible. Elle augmente dans l'eau avec la polarité des composés, donc sa masse moléculaire est faible (**Hamli, 2005 in Boudjellaba, Dehane, 2012**). Il est important de noter que les hydrocarbures solubles sont parmi les plus dangereux pour l'environnement, ils sont difficiles à éliminer et sont adsorbés par la faune et la flore (**Cedre, 2009**).

II.5.6. Photo-oxydation

La photo-oxydation est observée au niveau de la surface de l'eau où l'air (oxygène) et la lumière (radiations solaires) sont présents pour la transformation des hydrocarbures. L'efficacité de ce phénomène dépend de la nature des hydrocarbures et de la présence de composés non hydrocarbonés. Ainsi, la photo-oxydation touche plus particulièrement les composés aromatiques qui sont plus photosensibles que les composés aliphatiques. Parmi ces derniers, les composés ramifiés sont plus facilement photo-oxydés que les n-alcanes.

La photo-oxydation conduit à la formation de composés solubles dans l'eau (acides, alcools, cétones, peroxydes et sulfoxides) et certains travaux de recherche ont montré leur toxicité pour les communautés microbiennes. On a montré l'existence d'interactions entre la photo-oxydation et la biodégradation pour l'élimination des alkylbenzènes et de l'anthracène.

II. 5.7. La biodégradation

La biodégradation est l'élément clé de devenir des polluants organiques dans les sols et aquifères. Seule la biodégradation peut, dans ces milieux, assurer l'élimination complète par minéralisation du polluant. Donc, elle constitue un processus essentiel de l'épuration d'un milieu pollué dont la maîtrise exige des connaissances approfondies du métabolisme et de l'écologie des systèmes considérés.

La connaissance des hydrocarbures et des xénobiotiques apparentés couvrent un domaine particulièrement vaste. La grande diversité des structures hydrocarbonées naturellement présentes dans l'environnement et à la base des capacités étendues de biodégradations observés (**Lacaze, 1980**).

Les hydrocarbures constituent une source de carbone et d'énergie pour les micro-organismes répandus dans l'environnement (bactéries, moisissures, champignons et levures) responsables

de transformation des hydrocarbures en produits oxydés (**Bertha et Atlas, 1987 ; in Abedelli et Mokrane, 2002**). Par exemple l'espèce *Pseudomonas putida souche HS12* qui dégrade le nitrochloro benzène (Park H.S. 1999). Le potentiel de dégradation des produits pétroliers varie en fonction :

- De la teneur du milieu en éléments nutritifs ;
- Des variations de la température ;
- De la disponibilité de l'oxygène ;
- De la famille des hydrocarbures considérée.

Le taux de décomposition dans les écosystèmes naturels sont encore très mal connus. Sur le plan technique, un des problèmes fréquemment soulevé était celui de la croissance des micro-organismes sur les hydrocarbures (**Mattei, 1995 in Lahlali et Hammi, 2005**). La biodégradation est inégale selon la famille des hydrocarbures considérée. Les hydrocarbures saturés, en particulier les n-alcanes sont plus facilement biodégradés, alors que certains composés aromatiques peuvent persister plusieurs années dans le milieu (**Boughrira, A, 2012**).

II.6. Les impacts environnementaux des hydrocarbures

Le degré de toxicité des hydrocarbures sur l'environnement sont variés et complexes (Figure 9). Certains se manifestent immédiatement, d'autres après une période plus longue. Ils affectent à des titres divers le règne animal et végétal de la surface et de l'intérieur de la mer. Dans le cas des pétroles bruts, les fractions les plus volatiles et les composés aromatiques sont les plus toxiques. Pour les produits raffinés, les effets les plus nuisibles proviennent généralement des produits qui ont un point d'ébullition bas; le pétrole qui contient du tétraéthyle de plomb est considéré comme le plus toxique de tous, suivi par le kérosène, le gazole et le fuel N° 6 (huile lourde pour moteurs N° 6) (**Saker, 2007**).

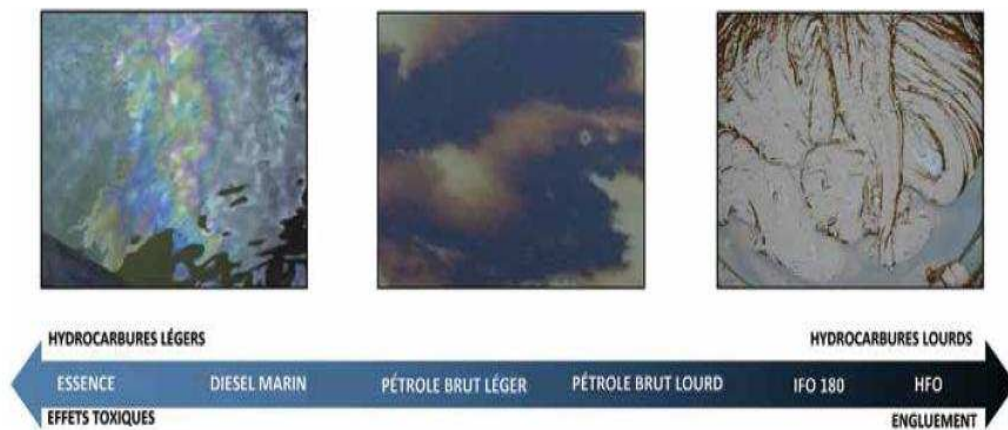


Figure 9 : Les effets typiques sur les organismes varient de la toxicité (particulièrement pour les hydrocarbures pétroliers légers) à l’engluement (fiouls intermédiaires et lourds (IFO et HFO) et résidus (vieillis) (**ITOPF, 2013**).

Plusieurs facteurs déterminent l’importance d’une pollution par les hydrocarbures sur les biocénoses qui sont :

- ✓ les types des habitats,
- ✓ le type et la quantité des hydrocarbures,
- ✓ la période de déveusement (saison et stade d’évolution des espèces),
- ✓ les conditions hydrométéorologiques,
- ✓ le climat,
- ✓ la fréquence et la durée d’exposition aux hydrocarbures,
- ✓ l’efficacité des mesures d’intervention (**Fattal, 2008**) (Figure 10).

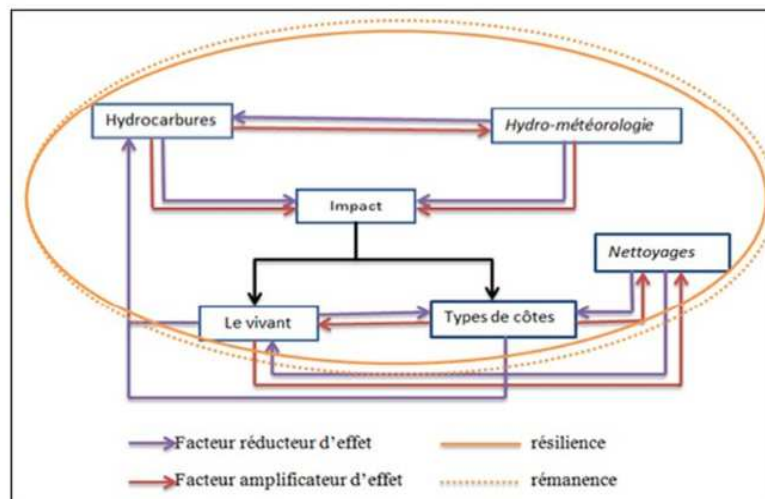


Figure 10 : Relation entre les hydrocarbures, condition du milieu, type de côte et le vivant (**Fattal, 2008**).

II.6.1. Impact sur les communautés vivantes dans la colonne d'eau

La dispersion et la dissolution sont les deux processus qui affectent la colonne d'eau, plus la profondeur du site est faible, plus les risques sur la communauté sont importants, ce sont généralement les zones côtières qui sont les plus sensibles (**Fattal, 2008**).

II.6.2. Impacts sur le phytoplancton

L'impact du pétrole sur les populations phytoplanctoniques est plus moins important selon la période de déversement. Si cette dernière correspond à la poussée phytoplanctonique qui a lieu généralement au printemps, les conséquences pour l'écosystème sont importantes, et la production des étages trophiques supérieurs est alors compromise. Il a été remarqué par contre que les hydrocarbures pouvaient provoquer la prédominance de certaines algues (phénophycées (**Eganhouse et Sherblom, 2001 in Abedelli et Mokrane, 2002**)).

Les hydrocarbures peuvent avoir deux effets inverses sur le phytoplancton :

- ✓ Effet d'inhibition,
- ✓ Effets de stimulation.

Les doses létales du pétrole sont de 0,1 ppm avec des réductions de vitesse de croissance notées à partir de 0,01 ppm (**Peres et al., 1976 in Abedelli et Mokrane, 2002**).

II.6.3. Impact sur le zooplancton

L'impact sur la communauté zooplanctonique est moins évident car il est difficile de distinguer des phénomènes anormaux d'une variabilité naturelle qui est liée aux conditions écologiques comme le brassage ou la saisonnalité (**Fattal, 2008**).

II.6.4. Impact sur les espèces benthiques

- **Phytobenthos**

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

- **Zoobenthos**

C'est l'écosystème le plus fragile. Le pétrole peut détruire les organismes benthiques par immobilisation, asphyxie, intoxication et narcose. Les espèces sessiles sont les plus sensibles que les espèces douées d'une relative mobilité. En raison du piègeage des hydrocarbures dans les sédiments, les mortalités sont plus fortes pour la macrofaune des substrats meubles que pour celles des substrats rocheux (**Bondenec et al., 1983 in Sellali, 1996**).

II.6.5. Impact sur les phanérogames marines

Différentes espèces de phanérogames marines vivent dans les eaux marines tropicales. Elles permettent la survie d'un écosystème très divers et productif en abritant de nombreux autres organismes. Cependant, si les hydrocarbures sont brassés dans des eaux côtières peu profondes et atteignent des concentrations suffisamment élevées, l'herbier et organismes risquent de subir les effets délétères. Les opérations de nettoyage dans les voisinages de l'herbier doivent être entreprises avec soin car ils peuvent être déchiquetés, arrachés par les hélices des navires et les ancres de barrage (**ITOPF, 2013**).

II.6.6. Impact sur les oiseaux

Les oiseaux sont les animaux les plus vulnérables en plein mer pouvant périr en grand nombre lors de l'accident majeur. Les canards marins (macreuses, lidés), alcidés (guillemots, pugonin); l'imprégnation du plumage par le pétrole affecte son pouvoir isolant et l'oiseau meurt de froid (**GESAMP, 1993 in Lahlali et Hammi, 2005**).

Pour des contaminations moins sévères, le pétrole est absorbé seulement par les plumes de la pitrine. Par conséquent, une augmentation du poids du corps de l'oiseau contribue à son épuisement physique (**Lacaze, 1980**).

Le mazoutage est susceptible d'affecter la fécondité en causant des troubles reproductifs, lorsque celle-ci est encore possible. La ponte peut être stérile lorsque la coquille des œufs est engluée. Certains constituants du fuel peuvent pénétrer la coquille et arrêtent le développement de l'embryon (**Marie, 2003 et Laubier, 1991 in Lahlali et Hammi, 2005**).

II.6.7. Impact sur les poissons

Les poissons peuvent être atteints par la pollution en consommant des organismes contaminés ou en cherchant leurs nourritures dans les zones polluées. C'est ainsi qu'on trouve des résidus goudronneux dans l'estomac de balaou (poisson des mers tropicales) (**Marie C, 2003 in Lahlali et Hammi, 2005**).

Les hydrocarbures pétroliers conduisent à des altérations cutanées, telles que des nécroses ou des tumeurs après destruction des muqueuses. Comme ils peuvent aussi avoir des effets sur le système nerveux, qui s'observent au niveau des comportements de groupe.

Les populations des poissons peuvent être touchées de façons très variées : pollution des frayères, altération de la fécondité lors du frai, modification ou destruction de la nourriture des larves et des alevins (**Marie C , 2003 et Collos.R, 1977 in Lahlali et Hammi , 2005**).

II.6.8. Impact des hydrocarbures sur l'homme

Le passage des hydrocarbures dans l'organisme humain s'effectue par inhalation, par ingestion, mais également par le transfert au travers de la peau. Ainsi, en milieu professionnels, la peau et les poumons sont les deux voies de pénétration prépondérantes. Plusieurs études épidémiologiques en milieu professionnel ont montrés que le benzène et les HAP sont impliqués dans l'apparition de certaines formes de cancers chez l'homme. D'autres manifestations peuvent être déclarées au moment de nettoyages comme les douleurs des jambes, des douleurs abdominales, de lombalgies et de trouble du sommeil (**Fattal, 2008**).

Présentation de la zone d'étude

II.1. Présentation générale de la zone d'étude

La baie de Bou Ismaïl est située à l'Ouest d'Alger entre 2° 20' E et 2° 55' E, elle s'étend du Mont Chenoua à l'Ouest à Ras Caxine à l'Est. Couvrant une superficie de 342Km² et ayant un plateau continental de 509km², elle est très ouverte et fortement soumise aux influences du large. Son ouverture atteint les 47km et est orientée du Sud-Ouest vers Nord-Est (**Dagorne, 1973**).

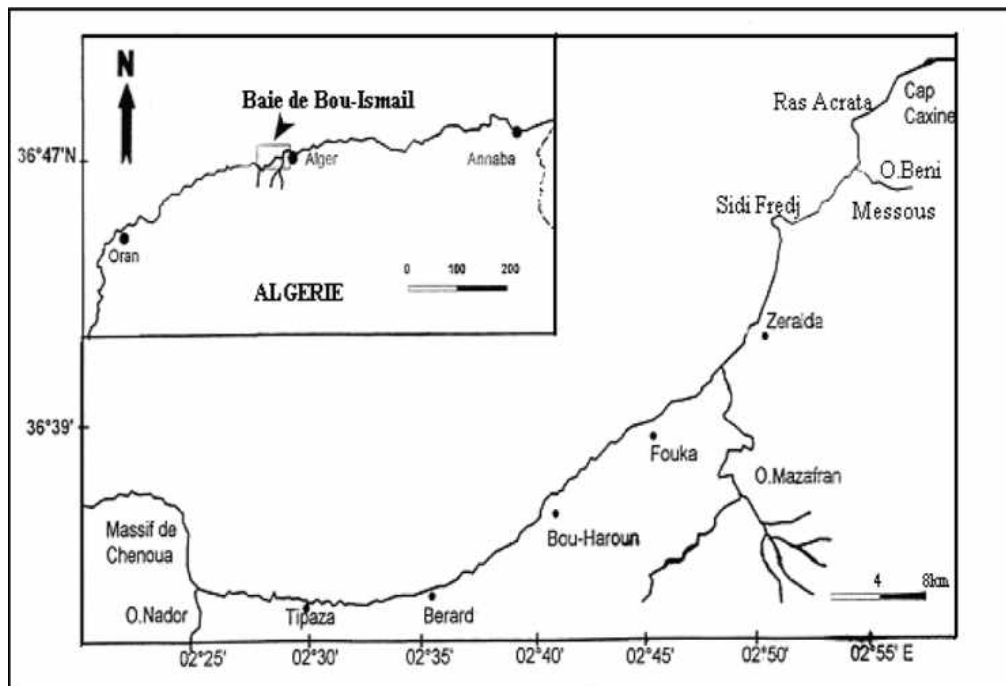


Figure 11: Localisation géographique de la baie de Bou-Ismaïl.

II.1.1. Sédimentologie de la baie de Bou-Ismaïl

L'analyse des sédiments de la baie de Bou-Ismaïl montre une grande diversité sur le plan sédimentaire, neuf faciès identifiés : les sables fins, les sables fins envasés, les vases sableuses, les sables graveleux, les graviers envasés, les sables grossiers et fins graviers, les vases pures, le faciès rocheux (Figure 12) et l'herbier Posidonies océanique (**LEM, 1998**).

La dynamique sédimentaire dans la baie de Bou-Ismaïl est régie essentiellement par :

- La dérive littorale due aux houles du Nord Ouest.
- La dérive littorale due aux houles du Nord Est.
- Les houles du Nord Est engendrent des courants qui vont reprendre les sédiments au large pour déposer à proximité et à l'intérieur du port de Bouharoun par la passe d'entrée orientée Nord Est (Mokrani, 1998).

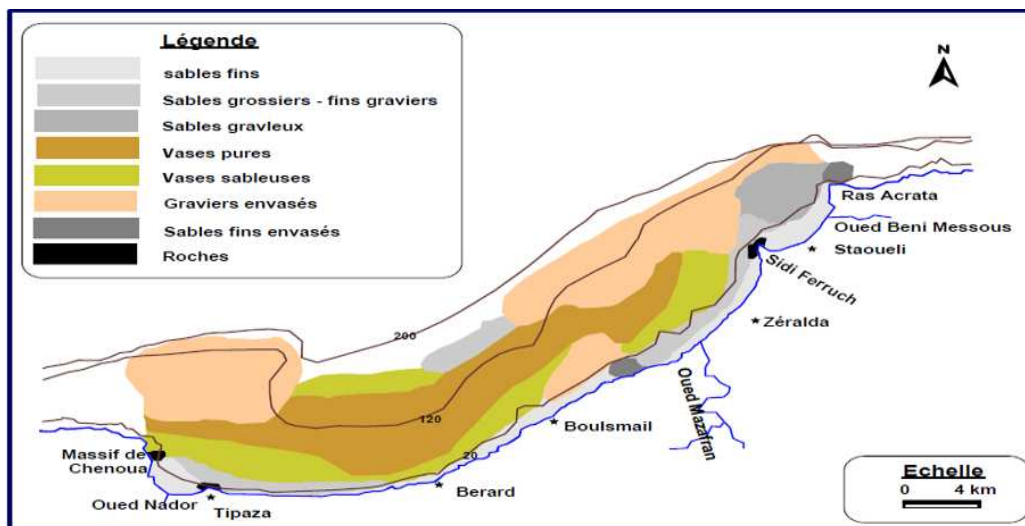


Figure 12 : Sédimentologie de la baie de Bou-Ismaïl (LEM, 1988).

II.1.2. Courantologie

Les courants induits par la houle au large ou à la côte, sont à peu près les seuls à agir de façon active sur la sédimentation actuelle (Caulet, 1972 IN Boughrira, 2012). La circulation d'un courant le long des côtes africaines est appelée « courant algérien ». Il est défini comme une veine d'eau de surface près du méridien 0°, avec les caractéristiques suivantes : une largeur de l'ordre 50 Km, une profondeur maximum de l'ordre de 150 m, une vitesse maximale supérieure à 50 cm/s. (Benzohra, 1993). (Figure : 13)

La côte algérienne est caractérisée par ces deux couches d'eaux superposées, l'eau Atlantique modifiée et l'eau Méditerranéenne. En effet, l'eau Atlantique pénètre dans la mer d'Alboran où ses caractéristiques initiales commencent à s'altérer, donnant ainsi naissance à l'eau atlantique modifiée (Benzohra, 1993). Ce même auteur signale cette eau dans le bassin Algérien où elle se reconnaît dans une couche superficielle de 150 m d'épaisseur, avec une température de 15 à 23°C en surface et de 13,5 à 14°C en profondeur et de salinités allant de 36,5 à 38 ‰.

Le long des côtes algériennes, l'eau Atlantique modifiée décrit un écoulement plus ou moins stable avant de se diviser en deux branches. Dans le bassin algérien, l'eau Atlantique modifiée pénétrerait (Milot, 1987 ; Milot, 1993 ; Benzohra, 1993) sous forme d'une veine de courant étroite qui donne naissance à des méandres et tourbillons côtier associés à des upwellings. Ces derniers favoriseraient une forte productivité biologique et par conséquent, augmentation des capacités trophiques du milieu.

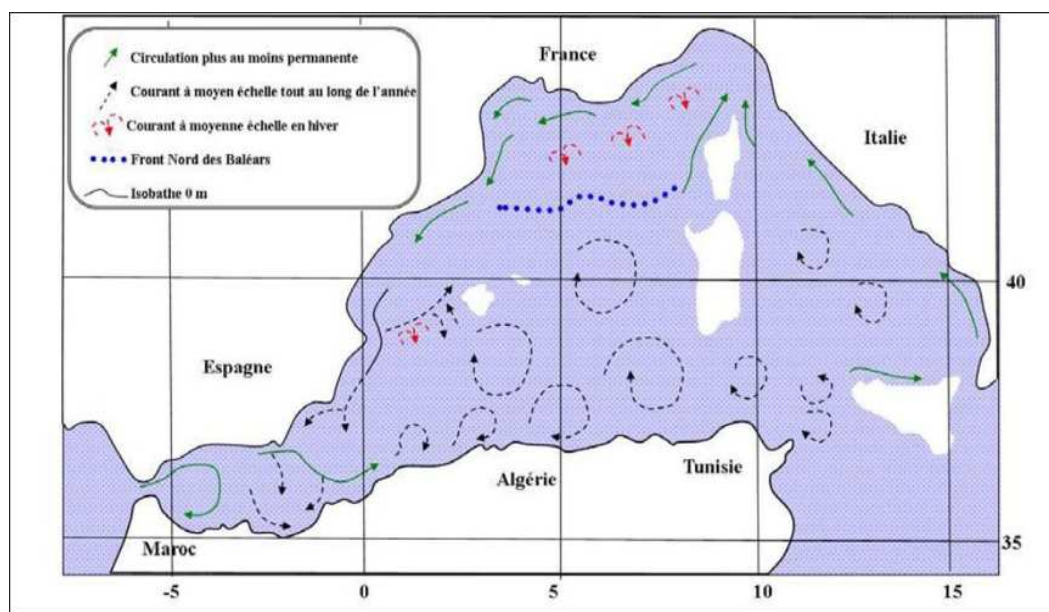


Figure13 : Schéma de circulation de l'eau d'origine Atlantique (d'après Millot, 1987)

II.1.3. Réseau hydrologique

Les principaux oueds qui se déversent dans la baie de Bou-Ismaïl sont au nombre de trois, et sont perpendiculaire (Oued Nador) ou obliques (Oued Beni-Messous et Mazafran) à la côte (Figure 14).

II.1.3.1. Oued Beni Messous : Se situe à 15 Km à l'Ouest d'Alger entre El Djamilia et club des pins, aliment la baie d'El Djamilia. Il prend source dans le grand Chéraga : il traverse les communes de Chéraga au Nord, Bouzaréah au niveau d'une agglomération appelée "la tribu" au nord Est, Dely Brahim à l'Est et Ain Benian à l'Ouest et débouche au niveau d'une plage appelée "les Dunes" à environ 2 Km à l'Ouest du port d'El Djamilia sur une distance de 11.5 Km, regroupant l'Oued Defla et l'Oued Baïnem. Son bassin versant est réduit, il est souvent sec, sauf lors des fortes pluies ou il peut raviner une quantité non considérable de sédiments (Aouidad, 1997).

II.1.3.2. Oued Mazafran : Situé à l'Ouest de Sidi Fredj, l'Oued Mazafran est formé par la ramification des Oueds Djer, Chaffa et Bou-Roumi. Il prend sa source de la plaine de la Matidja. Cet Oued débouche entre Zeralda et Douaouda. Son débit est estimé à environ 13.8 m³ /s, et couvre une superficie de 600 km² (Aouidad, 1997 In Boughrira, 2012).

II.1.3.3. Oued Nador : Situé dans la partie occidentale de la baie, il prend son origine à partir de la cluse de Tipaza avant de déboucher dans la petite baie de Chenoua. Il est formé par la réunion des Oueds suivants : Oued Bou-Yersen, Bou-Ardoun et oued Meurad. Son bassin versant a une superficie de l'ordre de 200 à 230 Km². (Aouidad ,1997 In Boughrira, 2012).

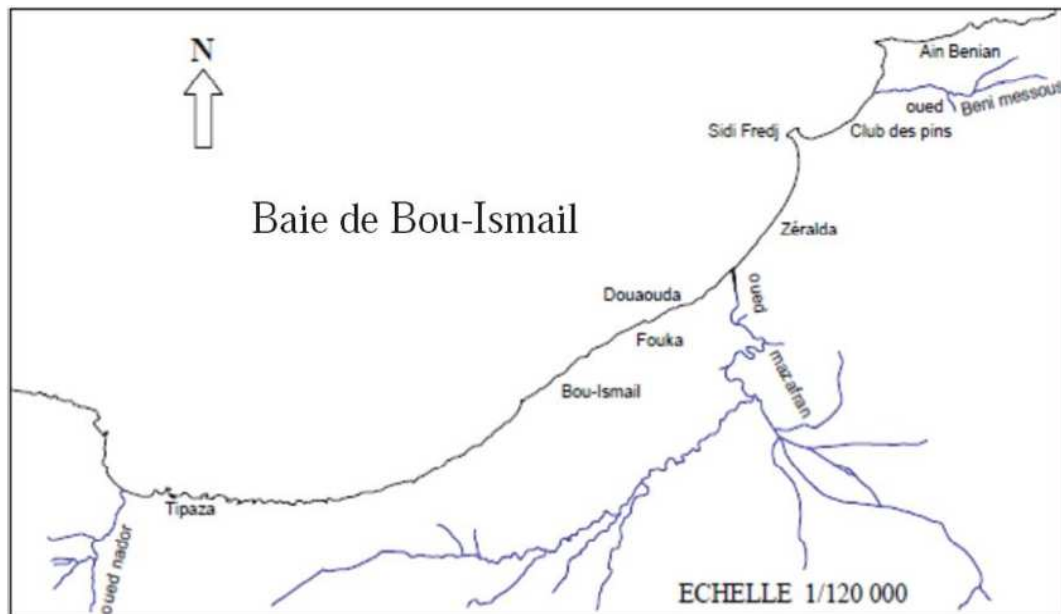


Figure 14 : Réseau hydrographique de la baie de Bou-Ismaïl.

II.2. Sources de pollution dans la baie de Bou-Ismaïl

La pollution dans la baie de Bou-Ismaïl depuis longs temps a été de type domestique car les eaux usées rejetées dans la baie provenaient principalement des agglomérations et des villes côtières ainsi des complexes touristiques (surtout en période estivale). Cependant, avec le développement démographique et l'extension de l'urbanisation, de l'agriculture et surtout de l'industrie, ces dernières décennies, la charge polluante à tant a augmenté en quantité et en qualité. Fuyant de la saturation de la capitale. Alger, de nombreuses activités se sont donc installées dans la prisé pour sin état, longtemps considérée vierge. De plus l'axe routier Alger-Tipaza (RN11) a favorisé le développement économique et même touristique puisque la baie est devenue un véritable pôle d'attraction.

L'intensification de l'agriculture, répondant aux besoins d'une densité de population de plus en plus croissante, accentue la pollution chimique par les engrais, très utilisés dans la région, en raison de son sol sableux à argileux-siliceux, dont 50 % sont directement lessivés vers la mer (Tableau 4) selon la direction de l'agriculture.

Il faut signaler que la baie a été sujette à nombreux aménagement côtiers qui causent de notables dégâts sur l'herbier et la communauté benthiques par les remblayages incessants et l'apport de matériaux et produits artificiels. De plus, très peu inventoriés, la pollution biologique, notamment par *Caulerpa Racemosa* n'est plus à négliger puisque cette algue colonise de vastes espaces de l'étage infralittoral dans la baie.

Il ne faut pas, toutefois, oublier les principaux oueds qui se déversent dans la région et qui sont eux aussi des vecteurs de pollution notamment pendant les périodes orageuses. Ils charrient vers la mer les eaux de lessivage de terres agricoles, des eaux usées chargées d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), des résidus déposés sur les toits et les chaussés de villes : les huiles de vidange, carburant, résidus de pneu et des métaux lourds à noter qu'à proximité de l'oued Nador s'implante une décharge sauvage à Khmisti (Houma, 2009).

Tableau IV : Les rejets d'eaux usées dans la wilaya de Tipaza
(Etude d'aménagement du littoral, Wilaya de Tipaza, synthèse-bilan diagnostic 2006).

Commune	Nombre de rejets	Débit (m ³ /j)	lieu de rejet
Bou-Ismaïl	9	4000	Mer
Bouharoun	4	320	Mer
Khmisti	6	400	Oued Khmisti et mer
Fouka	5	3600	Mer
Douaouda	5	1600	Oued Mazafran et mer
Tipaza	8	7140	Mer
Cherchell	8	3600	
Sidi Ghiles	2	480	
H.Ennous	2	160	
Meseloum	3	1100	
Gouraya	3	900	
Larhast	3	312	
Damous	3	960	
Ain Tagourait	6	320	
Total	67	24 892	

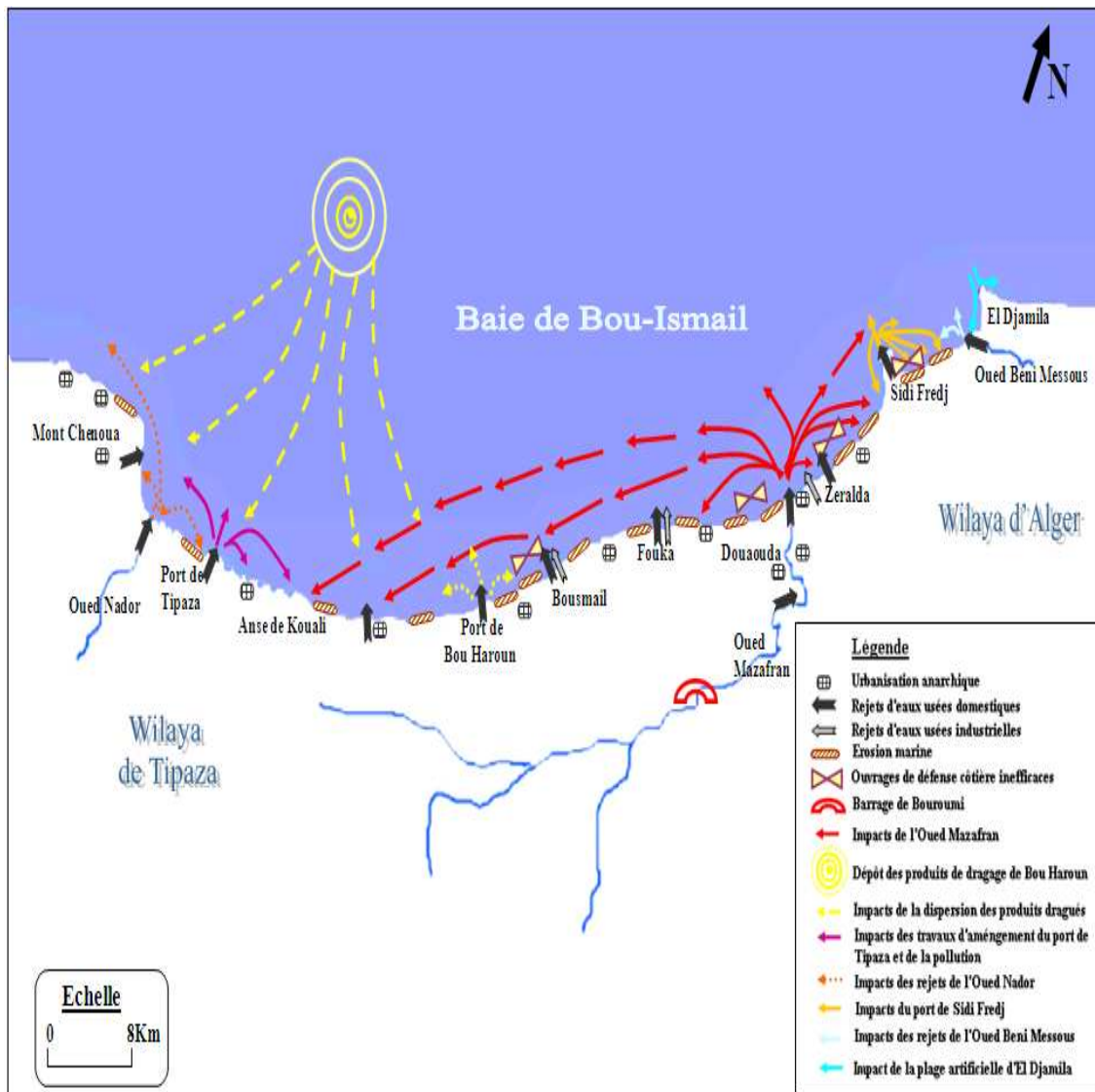


Figure 15 : Carte des pressions naturelles et anthropiques dans la baie de Bou-Ismaïl. (Belkessa et al.,2008; ALSid ChiKh et al.,2009).

**MATERIEL
ET METHODES**

III.1.Travaux effectués en mer

III.1.1. prélèvement d'eau et localisation des stations

Dans le but d'avoir une variété de mesures et une vue sur l'état de la pollution dans la baie de Bou-Ismaïl nous avons réalisé plusieurs prélèvements dans différentes stations. Trois sorties en mer ont été organisées. Les échantillons d'eau de mer ont été prélevés pour l'étude des hydrocarbures polycycliques aromatiques, et des différents paramètres physico-chimiques. La première sortie en mer a été effectuée le 13/05/2013, deuxième campagne en 20/05/2013 et la troisième en 05/06/2013 à bord Du bateau Aourass.

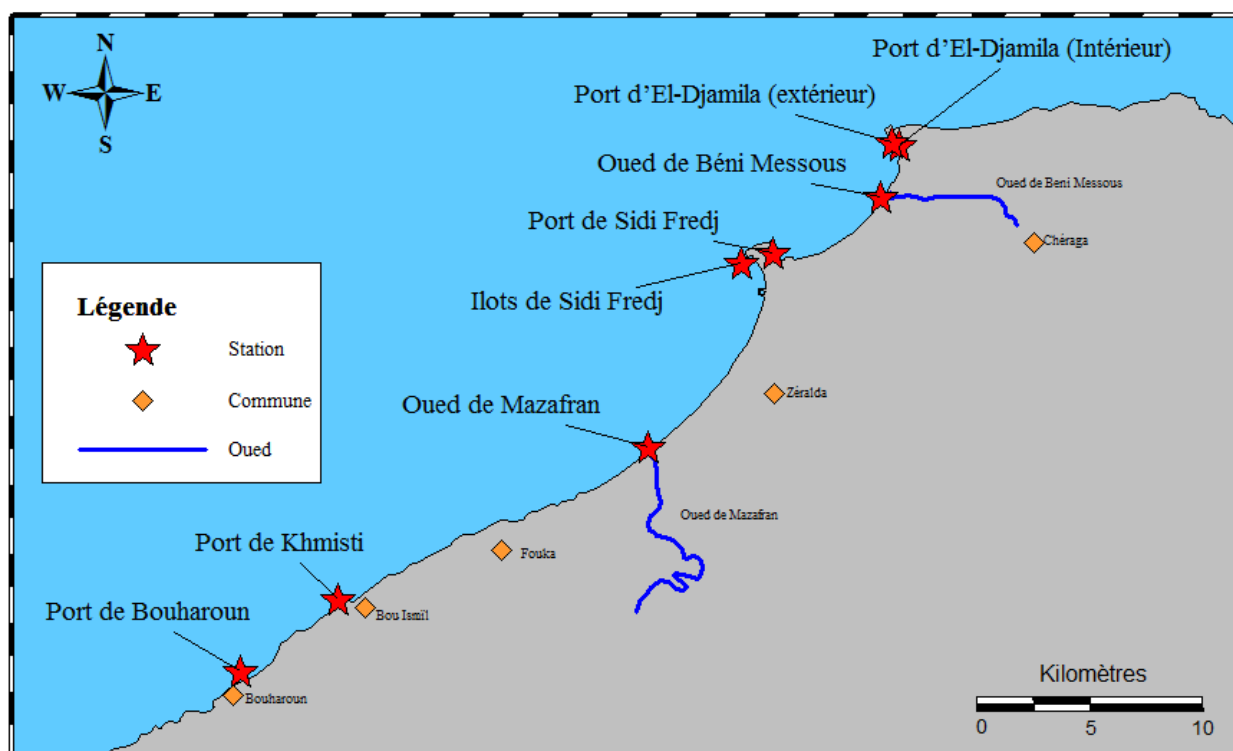


Figure 16 : choix et localisation des stations.

Le procédé utilisé pour le prélèvement de l'eau de mer de surface est préconisé par l'U.N.E.P (Programme des Nations Unies pour l'Environnement 1995). Le dispositif recommandé pour le prélèvement des échantillons d'eau se compose d'une bouteille propre de verre fumé de 2.5 litres de capacité (une bouteille à solvant convient parfaitement), placée sur un support lesté. Nous avons utilisé une bouteille à goulot étroit (2 à 3 centimètres de diamètre intérieur) pour qu'elle se remplisse lentement après s'être enfoncée dans l'eau.

Pour identifier les échantillons, il faut établir un relevé, en notant la position en degrés minutes de latitude et de longitude, la date et l'heure locale du prélèvement. Des précisions concernant le milieu doivent être fournies lorsque cela est possible. Une étiquette doit être

fixée à la bouteille contenant l'échantillon et porter le numéro inscrit sur le relevé ainsi que le lieu, la date et l'heure du prélèvement.

Il faut indiquer la profondeur des prélèvements si les échantillons sont recueillis à plus d'un mètre de profondeur.

L'eau de mer est récoltée à l'avant du navire en arrêt afin de réduire les risques de contamination par le bateau. La bouteille de prélèvement est ancrée dans un filet puis lesté et plongée entre 0 et -1m. La première extraction d'hydrocarbures est effectuée avec 50ml de solvant (Hexane). La bouteille de prélèvement est rangée à l'obscurité dans un endroit frais

III.1.2. Prélèvement des sédiments superficiels

Le prélèvement du sédiment superficiel a été effectué au moyen de la benne preneuse de type Van Venn dans des zone bathymétrique comprise entre 15-20m. La benne est constituée d'acier inoxydable, a un poids d'environ de 2,5 kg avant l'envoi de la benne par gravité. Les deux bras leviers sont écartés de chaque côté, avec des mâchoires ouvertes, au contact du fond, le mécanisme de fermeture se déclenche et quand la câble est tiré pour remonter la benne, les mâchoires se referment, une fois la benne remontée, les échantillons sont récupérés à l'aide d'une spatule en acier inoxydable qui est à chaque lavée pour éviter toute contamination, ils sont ensuite mis dans des piluliers en verre.

Les échantillons de sédiments marins superficiels, dans l'attente d'être traités au laboratoire, sont congelées à -18°C. La congélation permet de conserver l'essentiel des propriétés chimiques des échantillons, et d'éviter des contaminations avec le milieu ambiant et les pertes d'éléments volatils (Djerad, 2010).

III.1.3. Mesure des paramètres physico-chimique

Les paramètres physico-chimiques sont mesurés à la surface et en eau profonde. Nous avons utilisé une bouteille de type NISKIN pour les prélèvements et une valise multiparamétrique pour les mesures

III.1.3.1. La température

C'est une caractéristique physique importante, elle joue le rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz. Sa mesure est nécessaire pour accéder à la détermination du champ de densité et des courants. D'une façon générale, la température des eaux superficielles est influencée par la température de l'air et ceci d'autant plus que leur origine est moins profond.

La mesure de la température a été déterminée in-situ à l'aide du PH mètre en donnant en suppléance la température en °C

III.1.3.2. Salinité S (P.S.U)

La salinité est une propriété de l'eau de mer qui est fondamentale à l'étude du milieu marin, (**Aminot, 2004**), elle forme avec la température deux descripteurs de base des masses d'eaux.

Les mesures de salinité ont été réalisées par la méthode conductimétrique grâce à un conductimètre de type WTW 315 i /Set qui permet la mesure de la conductivité ainsi que la salinité de l'eau de mer. Il affiche aussi les valeurs de températures.

III.1.3.3. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le PH de l'eau de mer résulte de sa composition ionique et essentiellement de la présence des carbonates issus de l'échange de dioxyde de carbone (CO₂) entre l'eau et l'atmosphère. C'est un paramètre chimique caractérisant l'acidité ou la basicité d'un milieu. Le pH dépend de la teneur en dioxyde de carbone; c'est à dire une modification de CO₂ (Respiration, photosynthèse, échange air- mer) entraînera donc une modification du pH (**Rodier, 2005**).

III.1.3.4. Oxygène dissous (OD)

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important du milieu qui gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques. La concentration en oxygène dissous est la résultante des facteurs physiques (température, échange air-mer et la salinité), chimiques (oxydation chimique) et biologiques (photosynthèse, respiration et régénération) (**Rodier, 2005**).

La teneur en oxygène dissous peut subir des variations importantes. Elle dépend de la température et de la salinité de l'eau, de la pression et de la température de l'air. Le déficit en oxygène est évalué.

III.2. Travaux effectués aux laboratoires

III.2.1. Conditionnement du matériel utilisé

La bouteille doit être nettoyée parfaitement et rincée comme indiqué ci-après :

- Lavage à l'eau et au détergent.
- Rinçage à l'eau acidulée à 5%.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Rinçage à l'acétone C₆H₆O.

- Séchage à l'étuve à 70°C pendant 24h.
- Rinçage au solvant (Hexane).

III.2.2. Préparation des produits d'analyse

Les produits d'analyse solides et liquides utilisés sont répertoriés dans les tableaux suivants :

III.2.2.1. Produits solides

Tableau V : Référence et utilisation des produits chimiques solides dans le traitement des hydrocarbures

Produit solide	Référence	Marque	Matrice utilisé	Etape d'utilisation
Gel de silice SiO ₂	70-230 mesh ASTM ou 0,032-0,003 mm pH 6.5	MERCK	Eau de mer / sédiment marin.	- Purification des hydrocarbures en chromatographie sur colonne ouverte
Alumine ou oxyde d'alumine Al ₂ O ₃	70-230 mesh	B.D.H	Eau de mer / sédiment marin.	Purification des hydrocarbures en chromatographie sur colonne ouverte
Sulfate de sodium anhydre Na ₂ SO ₄		B.D.H	Eau de mer / sédiment marin.	Pouvoir déshydratant (utilisé dans toutes les étapes pour l'eau et le sédiment)

Préparation des adsorbants

Le gel de silice, l'alumine, et le Sulfate de sodium anhydre servant en chromatographie à colonne ouverte sont conditionnés comme suit :

-Etape d'activation

Une quantité d'adsorbant pesée et mise à l'étuve à 120°C pendant 24 heures.

-Etape de désactivation partielle

L'adsorbant est ensuite désactivé partiellement par addition de 5% d'eau distillée. De même, les produits solides (alumine, gel de silice et sulfate de sodium) ainsi que la laine de verre, les cartouches en cellulose font l'objet d'une extraction à blanc. Cette étape intermédiaire permet leur nettoyage avec de l'hexane pur dans le dispositif Soxhlet pendant 4 heures.

III.2.2.2. Les produits liquides

Tableau VI : Références et utilisation des produits chimiques liquides dans le traitement des hydrocarbures.

Produit liquide	Références	Marque	Matrice utilisée	Etape d'utilisation
n-Hexane C ₆ H ₁₄	Pour analyse des résidus de pesticides pour IR	B.D.H R.D.H	Eau, sédiment	-Extraction -Purification -Fractionnement

Dichlorométhane C ₁₂ H ₂	Stabilise à la l'amyène Stabilise à 0,5 D D'éthanol	R.D.H Pestanal	Eau, sédiment	- Extraction -Purification -Fractionnement
---	--	----------------	---------------	--

III.2.3. Quantification de la matière organique dans le sédiment :

Les hydrocarbures sont introduits dans le milieu marin de différentes manières en s'associant à de la matière organique. Lorsque les hydrocarbures polyaromatiques sont présents à la surface de l'eau de mer, ils s'incorporent au sédiment marin par le biais des pelotes fécales du zooplancton selon **Grimalt et al (1988)**. Afin d'établir une éventuelle corrélation entre les teneurs d'hydrocarbures et le pourcentage de matière organique, la méthode de "pertes au feu" (**Castel et al, 1990**) est adoptée. Cette opération est effectuée sur tous les échantillons.

L'une des méthodes d'évaluation de la teneur de la matière organique dans le sédiment, est la perte au feu (**Rodier, 1996**).

- Décongélation du sédiment.
- Mettre le sédiment dans des creusets et à l'étuve à 70°C pendant 24 heures (séchage)
- Homogénéisation du sédiment à l'aide d'un mortier (Figure 16 à droite).

Pesée des échantillons avec une balance de précision, on obtient alors le poids (P1). - Mise des échantillons au four à moufle à 600°C pendant 2 heures. (Figure 16 à gauche) - On effectue une deuxième pesée (P2) qui est le poids du sédiment calciné. - La différence du poids entre P1 et P2 représente le poids de la matière organique contenu dans le sédiment.

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

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

- **P1** : poids du sédiment avant calcination.
- **P2** : poids du sédiment après calcination.

MO(%) : pourcentage ou taux de la matière organique.



Figure 17 : dispositifs du traitement de la matière organique

III.2.4. Traitement de l'eau de mer pour l'analyse des hydrocarbures

Les échantillons d'eau de mer ont été rapidement traités afin de minimiser les pertes ou les contaminations par les hydrocarbures. Le protocole appliqué est inspiré des normes françaises AFNOR T90-114 et T90-203 (1972) (Roussel, 1983). Ce dernier a été approuvé par les experts de la (Commission Océanographique Intergouvernementale), (C.O.I, 1982). Il se base sur deux grandes étapes :

- extraction liquide-liquide.
- purification et fractionnement.

Extraction

Le procédé d'extraction adopté est celui décrit par Roussel et Marchand (1983). L'extraction des échantillons doit être pratiquée dès que possible après le prélèvement (il faut ajouter «*in situ*» 50 ml d'hexane et agiter pendant 3 minutes pour chaque échantillon). En principe, elle doit être effectuée en mer si les conditions et l'espace disponible le permettent. Sinon, elle doit être faite dès que le navire arrive à terre. Les échantillons ne doivent en aucun cas être conservés plus de trois à quatre heures avant l'addition de solvant et ils doivent être gardés au frais et dans l'obscurité (COI, 1984).

- ➔ Placer l'ampoule à décanter, robinet fermé, sur un support de type anneau (de volume double par rapport à l'échantillon de l'eau plus l'hexane) ;
- ➔ Introduire le mélange (échantillon plus hexane) à traiter dans l'ampoule ;
- ➔ Ajouter le solvant d'extraction approprié (50ml d'hexane) ;

- ➔ Boucher en graissant le bouchon s'il est rodé (ou mieux, placer un manchon en Téflon sur le rodage) ;
- ➔ Prendre l'ampoule et la retourner en plaçant une main sous le bouchon, l'autre près du robinet. La main placée sous le bouchon doit également tenir fermement le col de l'ampoule. La « main bouchon » ne doit jamais lâcher le bouchon et le col de l'ampoule ;
- ➔ Agiter 10 à 15mn modérément puis ouvrir le robinet avec la « main robinet ». Répéter l'opération jusqu'à ce que le dégazage ne soit plus perceptible (attention à l'orientation du dégazage) ;
- ➔ Replacer l'ampoule sur son support puis laisser décanter jusqu'à apparition franche des deux phases ;
- ➔ Récupérer les deux phases (phase aqueuse, phase organique) ;
- ➔ Ôter le bouchon avant de procéder à l'écoulement ;
- ➔ Récupérer la phase souhaitée (organique) dans un Erlenmeyer a col rodé ou un Bécher ;
- ➔ Une pincée de sulfate de sodium (Na_2SO_4) anhydre est ajoutée afin de retenir d'éventuelles traces d'eau dans l'extrait.



Figure 18: Dispositif d'extraction des hydrocarbures dans l'eau.

Concentration de l'échantillon

La concentration de l'extrait obtenu d'eau de mer est réalisée dans le but d'éliminer le solvant d'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'échantillon est donc concentré sous vide jusqu'à un volume d'environ 5ml au bain Marie à une température voisine de 40°C. Cette température est uniquement nécessaire à l'évaporation du solvant. L'échantillon est placé dans

un évaporateur rotatif BUCHI R110 muni d'un thermostat. Ce dispositif est raccordé à une pompe à vide travaillant à 1,3 millibar.



Figure 19: évaporateur rotatif.

Purification et fractionnement

Le solvant organique utilisé piège non seulement les hydrocarbures mais aussi tous les composés organiques polaires tels que les lipides et les acides gras. Afin d'éliminer ces derniers et d'isoler les hydrocarbures, une purification est réalisée par le biais d'une chromatographie sur colonne ouverte.

Cette méthode utilise la chromatographie sur colonne ouverte remplie d'alumine neutre (pouvoir de purification) et de gel de silice (pouvoir séparateur et/ou rôle de fractionnement) conditionnés. Ces deux composés (70-230 mesh) sont agencés en deux lits successifs :

Préparation de la colonne : une burette de 50 ml de contenance, de 10 mm de diamètre interne et munie d'un robinet en téflon ou en verre non-lubrifié est remplie, selon la méthode humide, successivement par :

- ➔ La laine de verre
- ➔ 20ml d'hexane
- ➔ 5g de gel de silice (70-230 mesh ASTM),
- ➔ 10g d'alumine (730 mesh)
- ➔ Pincée de NaSO₄ en tête de colonne

Elution de l'extrait : l'extrait (2 ml d'hexane) est déposé en tête de colonne.

- ➔ La première fraction, composée d'hydrocarbures aliphatiques, est éluée par 20ml d'hexane : c'est la fraction F1

- ➔ Une seconde élution concernant la fraction d'hydrocarbures aromatiques F2 éluee par 20ml hexane/Dichlorométhane, (50 :50).
- ➔ La fraction F2 est destinée à l'analyse par Spectrofluorométrie à rayonnement Ultraviolet (S.F.U.V).

III.2.5. Traitement des sédiments superficiels marins pour l'analyse des hydrocarbures

Le sédiment, prélevé avec une benne Van-Veen en fer galvanisé, est récolté avec une spatule en acier inoxydable.

La conservation des échantillons à basse température permet de bloquer les processus d'évaporations et de dégradation microbienne pouvant altérer les composants organiques du sédiment parmi lesquels les hydrocarbures.

En effet, les échantillons sont transportés rapidement dans une glacière et mis au congélateur à -18°C au laboratoire

III.2.5.1. Protocole d'extraction des hydrocarbures dans le sédiment

Lyophilisation

Passage de l'eau de forme solide (état de cristaux) directement à la forme gazeuse. Appelée sublimation, cette étape permet de dessécher ou de déshydrater l'échantillon à froid. Ce dernier est disposé dans un lyophilisateur. La température est stabilisée à -40°C avec une pression sous cloche de 10^{-1} atm pendant 48 heures.

Broyage

Les sédiments lyophilisés sont ensuite broyés en poudre fine à l'aide d'un mortier en porcelaine, qui doit être conditionné entre chaque deux utilisation

Cette étape permet une homogénéisation du sédiment ; cet assure la libération des incrustés dans les particules polluantes, ce qui permet donc de répartir uniformément tous les polluants au niveau des particules sédimentaires.

▪ Extraction liquide/solide

Cette opération permet d'extraire par lessivage, tous les hydrocarbures contenus dans le sédiment avec un mélange de solvant à travers un dispositif appelé soxlet (Figure 19).

Une quantité de solvant (hexane/dichlorométhane à 50 :50), d'un volume de 150 ml est mise dans le ballon à col rodé du dispositif en présence de grain de (boiling ships), qui assurent une homogénéisation de la température (65°C et 72°C) dans toutes les phases organiques.

5g de sédiment broyé sont déposés dans une cartouche en cellulose Wattman (préalablement traitées en faisant une extraction à blanc pendant 4heures) chaque série d'extraction est complétée avec un blanc de procédure contenant du Na₂SO₄.



Figure 20 : étapes d'extraction des hydrocarbures dans le sédiment

Concentration de l'extrait

L'extrait récupéré, environ 120 ml, est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 10 ml environ (T° 40C° ; P 1,5 bars).

Élimination des composés soufrés/ traitement au mercure

Les sédiments marins contiennent une part importante de soufre, particulièrement ceux qui sont riches en matière organique. Le soufre résulte en particulier, de l'oxydation de la matière organique des milieux anaérobies. Cet élément interfère dans les analyses de spectrofluorométrie U.V. et en chromatographie en phase gazeuse. Afin d'optimiser les résultats et d'éliminer les contraintes de cet élément, un traitement au mercure préconisé par le protocole utilisé, est appliqué à tous les échantillons de sédiment.

L'échantillon est concentré puis récupéré dans un tube à essai conditionné. Quelques grammes de mercures y sont ajoutés. Une agitation de 3 minutes avec un agitateur vibrant est effectuée. Lorsque le soufre est piégé par le mercure, ce dernier noirci. L'opération est répétée autant de fois que nécessaire et cela jusqu'à ce que le mercure garde sa couleur d'origine (gris argenté).

Purification et fractionnement

Cette opération est identique à celle décrite pour l'eau de mer. Le fractionnement par chromatographie sur colonne remplie préalablement de gel de silice, alumine avec des proportions préalablement définies à permet d'obtenir les des fractions

F1 : Fraction aliphatique après élution avec 20ml d'Hexane

F2 : fraction aromatique après élution avec 20 ml d'un mélange d'hexane/ Dichlorométhane (50 :50)

III.3. Technique d'analyse des hydrocarbures

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour l'analyse des polluants organiques marins. Les méthodes spectrales avec la chromatographie en phase gazeuse offrent des résultats particulièrement satisfaisants du point de vue quantitatif et qualitatif.

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la manière dont celle-ci absorbent les radiations. Parmi les techniques les plus souvent utilisées en chimie organique, nous avons utilisé dans notre travail la spectrofluorométrie à rayonnement ultraviolet (S.F.U.V).

III.3.1. Spectrofluorométrie à rayonnement ultraviolet (S.F.U.V)

La SFUV sensible essentiellement aux hydrocarbures aromatiques, ne permet pas un dosage au sens strict des hydrocarbures totaux dans un échantillon marin; les teneurs mesurées ne représentent pas réellement les concentrations absolues d'hydrocarbures. Par contre, la réponse de fluorescence fournit un excellent indice de pollution pétrolière, du fait des très faibles teneurs en hydrocarbures aromatiques biogènes dans le milieu marin. La SFUV est beaucoup plus sensible que la spectroscopie Infra-Rouge : la limite de détection est de l'ordre de 0,1 g/l pour l'eau de mer (**Roussel, 1983**).

La SFUV est préconisée par la COI, (1984) pour la surveillance de la pollution par les hydrocarbures en mer. Elle permet d'apprécier globalement la teneur en hydrocarbures aromatiques. Elle est très sensible et peu sujette aux interférences. Elle ne fournit que très peu d'informations sur la nature des produits dosés lorsque les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont fixées.

III.3.1.1. Principe

La fluorescence est un phénomène qui se produit en deux phases :

- **L'excitation** : l'excitation d'une molécule par une radiation électromagnétique ultraviolette est un phénomène rapide qui se traduit par le transfert d'un électron d'une orbitale liante vers une orbitale antiliante. La molécule passe ainsi de son état électronique fondamental vers un état excité. L'ensemble des transitions électroniques constitue le spectre d'excitation. La radiation ultraviolette de même que la lumière visible, possède suffisamment d'énergie pour transférer des électrons vers des orbitales antiliante créant ainsi un état électronique excité.
- **L'émission** : le retour à un état électronique de moindre énergie ou désactivation est relativement stable. Il fait intervenir un grand nombre de transitions produisant chacune l'émission d'une radiation dans toutes les directions. L'ensemble des transitions constitue le spectre d'émission du rayonnement de fluorescence. L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'échantillon à condition que cette dernière soit comprise dans la gamme étalon. Cette technique s'applique en particulier aux molécules possédant des liaisons doubles conjuguées tels que les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques.

III.3.1.2. Appareillage analytique

Les hydrocarbures polyaromatiques sont analysés avec un spectrofluoromètre HITACHI modèle 650-10s, équipé d'une lampe à xénon avec des fentes de 1.5 nm à 20 nm et un balayage allant de 220 à 830 nm. L'appareil contient des cellules en quartz de 1 centimètre de trajet optique, polies sur les quatre faces. Un volume minimal de 0,5ml d'échantillon est suffisant à l'analyse.

III.3.1.3. Etalonnage et préparation des standards

La standardisation de l'appareil nécessite un hydrocarbure de comparaison ou étalon de référence. Celui préconisé est le chrysène ou 1,2-benzophenanthrène ($C_{18}H_{12}$).

La gamme étalon se compose de 1 mg de chrysène dissous dans 10 ml d'hexane soit 10mg/100ml. On obtient une solution mère ou solution initiale.

Des volumes de : 200, 400, 600 et 800 μ l sont prélevés de la solution mère et dilués dans 10ml d'hexane afin d'obtenir des solutions filles S1, S2, S3 et S4.S5.ou gamme étalon

Tableau VII : Concentrations des différents standards préparés à partir de la solution mère.

ETALON	S1	S2	S3	S4	S5
CONCENTRATION (μ g/ml)	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00

Les fioles contenant les solutions standards sont placées dans un bac à ultrasons pendant deux minutes dans le but de faire dissoudre la chryène dans l'hexane.

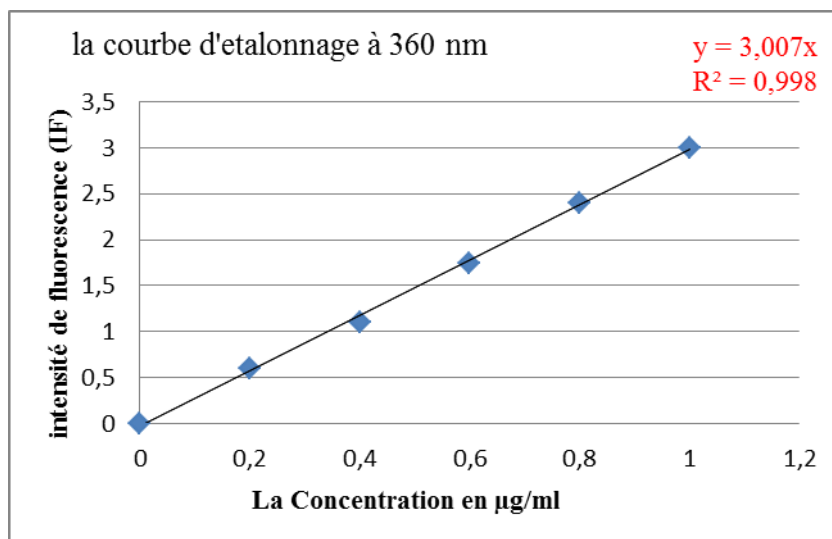


Figure 21 : Courbe d'étalonnage à 360 nm pour le dosage des HPA par SFUV.

III.3.1.4. Le blanc de procédure

Le blanc analytique provient impérativement des réactifs utilisés, en particulier des solvants. Pour le déterminer, on prend le même volume de solvant (n-hexane) que l'on a utilisé pour l'extraction d'un échantillon et on lui fait subir exactement le même traitement. Dans ce cas, une purification et un fractionnement à blanc sont réalisés.

III.3.1.5. Limite de détection

La limite de détection est la résultante des mesures effectuées sur les blancs échantillons, elle est de 0,1 ppm pour l'eau de mer. En pratique, différents facteurs peuvent influencer la détection limite, parmi lesquels, la sensibilité de l'appareillage et la qualité du traitement des échantillons. Cette donnée indique d'éventuelles contaminations survenues en pratique. L'augmentation du seuil de détection révélerait l'importance des contaminations. L'utilisation des blancs de procédure permet de contrôler les étapes de traitement et d'écarter la contamination des échantillons.

III.3.1.6. Mesure des intensités de fluorescence

Les concentrations des hydrocarbures polyaromatiques sont déterminées à partir d'un courbe étalon. Les conditions opératoires à la lecture des intensités de fluorescence (IF) sont les suivantes :

- ➔ L'analyse de l'échantillon nécessite une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.
- ➔ L'émission de fluorescence est mesurée entre 310 et 500nm pour des longueurs d'ondes d'émission fixées à 360 nm, 380nm et 410 nm avec un pic d'absorption maximale à 360 nm pour les hydrocarbures aromatiques polynucléaires.
- ➔ L'ouverture des fentes d'excitation et d'émission est respectivement égale à 2 nm et 5nm.

L'intensité de fluorescence (IF) est proportionnelle à la concentration C de l'échantillon dans la gamme étalon de réponse linéaire du spectrofluorométrie déterminée par la courbe d'étalonnage. Elle permet d'établir le tracé d'une droite d'étalonnage pour chaque longueur d'onde d'émission.

III.3.1.7. Calcul des concentrations finales en hydrocarbures polyaromatiques

Les concentrations en hydrocarbures aromatiques sont :

Pour l'eau :

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

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

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

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

Vf = volume de l'échantillon en L.

Ce = 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 $\mu\text{g/ml}$.

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

Résultats et Discussions

IV.1. Evaluation de l'état de la pollution de la baie de Bou-Ismaïl

Les résultats récapitulatifs des différents paramètres analysés, au niveau de la baie de Bou-Ismaïl sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau VIII).

Tableau VIII : Résultats des paramètres mesurés dans la baie de Bou-Ismaïl.

	T (°C)	S (PSU)	O ₂ (mg/l)	ph	%	µg/g	µg/l	µg/l	µg/l
Maximum	19,3	35,5	4,2	8,3	8,36	26,01	5,64	<0,1	<12
Minimum	18,1	35,2	3,1	8,3	2,10	4,16	1,58		
Moyenne	18,4	35,4	3,71	8,3	5,06	10,14	2,87		
Ecart type	0,47	0,11	0,5	-	2,2	8,9	1,5	-	-

IV.1.1. Température

De façon générale les températures mesurées reflètent la période saisonnière en relation avec les conditions météorologiques et hydrodynamiques (**Rouibah et al, 2005**). Donc les valeurs obtenues sont influencées par celles de l'air (Figure 21) ; elles varient entre 18,1 et 19,3°C avec une moyenne de 18,4°C.

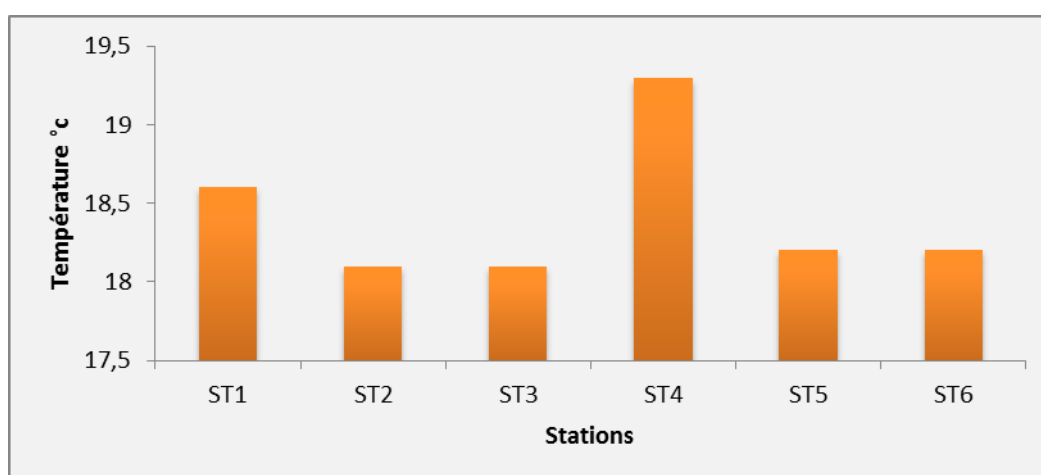


Figure 22 : Variations de la température dans les eaux de la baie de Bou-Ismaïl.

ST1: Port d'El Djamila 1; ST2: Port d'El Djamila ; ST3: Beni-Messous; ST4 :port de sidi Fredj ST5: Ilots; ST6: Oued Mazafran.

Nous avons constaté que la variation de la température est homogène entre les stations, stabilisation de la température en allant vers la côte.

Cette température est influencée par :

- Les apports des eaux continentales par les oueds,
- Echange avec l'atmosphère,
- Hydrodynamisme.

On constate l'élévation de la température à l'intérieur des deux ports d'El Djamila et Sidi Fredj. Ceci peut s'expliquer par la stagnation des eaux et le faible échange et aération entre les bassins et l'extérieur des ports.

IV.1.2. Salinité

Les valeurs de salinité des eaux de surface de la baie de Bou-Ismaïl se situent entre 35.2 et 35,5 PSU, avec une moyenne 35,4 PSU (Figure 22).

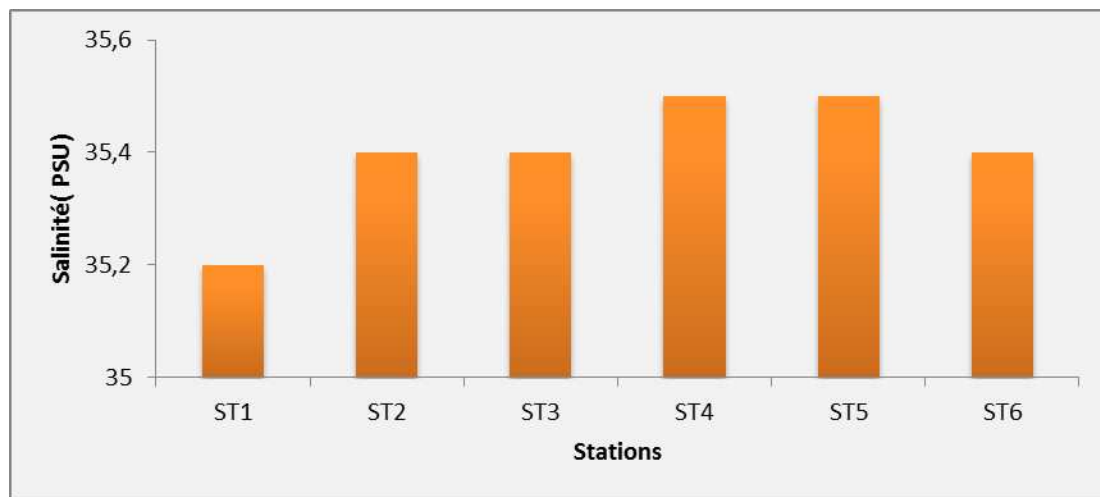


Figure 23 : Variations de la salinité dans la baie de Bou-Ismaïl.

ST1: Port d'El Djamila 1; ST2: Port d'El Djamila ;; ST3: Beni-Messous; ST4 :port de sidi Fredj ST5: Ilots; ST6: Oued Mazafran.

Selon **Taleb (1970)**, la salinité des eaux de l'océan atlantique est comprise entre 36 et 36.9 PSU, et en méditerranée, elle est comprise entre 37.8 et 39.39 PSU.

Nous remarquons alors que les valeurs de salinité sont relativement faibles que nous pouvons expliquer par la proximité des apports d'eaux douce des oueds ; sachant que la sortie a été effectuée après une période de pluviosité.

Donc, le ruissèlement des eaux continentales qui a modifié significativement le degré de salinité. A l'intérieur du port on remarque une valeur très faible cela est due aux rejets des

eaux usées domestiques, rejets des eaux de lavage des citernes, et des entretiens des bateaux.

IV.1.3. Oxygène dissous

Les teneurs en oxygène dissous dans les eaux superficielles de la baie de Bou-Ismaïl varient entre 3,1 et 4,2 mg/l une moyenne de 3,87 mg/l (Figure 23).

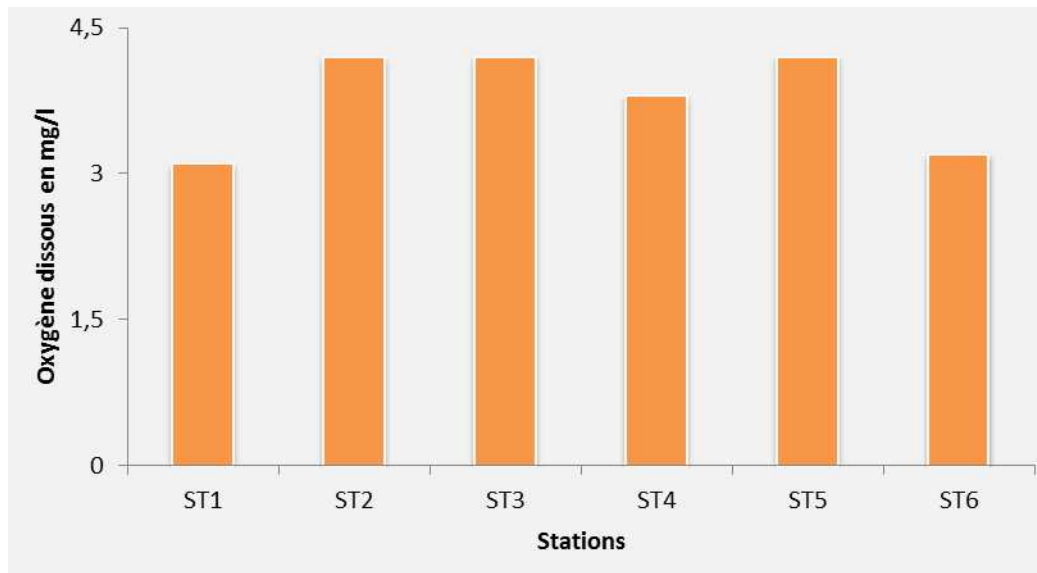


Figure 24 : variations des teneurs en oxygène dans la baie de Bou-Ismaïl.

ST1: Port d'El Djamila 1; ST2: Port d'El Djamila ; ST3: Beni-Messous; ST4 :port de sidi Fredj ST5: Ilots; ST6: Oued Mazafran.

Cette faible concentration indique une intense consommation d'oxygène par le processus de reminéralisation de la matière organique en provenance des eaux usées des entretiens des bateaux dans les ports. Les valeurs minimales trouvés à l'intérieur des deux ports montrent que les eaux des bassins ne sont pas suffisamment bien aérés, ce qui peut être expliqué par :

- La morphologie du port (bassins semi fermés et faibles profondeur),
- La forte charge en matière en suspension, notamment organique, le faible hydrodynamisme (stagnation), peuvent diminuer la dissolution de l'oxygène dans l'eau et sa consommation par les processus chimique et biologiques,
- Les films formés par les hydrocarbures (essences, fuels, huiles, ...) à la surface de l'eau ralentissent ou peuvent même entraver la ré-oxygénation par l'atmosphère **(Aminot et Kerouel, 2004)**.

Une faible concentration au niveau de l'oued Mazafran est enregistrée. Cela est dû aux rejets des eaux usées domestiques et industrielles, sans traitement préalable, qui conduit à une

consommation d'oxygène par une dégradation microbienne. Peut être due à l'appareillage ; mal étalonnée .

Des concentrations élevées au niveau des ilots, oued Beni Messous et à l'extérieur du port d'El Djamila ont été observées ; cela est dû à une plus grande dissolution de l'oxygène atmosphérique par l'agitation des eaux.

IV.1.4. Matière organique

La baie est caractérisée par des valeurs variables en matières organiques, celles-ci varient entre 2,1 et 8,36% avec une moyenne de 5,06 % (Figure 24, 25).

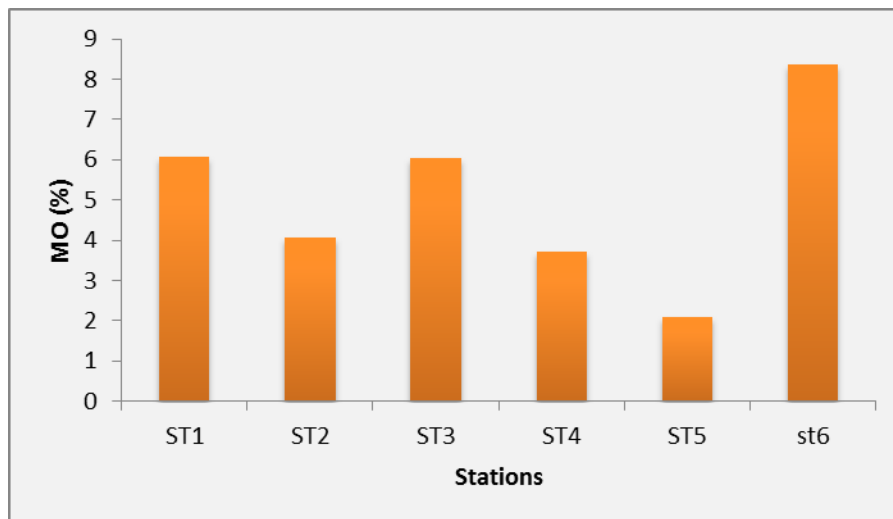


Figure 25 : Variations des concentrations en MO (%) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl.

ST1: port d'El Djamila; ST2: oued Beni-Messous; ST3: port Sidi Fredj ;
ST4 : Oued Mazafran ; ST5 : port Khmisti; ST6: port de Bouharoun.

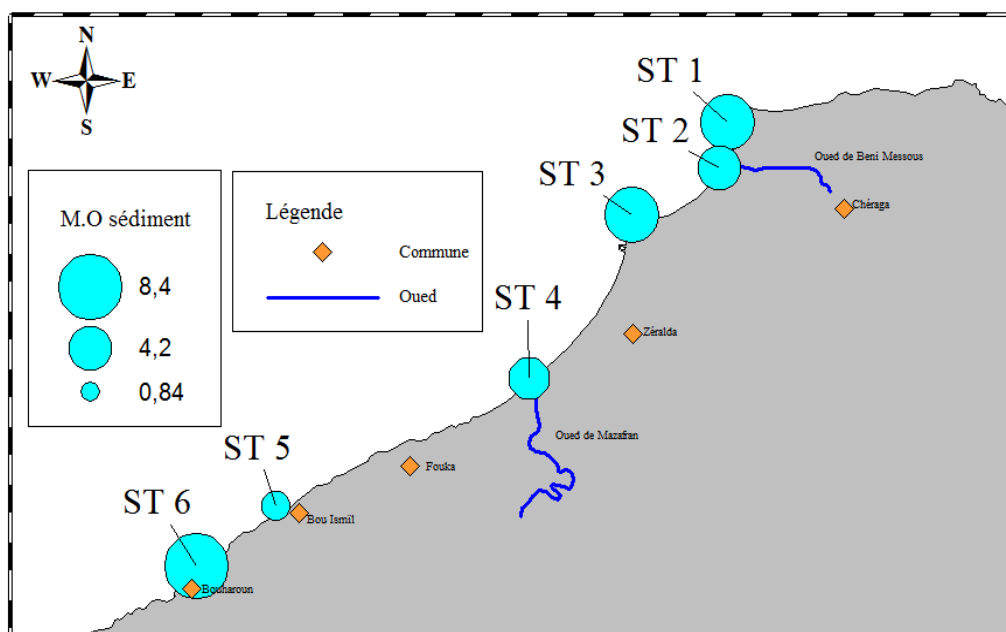


Figure 26 : Distribution des teneurs en matière organique dans le site d'étude.

La baie est caractérisée par des valeurs hétérogènes en matières organiques, celles-ci présente des valeurs élevées au niveau des ports. Cela peut être dû à l'intensité du trafic maritime, aux chalutages au niveau du port de Bouharoun, dragage au niveau du port d'El Djamilia, aux rejets domestiques et des industries. On relève des valeurs minimales au niveau du port de Khmisti, malgré l'importance des rejets. Ceci peut être dû à l'importance des processus de sa déminéralisation.

IV.1.5. Les hydrocarbures polyaromatiques dans l'eau

Les concentrations en hydrocarbures polyaromatiques de la baie de Bou-Ismaïl varient entre un minimum de 1,58ug/l et un maximum de 5,64 ug/l avec une moyenne de 2,87ug /l (Figure 26).

La distribution spatiale permet de constater que les valeurs les plus élevées sont rencontrées au niveau des ports. Les valeurs moyennes à faibles sont, par contre rencontrée au niveau des autres stations (figure 27).

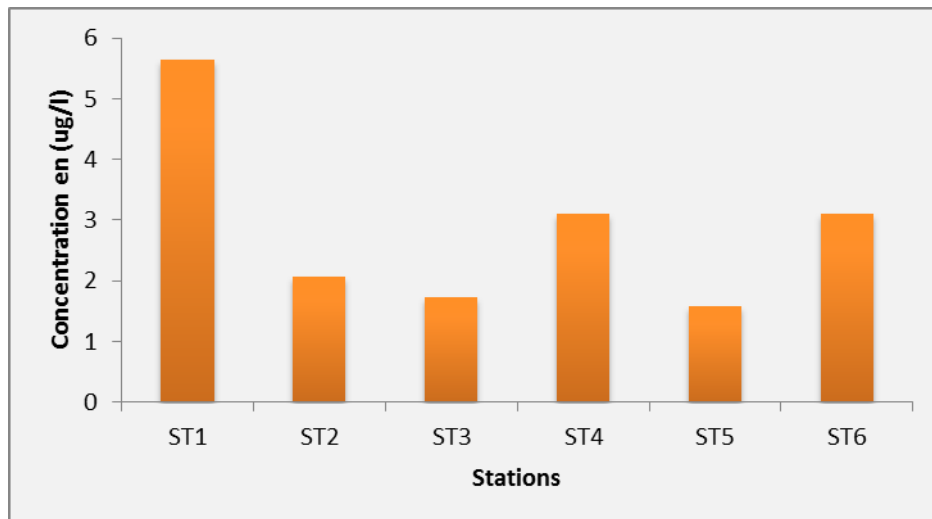


Figure 27 : Variations des concentrations des HAPS (ug/l) dans la baie de Bou-Ismaïl. ST1: Port d'El Djamilia 1; ST2: Port d'El Djamilia ; ST3: Beni-Messous; ST4 :port de sidi Fredj ST5: Ilots; ST6: Oued Mazafran.

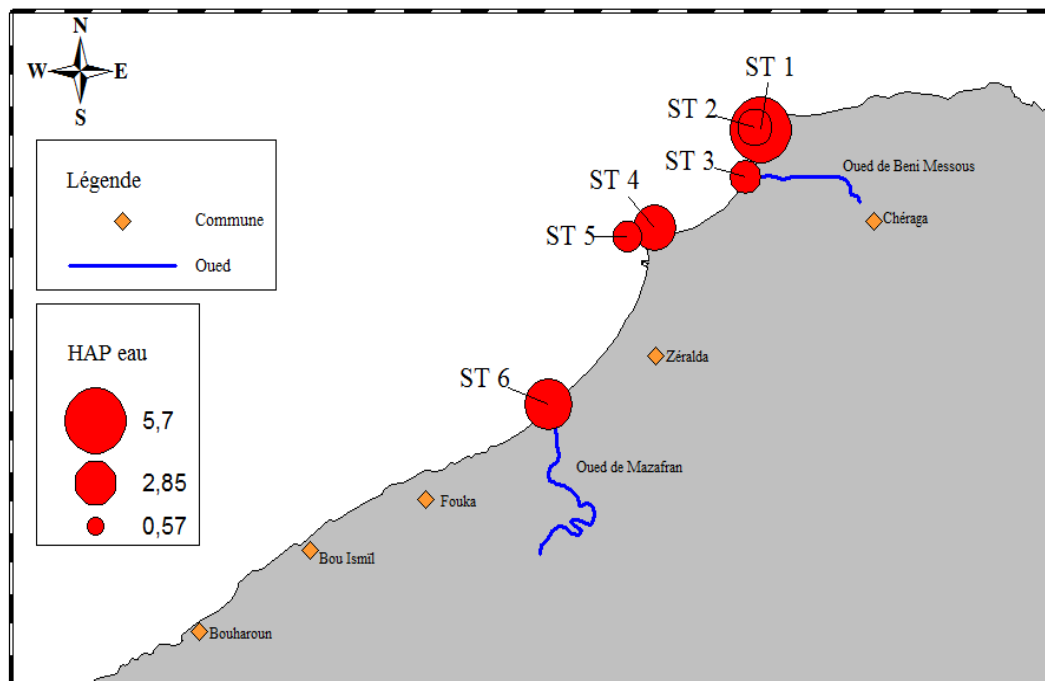


Figure 28 : représentation des teneurs en HAPs dans l'eau sur la carte. ST1: port d'El Djamilia; ST2: oued Beni-Messous; ST3: port Sidi Fredj ; ST4 : Oued Mazafran ; ST5 : port Khmisti; ST6: port de Bouharoun.

La valeur minimale est relevée au niveau des deux ilots de Sidi Fredj, loin de toute source de pollution. La teneur maximale est relevée dans le port d'El Djamilia. Elle est due à la quantité d'effluents présents dans port, trafic des bateaux et les autres activités portuaires.

Pour le port de Sidi Fredj, la valeur élevée relevée ne peut être due qu'aux fuites des carburants qui proviennent de la station de service de l'unité NAFTAL, à proximité de la sortie du port.

En outre, les sources éventuelles des hydrocarbures polyaromatiques dans notre zone d'étude sont les rejets urbains et industriels par l'industrie des peintures, industrie de transformation de plastique et production des produits d'emballage, l'industrie de la céramique et de la poterie. Ces déchets urbains et industriels sont déversés, notamment dans l'oued Mazafran sans traitement au préalable.

Ces apports sont très importants surtout en période de pluie, car l'introduction des HPA en milieu marin est favorisée par les eaux pluviales. Aussi, les matières organiques végétales acheminées par les cours d'eau constituent une source non négligeable d'introduction des HPA en milieu marin.

D'autre part, les déversements des hydrocarbures en pleine mer par le trafic maritime constituent une voie supplémentaire d'introduction des HPA dans l'eau de mer.

La contamination des eaux de la baie se fait par l'effet combiné des rejets des hydrocarbures via non seulement les cours d'eau mais aussi les agglomérations (centres touristiques), les embarcations, notamment de plaisance surtout en période estivale.

IV.1.6. Hydrocarbures polyaromatiques dans les sédiments

La distribution spatiale des hydrocarbures polyaromatiques dans le sédiment de la baie de Bou-Ismaïl montre une nette séparation entre la partie orientale et la partie occidentale de la baie (Figure 28).

La partie occidentale représentée par les ports de Bouharoun et de Khmisti et par l'oued Mazafran manifeste les concentrations les plus élevées qui varient entre 2,6 µg/l et 26,01 µg/l (Figure 29).

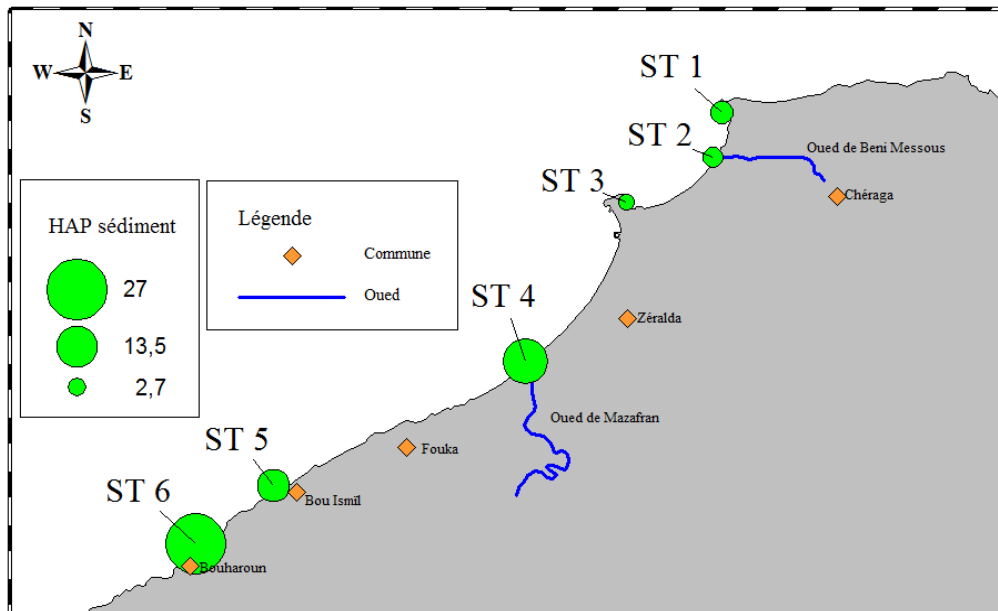


Figure 29 : Représentation des teneurs en HAP dans le sédiment sur la carte.

Semblable aux teneurs des HAP dans l'eau, celles des sédiments sont supérieures au taux obtenus en 2012. La concentration élevée dans l'oued Mazafran est dû à la faible profondeur de la colonne d'eau, ce qui permet une sédimentation rapides des matières en suspension, ainsi que de la matière organique, enrichissant en finalité le sédiment en HAP.

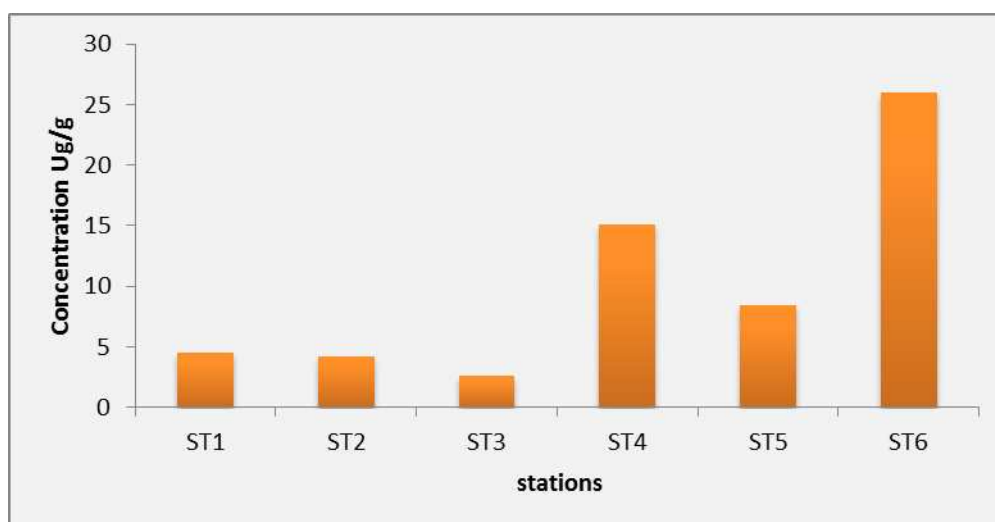


Figure 30 : Variations des concentrations des HAP (ug/g) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl.

Ces teneurs élevées en hydrocarbures polyaromatiques sont à priori dues à l'intensité du trafic maritime et les activités des ports de Bouharoun et de Khmisti.

On note aussi que la nature vaseuse du sédiment au niveau des ports favorise la rétention des polluants organiques.

La forte valeur trouvée au niveau de l'oued Mazafran peut être dû aux rejets des eaux des usines sans traitement, en plus du trafic routier des automobiles et les rejets urbains et différentes sources domestiques d'origine pyrolytique.

Les concentrations en hydrocarbures polyaromatiques constituent un indice non négligeable de pollution pétrolière dans cette baie. En effet, cette baie a connu plusieurs naufrages de pétroliers, comme le naufrage de Couguar (2003) au large de Tipaza, avec des galettes répandues sur quelques plages de la baie qui ont fait augmenter les concentrations en hydrocarbures polyaromatiques.

IV.1.7. Corrélation entre la concentration des HAP (ug/g), MO (%) dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl

On constate qu'il y a une mauvaise corrélation entre les teneurs en matière organique et les teneurs en HAPS des sédiments. Cela, peut évoquer que ces constituants n'ont pas la même origine.

De plus, on peut dire aussi que la source de la contamination des sédiments est ancienne avec un processus de dégradation lent. Donc, les hydrocarbures s'accumulent avec le temps dans le sédiment, alors que l'évolution des matières organiques dans le sédiment est relativement plus rapide.

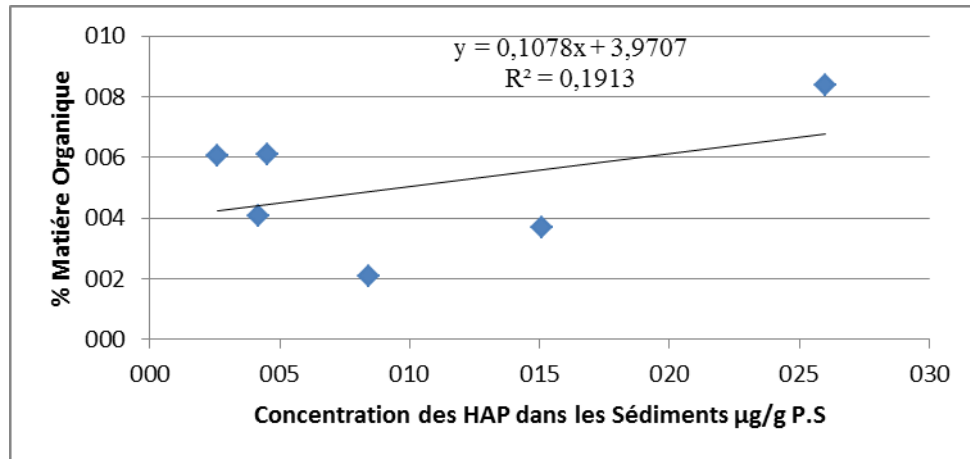


Figure 31 : Corrélation entre les teneurs en matière organique (%), et teneurs en HAP (ug /g) dans les sédiments.

IV.2. Evolution de l'état la pollution par les hydrocarbures entre 2012 et 2013 dans la baie de Bou-Ismaïl

IV.2.1. Dans les eaux de la baie de Bou-Ismaïl

La figure 31 montre une nette évolution des teneurs des HPAs dans toutes les stations étudiées entre 2012 et 2013.

Cette évolution peut résulter de l'intensité des rejets due à l'augmentation des activités qui génère ces micropolluants.

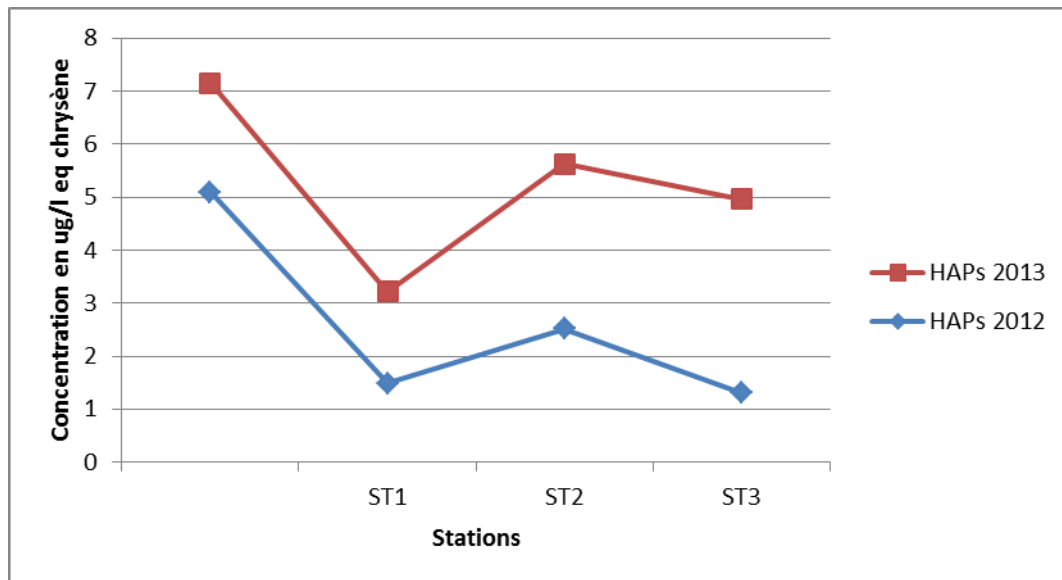


Figure 32 : Evaluation des teneurs en HAP (ug/l) entre 2012 /2013.

ST1: port d'El Djamila; ST2: oued Beni-Messous; ST3: port Sidi Fredj;
ST4: oued Mazafran.

IV.2.1. Dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl

La figure 32 montre une évolution des teneurs en HPA dans le sédiment semblable à celle rencontrée dans les eaux marines. Les teneurs dans le sédiment sont supérieures au taux obtenus en 2012.

La concentration élevée dans l'oued Mazafran est dû à la faible profondeur de la colonne d'eau, ce qui permet une sédimentation rapides des matières en suspension, ainsi que de la matière organique, enrichissant le sédiment en HAP.

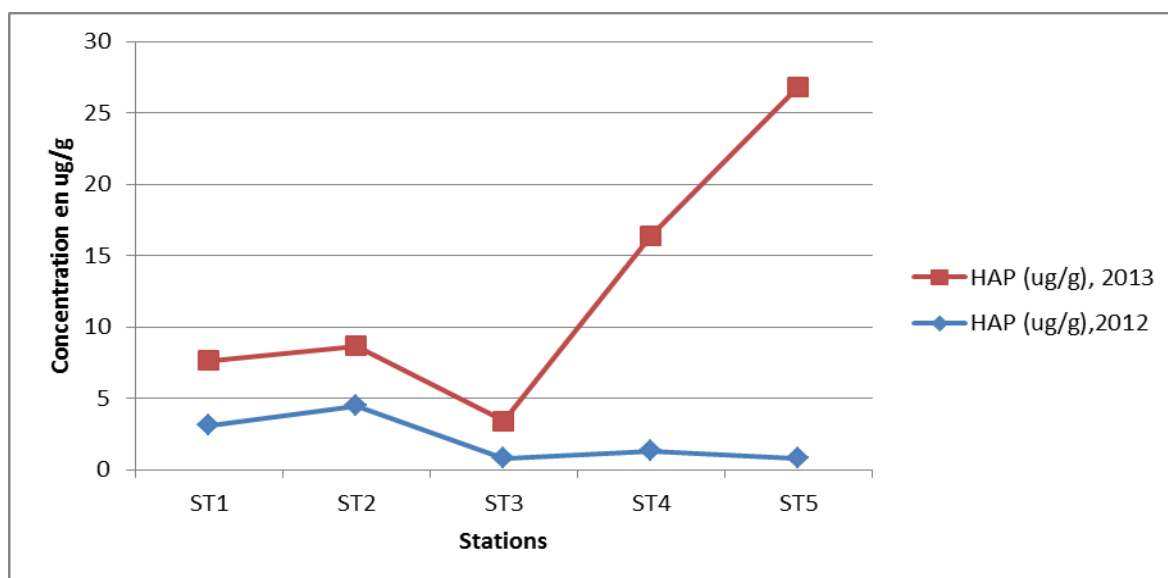


Figure 33 : Evaluation des teneurs en HAP (ug/g) entre 2012 /2013.

ST1: port d'El Djamila; ST2: Oued Beni-Messous; ST3: Sidi Fredj; ST4: Oued Mazafran; ST8: port de Bouharoun.

IV. 3.Évaluation de La pollution dans la côte Algérienne

Plusieurs travaux ont été effectués en Algérie et en méditerranée afin d'analyser et de suivre l'évolution des teneurs en HAP dans l'eau de mer et dans le sédiment marin (Sellali, 1996 ; Cardellicchio et al., 2007 ; Er-Raioui et al., 2009 ; Bachari, 2010 ; Boughrira, 2012).

Les résultats obtenus dans cette étude concordent avec les données obtenus dans des études antérieures faites auparavant dans la côte Algérienne et en méditerranée dans la matrice eau de mer et sédiment marin (Tableau VI). Les valeurs maximales obtenues dans certaines études dépassent de loin celles enregistrées dans la présente étude.

Ceci peut s'expliquer par la présence de pollution ponctuelle qui augmente la teneur en HAP dans l'eau, ainsi que la différence des environnements des sites étudiés et des périodes d'échantillonnage (Zhu, 2008 ; Boughrira, 2012).

Tableau IX : Comparaison entre les teneurs en hydrocarbures polycycliques étudiés dans l'eau de mer de surface de la côte Algérienne et en méditerranée.

Site d'étude	HAP ug/l	Référence
Baie d'Alger	3 - 6	Tounsi, 1989
Embouchure de l'Oued Mazafran	0,86 - 2,64	Hocini, 1991
Golf d'Arzew (1989)	0,235- 9,747	Sellali, 1996
Golf d'Arzew (1989)	0,333 - 6,69	Khetib 1999
Golf d'Arzew (1989)	0,264 - 19,965	
Baie d'Alger	0,23 - 4	Houma, 2007
Port de Bouharoun	0,28 - 1,04	Bachouche ,2010
Baie de Bou-Ismaïl	0,065 - 22,316	Boughrira, 2012
Baie de Bou-Ismaïl	0,66 - 5,09	Bentchikou. , Boudjellaba et Dahene, 2012
Baie d'Alger	0,87 - 5,02	
Port M'diq (Maroc)	10	El Raioui <i>et al.</i> , 2009
Baie de Bou-Ismaïl	1,58-5,64	Présente étude

Tableau X : Comparaison entre les teneurs en hydrocarbures polycycliques étudiés dans le sédiment de la Cote Algérienne et en méditerranée.

Site d'étude	HAP ug/g	Référence
Baie d'Alger	1,2 - 36	Sellali, 1993
Baie d'Alger	0,14 - 19,58	Sadouni et Chouakri, 1996
Côtes françaises et espagnoles	1 – 20,4	Baumard <i>et al.</i> , 1999.
Baie d'Alger	38,9 - 143,7	Ruibah <i>et al.</i> , 2005
Baie de Bou-Ismaïl	47,7 - 52,7	Ruibah <i>et al.</i> , 2005
Mar Piccolo (Italie)	0,38 – 12,75	Cardellicchio <i>et al.</i> , 2007
Nador (Maroc)	254	El Raioui <i>et al.</i> , 2009
Baie de Bou-Ismaïl	0,301 – 1,29	Abderrahmani, 2011
Baie d'el Djamilia	3,433 - 24,034	Boughrira, 2012
Baie d'Alger	2,92 - 9,67	Bentchikou., Boudjellaba et Dehane, 2012
Baie de Bou-Ismaïl	0,55 - 12,77	Boudjellaba et Dehane, 2012
Baie de Bou-Ismaïl	4,16 - 26,1	Présente étude

Conclusion

L'enjeu majeur auquel nous avons à faire aujourd'hui est la protection et la préservation de l'environnement marin face à la pollution due essentiellement aux activités industrielles, agricoles et touristiques.

L'objectif de la présente étude est d'apprécier le degré de contamination par les hydrocarbures polyaromatiques dissous et dispersés dans l'eau de mer de surface de la baie de Bou-Ismaïl.

A cet effet, trois missions océanographiques ont été menées ont permis l'acquisition de nouvelles données pour les HPA dans deux matrices, l'eau et le sédiment.

Les résultats obtenus montrent une grande disponibilité des hydrocarbures polyaromatiques dans l'eau de mer prélevée d'une moyenne de 2,87ug/l. Ce résultat peut s'expliquer par le trafic important des bateaux notamment par les pétroliers, qui larguent dans les eaux leurs ballasts, les eaux de calles ... au large.

La dispersion de ces composés dans l'eau de mer dépend fortement de leurs caractéristiques, des conditions locales et météorologiques.

D'autre part, la densité de la plupart des hydrocarbures polyaromatiques est supérieure à celle de l'eau de mer, ce qui fait que ces composés vont subir une sédimentation vers le fond et ils ne restent en eau de surface que ceux les plus légers.

Les résultats d'analyses des HPA, de la présente étude, nous ont révélé que le sédiment marin est assez chargé en ce contaminant que l'eau de mer avec une moyenne de 10,14 pour le même site de prélèvement. Celui-ci caractérisé par une stabilité plus importante que celle de l'eau, ce qui lui permet de piéger et d'emmagasiner ces composés pendant long temps.

Néanmoins, la fixation et le stockage des HPA dans le sédiment marin obéissent à plusieurs facteurs qui sont liés non seulement aux propriétés physicochimiques des HPA, mais aussi à la granulométrie (taille des grains). En effet, le sédiment fin est caractérisé par une importante aptitude à intégrer et stocker ce contaminant organique, contrairement au sédiment grossier.

Outre, l'abondance des espèces animales et végétales, les courants marins et les conditions météorologiques sont des facteurs qui participent à modification de la disponibilité des HPA dans l'eau et dans le sédiment.

L'analyse de nos résultats nous a permis de constater une croissance notable des hydrocarbures aux niveaux des différents sites étudiés par rapport à l'année précédente.

Alors que, la nécessité de gérer la mer comme source de vie et comme support d'activités économiques exige une approche multidisciplinaire aux implications multiples.

L'Algérie a besoin aujourd'hui d'une vraie stratégie du littoral avec des points-clés sur lesquels agir, notamment par :

- La télédétection;
- Création de zones écologiques protégées;
- Maîtrise de l'information et des données environnementales;
- Création de laboratoires spécialisés;
- Définition de la responsabilité et autorités;
- Des personnels qualifiés, communicatifs, informatifs et motivés;
- Mise en place d'un système de révision/évaluation;
- Moyens matériels appropriés;
- Création d'une banque de données environnementales;
- Réalisation d'un réseau d'information et de documentation;
- Institutionnalisation du rapport annuel sur l'état de l'environnement en Algérie, dont l'élaboration se fera en collaboration avec l'Université, afin d'actualiser en permanence les divers méthodes d'analyses selon un point de vue scientifique et technique;
- Sensibilisation et éveil de la conscience

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- **ABDELI, M., MOKRANE, H., 2002.** Suivi de la pollution organique par les hydrocarbures dans le port de Bejaia, 105. Mémoire d'ingénieur d'état, Bejaia, 105p.
- **ABDERRAHMANI K., 2011.** Les hydrocarbures poly aromatiques dans la baie de Bou-Ismaïl : surveillance et évolution de la contamination en fonction de la profondeur. Thèse Magister, ENSSMAL: 103 p.
- **ALBAKJAJI, M., 2011.** La pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures liée au trafic maritime. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France 298p.
- **AMINOT, A., CHAUSSE-PIED, M., 1983.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin. *Edition : CNEXO*, Brest, France, 395 P.
- **BACHIR BEY, N., AYACHE, M., 2011.** Impact de la pollution marine par les hydrocarbures sur la qualité de l'eau et des sédiments de la baie d'Alger. Mémoire D'ingénieur d'Etat, ENSSMAL : 90 p.
- **BACHOUCHE, S., 2010.** Les ports d'Alger et de Bouharoun : Etude des paramètres granulométriques, biologiques et de pollution dans les sédiments et l'eau en vue d'une opération de dragage. Thèse. Magister, ENSSMAL : 182 p.
- **BAKER, J .C., 2001.** Oil Pollution. Academic Press, clock cottage, Shrewsbury, UK.
- **BENCHIK, S., 1999.** Niveaux de contamination des sédiments superficiels du Golfe d'Arzew par les hydrocarbures pétroliers : caractérisation des sources et origines. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, ISMAL : 65 p.
- **BENTCHIKOU, L., 2005.** Extraction et analyse d'un asphaltènes issu d'un pétrole brut algérien. Thèse Magister, USTHB : 120 p.
- **BENZOHRA, M., 1993.** Les structures hydrodynamiques le long des côtes Algériennes. Workshop sur la circulation des eaux et pollution des côtes méditerranéennes du Maghreb, 9-11 novembre 1992, INOC : 33-44.
- **BERTRAND, J.C., MILLE, G., 1989.** Devenir de la matière organique exogène. Un modèle : les hydrocarbures. *In* : Bianchi, Marty, D., Bertrand J.C., Caumette, P. et Gauthier, M.J. (Eds), *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*. Masson (Paris), chapitre 13, pp. 343-385.

- **BOUDJELLABA., DEHANE, 2012.** Etat de la pollution par les hydrocarbures dans les eaux et sédiments superficiels dans la baie de d'Alger et la baie de Bou-Ismaïl . Mémoire d'ingénieur, ENSSMAL, 68p .
- **BOUGHRIRA, A., 2012.** Modélisation spatio-temporelle des paramètres de la pollution organique dans la baie de Bou-Ismaïl. Mémoire de magister, ENSSMAL, Alger, 147p.
- **C.O.I., 1982.** La détermination des hydrocarbures pétroliers dans les sédiments. Manuels et guides, 11, *Commission Océanographique intergouvernementale de l'Unesco*, 31p.
- **C.O.I., 1984.** Manuel sur la surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures pétroliers dissous ou dispersés dans l'eau de mer et sur les plages. Procédures applicables à la composante pétrolière du système de surveillance de la pollution marine de la C.O.I. (MRRRPOLMON-P). *Manuels et guides, 13, Commission océanographique intergouvernementale de l'Unesco*, 35 P.
- **CASTEL, J., 1990.** The meiofauna of coastal lagoon ecosystems and their importance in the food web. *Vie Milieu*. 42: 125-135.
- **CRESPO, A., 2009.** Présence Et Sources des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans Le bassin d'Arcachon. Thèse De Doctorat, L'université Bordeaux 1 ,458p.
- **DAGORNE, A., 1970.** Remarques préliminaires sur la sédimentation pré-littorale en baie de Bou-Ismaïl (Ouest d'Alger). *Annales Algérienne de Géographie*. 7 : 73-78.
- **DJERAD, C., 2010.** Evaluation de l'état de la pollution par les sels nutritifs et les métaux lourds dans l'eau et le sédiment superficiel de la baie de Bou-Ismaïl. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, ENSSMAL : 86 p.
- **FATTAL, P., 2008.** Pollution des côtes par les hydrocarbures. *Presse universitaire de Rennes*, France, 395 p.
- **GAUJOUS, D., 1995.** La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire : Technique et documentation, ISMAL : 41p.
- **GEORY, C., 2013.** Modélisation du transport des nappes d'hydrocarbures en zones continentales et estuariennes. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 250p.

- **GIMES, S., 2003.** Bilan et Diagnostic National de la pollution de la cote liée à des activités menées à terre Programme d'Action Stratégique (PAS) destiné à combattre la pollution due à des activités menées à terre et de stratégie opérationnelle. Rapport PAM / PAS MES/ MEDPOL.
- **GRIMALT, J.O., ALBAIGES, J., 1988.** Aerosol transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea. *Naturwissenschaften*, 75, pp.39-42.
- **Han, J., Calvin, M., 1969.** Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* .64 : 436-443.
- **HASSOUNA, F., 2012.** Mesure de temps de vie des molécules ciblées en présence de matière organique. Master sciences et Technologies. Université Du Sud, France, 39p.
- **INERIS., 2006.** Fiche de données toxicologiques et environnementales de substances chimiques : Naphtalene. *DRC-02-25590-02DR49.doc. Version N°1-3.*
- **INERIS., 2005.** Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Guide méthodologique : Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transfert dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude N°66244 DESP-R01. 85p+annexe.
- **KANKOU, M., 2004.** Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – étude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Limoges, France 159p.
- **KHOUZAYHA, A. A., 2011.** Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAPs et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux Libanaises. Thèse de doctorat université Bordeaux 1, France, 231p.
- **KOROGHLI, A., 2010.** Evaluation de la pollution des eaux de mer, des sédiments superficiels et profonds du port d'Alger. Thèse Magister, USTHB ,150 p.
- **KRAUSZ, P., BENHADDOU, R., GRANET, R., 2008.** Mini manuel de chimie organique. *Dunod, Paris, 2008 ISBN 978-2-10-053952-9.*
- **LACAZE, J. C., 1980.** La pollution pétrolière en milieu marin. *Ed Masson, Paris. 117p.*
- **LACAZE, J. C., 1996.** La pollution des mers. *Ed Flammarion. 118p.*

- **LAHLALI, K., HAMMI, C, 2005.** Pollution des eaux par les hydrocarbures, mémoire d'ingénieur d'état, université de Béjaia .
 - **LEM, 1998.** Etude de délimitation d'une zone d'extraction de sable en baie Bou-Ismaïl . 22p.
 - **MAZEAS, O., 2004.** Evaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolites de HAPs. Thèse de doctorat, université Bordeaux1, 479p.
 - **MILLOT, C., 1993.** La circulation générale en Méditerranée occidentale. Workshop sur la circulation des eaux et pollution des côtes Méditerranéennes du Maghreb. 9-11-1992, INOC. 29-30.
- **Olajire, A., Altenburger, R., Koster, E., Werner Brack, W, 2004.** Chemical and ecotoxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon—contaminated sediments of the Niger Delta, Southern Nigeria
- **ORO, J., TORNABENE, T. G., NOONER, D. W., GELPI, 1967.** Aliphatic hydrocarbons and fatty acids of some marine and freshwater microorganisms. *Journal of Bacteriology* 93, 1811-1818.
 - **RAMADE, F., 2000.** Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Edition: Ediscience International, France, 690.p.
 - **RODIER, J., 1996.** L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduelles et eaux de mer) 8^{ème} Ed Dunod, Paris.
 - **RODIER, J., 2005.** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduelles et eaux de mer. Ed DUNOD, 8^{ème} édition, Paris, 1384 P.
 - **ROUANE-HACENE, O., 2013.** Bio-surveillance de la qualité des eaux côtières du littoral occidental algérien, par le suivi des indices biologiques, la biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux lourds (Zn, Cu, Pb et Cd) chez les moules *Mytilus galloprovincialis*. Thèse de doctorat, université d'Oran, 295p.
 - **ROUIBAH M., BOULAHDID, M., BOUDEJELLAL, B., EDDALIA, N., OUNADI, F., 2005.** Etude de la pollution du littoral Algérois et du Lac de Réghaia. Contrat ISMAL-APPL, 74p.
 - **SAKER, H., 2007.** Analyse et dosage des hydrocarbures présents dans les eaux de mer du littoral de Skikda. Mémoire de magister, Université Du 20 Août 1955, Skikda, 131p.

- **SALIOT, A., 1981.** Natural hydrocarbons in sea water. In: Duursma, E.K. and Dawson, R. (Eds.), Marine organic chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 327-374.
- **SELLALI, B., 1996.** La pollution par les hydrocarbures pétroliers en méditerranée Sud-Occidentale : contamination de l'eau et des sédiments superficiels des régions littorales centre et ouest de l'Algérie. Thèse de magister. ISMAL. Alger. 118p.
- **SELLALI, B., CHOUIKHI, A., HOCINI, N., YAHY, D., BOUDJELLAL, B., 1993.** Contamination des sédiments de la côte algérienne par les hydrocarbures polycycliques aromatiques. Workshop sur la circulation des eaux et la pollution des côtes Méditerranéennes des pays du Maghreb, Rabat (MAROC). INOC, IZMIR- Turquie, p167-169.
- **SOLTANI, M., 2004.** Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat, Université Paris 6 ,284p.
- **TOUNSI, R., 1989.** Contribution à l'étude de la pollution de l'eau de mer par les hydrocarbures en Baie d'Alger et dans le Golfe d'Arzew. Mémoire TS, ISMAL ,60p.
- **VANDECASTEELE, J. P., 2005.** Microbiologie pétrolière. Ed TECHNIP, Paris. Volume 2.795p.
- **WAUQUIER, J. P., 1994.** Le raffinage du pétrole –pétrole brut- produits pétroliers- schémas de fabrication. Ed TECHNIP, Paris. 126p.
- **YOUNGBLOOD, W.W., BLUMER, M., GUILLARD, R.L., FIORE, F., 1971.** Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology*. 8: 190-201.