

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par

Bennacer Kahina et Ouazene Mouna

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Remédiation à la pollution marine causé par les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Membres de jury :

M. HAMACHI Mourad	Pr	U.A.M.B	Président
M. YAHIAOUI Idris	M.C.A	U.A.M.B	Examineur
M. MOUSSACEB Karim	Pr	U.A.M.B	Promoteur
Mme. BELLACHE Dihia	Docteur	U.A.M.B	Co-promoteur

Promotion 2019-2020

Remerciements

- ✚ Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.
- ✚ Nous tenons à remercier Mr. MOUSSACEB ainsi que M^{elle} BELLACHE de nous avoir encadrés, conseillé et encouragé et de nous avoir permis de travailler dans un cadre très agréable, nous vous sommes infiniment reconnaissantes.
- ✚ Nous remercions les membres du jury d'avoir acceptés d'évaluer notre travail.
- ✚ Nous remercions les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont donné de leurs savoir et nous ont soutenus tout au long de notre cursus.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de me témoigner leur affection
et de m'apporter leurs soutiens depuis toujours, en témoignage d'affection et
de profondes
reconnaissances envers eux et aux quels je ne rendrai jamais assez.*

À mon frère Katib

À mes sœurs Hana, Malia et Dounia

À mes amies Idir, Mahan, Mariem, Saloua et Kahina

À tous mes proches.

Mouna

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de me témoigner leur affection
et de m'apporter leurs soutiens depuis toujours, en témoignage d'affection et
de profondes
reconnaisances envers eux et aux quels je ne rendrai jamais assez.*

À mes frères Yanis, Hamza, Islem

À mes sœurs Fahima, Thiziri

À mes amies Thiziri, Nina et Mouna

À tous mes proches.

Kahina

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TALEAUX.....	III
INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I : REVUES BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Pollution marine.....	03
I.2. Sources de pollution.....	03
I.2.1. Sources biologiques.....	03
I.2.2. Sources physiques.....	04
I.2.3. Sources chimiques	04
I.2.3.1. Métaux lourds	04
I.2.3.1.1. Définition	04
I.2.3.1.2. Impact des métaux lourds sur l’homme et l’environnement.....	04
I.2.3.2. Hydrocarbures	06
I.2.3.2.1. Composition chimique des hydrocarbures.....	06
I.2.3.2.2. Origines des hydrocarbures en milieu marin	08
I.2.3.2.2.1. Origines naturelles des hydrocarbures.....	08
I.2.3.2.2.2. Origine anthropique des hydrocarbures.....	08
I.2.3.2.3. Devenir des hydrocarbures en milieu marin.....	09
I.3. L’action normative en matière de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures liée au trafic maritime.....	12
I.3.1. Détermination de la pollution pétrolière de la mer Méditerranée liée au trafic maritime.....	12
I.3.2. Eléments de réflexion sur la pollution par des hydrocarbures liée au trafic maritime dans la mer Méditerranée	13
I.3.2.1. Vulnérabilité de la mer Méditerranée	13
I.3.2.1.1 Mer Méditerranée : un milieu fragile	13
I.3.2.1.2. Sources de la pollution dans la mer Méditerranée	14
I.3.2.1.2.1. Urbanisation	14
I.3.2.1.2.2. Tourisme.....	15
I.3.2.1.2.3. Agriculture	15

I.3.2.1.2.4. Pêche	15
I.3.2.1.2.5. Pollution par les hydrocarbures liée au trafic maritime	16
I.3.2.2. Caractéristiques du transport maritime	18
I.4. Sources de la pollution par les hydrocarbures provenant des navires en mer Méditerrané	20
I.4.1. Pollution accidentelle.....	20
I.4.2. Pollution opérationnelle	20
I.4.2.1. Pollution des pétroliers.....	21
I.4.2.1.1. Ballastage.....	21
I.4.2.1.2. Lavage des citernes	21
I.4.2.2. Pollution par tous types de navires civils (navires marchands, navires de guerre, bateau de pêche) (Sludges)	22
I.5. Méthodes de traitement des eaux polluées par les métaux.....	22
I.5.1. Sorption sur résines.....	22
I.5.1.1. Applicabilités.....	23
I.5.2. Sorption sur minéraux.....	24
I.5.3. Traitement biologiques.....	25
I.5.3.1. Principe.....	25
I.5.4. Traitement par la photo catalyse hétérogène	26
I.5.4.1. Définitions.....	26
I.5.4.1.1. Catalyse.....	26
I.5.4.1.2. Catalyseur.....	26
I.5.4.1.3. Photo catalyse hétérogène.....	26
I.5.4.1.4. Radicaux hydroxyles	27
I.5.4.2. Principe de la photo catalyse hétérogène	27
I.5.4.3. Facteurs de la photo catalyse hétérogène	29
I.5.4.3.1. Influence de la concentration en catalyseur	29
I.5.4.3.2. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood	29
I.5.4.3.3. Influence de la structure cristalline	31
I.5.4.3.4. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	31
I.5.4.3.5. Influence de la composition aqueuse	32
I.5.4.3.6. Influence de l'oxygène dissous	32
I.5.4.3.7. Influence de la température	32
I.5.4.4. Composés organiques traités par photo catalysent.....	32

I.5.4.4.1. Acides carboxyliques.....	33
I.5.4.4.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).....	33
I.5.4.4.3. Composés chlorés.....	33
I.5.4.4.4. Composés azotés	33
I.5.4.4.5. Composés soufrés.....	33
I.5.4.4.6. Substances humiques	33
I.5.4.4.7. Pesticides.....	34
I.5.4.4.8. Huiles.....	34
I.5.4.5. Avantages de la photo catalysent.....	34
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II.1. Etude de la pollution maritime par les métaux lourds (Cd, Cr) dans la cote de Jijel.....	35
II.1.1. Présentation de la région de Jijel.....	35
II.1.2. Situation géographique- localisation et description de la zone d'étude.....	35
II.1.2.1. Justification du choix des station.....	36
II.1.2.2. Conditions de prélèvement.....	36
II.1.3. Caractérisation physico-chimique de l'eau.....	36
II.1.3.1. Dosage des matières en suspension.....	36
II.1.3.2. Dosage de la salinité	36
II.1.3.3. Dosage de Chlorure.....	36
II.1.3.3.1. Méthode de Mohr.....	36
II.1.3.4. Dosage des nitrates dans les eaux naturelle.....	37
II.1.3.5. Dosage des ortho phosphatent dans les eaux naturelles	38
II.1.4. Choix des espèces d'algues.....	38
II.1.4.1. Protocole d'extraction des métaux lourds dans les plantes.....	39
II.1.4.2. Prélèvement de l'eau.....	39
II.1.3.2.1. Flaconnage de prélèvement.....	39
II.1.2.2. Préparation des échantillons.....	39
II.1.5. Métaux lourds.....	39
II.2. Etude expérimentale et statistique du dépôt spatiotemporel de métaux dans le milieu marin. Cas de la cote de dessalage du littoral ouest d'Algérie.....	41
II.2.1. Choix des sites d'échantillonnages(Point de prélèvements).....	41
II.2.2. Choix et prélèvement du matériel d'échantillonnage.....	42
II.2.2.1. Prélèvement ou récolte des bio-indicateurs biologiques.....	42

II.2.3. Minéralisation	42
II.3. Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets sur la palourde ruditapes.....	43
II.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer.....	43
II.3.2. Détermination des teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).....	45
II.3.2.1. Extraction des hydrocarbures à partir de l'eau de mer.....	45
II.3.2.2. Extraction à partir des sédiments.....	45
II.3.2.3. Extraction à partir des tissus biologiques.....	46
II.3.3. Détermination des teneurs en métaux traces.....	46
II.3.3.1. Dosage des métaux.....	46
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Etude de la pollution maritime par les métaux lourds (Cd, Cr) dans la cote de Jijel	47
III.1.1. synthèse des résultats des concentrations des métaux lourds dans l'eau de mer.....	47
III.1.2. Synthèse des résultats des concentrations des métaux lourds dans les tissus des algues.....	48
III.2. Etude expérimentale et statistique du dépôt spatiotemporel de métaux dans le milieu marin: Cas de la cote de dessalage du littoral ouest d'Algérie.....	48
III.2.1. Synthèse des résultats de dosages des métaux lourds Cd, Cu, Zn, Pb dans l'eau de mer.....	48
III.2.2. Synthèse des résultats de dosages des métaux lourds ; Cd, Cu, Zn, Pb chez les algues.....	49
III.2.3. Synthèse des variations saisonnières des métaux lourds chez <i>Ulva lactuca</i>	51
III.3. Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets sur la palourde ruditapes sp.....	51
III.3.1. Contamination de la lagune de Tunis par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	51
III.3.2. Contamination métallique dans la lagune de Tunis	52
III.3.2.1. Distribution des métaux traces dans les sédiments	52
III.3.3. Synthèse de l'accumulation des métaux traces dans les tissus de <i>Ruditapes decussatus</i>	54
III.3.4. Contamination des sédiments par les métaux traces	56
CONCLUSION	57

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

HAPs : les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

n : nombre d'atomes de carbones.

k : nombre d'instaurations.

% : pourcentage.

PB : Plan Bleu.

MED POL : Co-ordinated Mediterranean pollution Monitoring and Research programme (programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution en Méditerranée- PAM).

PAM : Plan d'action pour la Méditerranée.

AEE : Agence Européenne pour l'Environnement.

PED : Pays En Voie de Développement.

WWF: World Wide Fund for Nature.

meq/g : Milliéquivalent par gramme.

ppb : Partie par billion.

Cd : Cadmium.

Co: Cobalt.

Cr: Chrome.

Cu: Cuivre.

Fe : Fer

Mn : Magnésium.

Ni : Nickel.

Pb : Plomb.

Zn : Zinc.

NaCl : Chlorure de Sodium.

mg/l : Milligramme par litre.

µg/l: Microgramme par litre.

µm : Micromètre.

°C : Degrés Celsius.

PO₄³⁻ : Phosphates.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

ZnO : Oxyde de zinc.

ZnS : Sulfure de zinc.

WO₃ : Trioxyde de tungstène.

GaP : Phosphore de gallium.

Fe₂O₃ : Oxyde ferrique.

CdS : Sulfure de cadmium.

SrTiO₃ : Titanate de strontium.

SnO₂ : Dioxyde d'étain.

GaAs : Arséniure e gallium.

CdSe : Séléniure de cadmium.

eV : Electronvolt.

nm : Nanomètre.

V : Vitesse de la réaction.

θ: Taux de recouvrement de la surface de catalyseur par le substrat.

k : Constante cinétique de dégradation.

K : Constante d'adsorption de substrat.

C_e : Concentration à l'équilibre du polluant.

λ : Longueur d'onde.

SO₄²⁻ : Sulfates.

HCO³⁻ : Bicarbonate.

Ca²⁺: Calcium.

Na⁺: Sodium.

CO³⁻ : carbonate de calcium.

CO₂ : Dioxyde de Carbone.

Br : Brome.

NH⁴⁺ : Ammonium.

NO³⁻ : Nitrates.

EDTA: Ethylène diamine tétracétique.

SAA: Spectrophotométrie à Absorption Atomique.

A: absorbance.

C: concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser.

K: coefficient spécifique à chaque élément.

C : Collecteur.

HClO₄ : l'acide perchlorique.

Psu : Unité pratique de salinité.

CG : Chromatographie en phase gazeuse.

SM : Spectrométrie de masse.

IAEA : International Atomic Energy Agency.

Ag: Argent.

As: Arsenic.

Hg: Mercure.

Mn: Manganese.

V : Vanadium.

FAO : Food and Agriculture Organization.

ppm : partie par million.

NOCE : Network Operations Center.

ANOVA : Analysis of Variance.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts.....	07
Figure I.2. Cycle biogéochimique des hydrocarbures.....	11
Figure I.3. Carte de la mer Méditerranée.....	13
Figure I.4. La pollution des plages par les marées noires (des plages bretonnes du Finistère et des Côtes d'Armor, entre Morlaix et Perros-Guirec).....	17
Figure I.5. Effets des marées noires sur les oiseaux (Marée noire dans le Golfe du Mexique).....	18
Figure I.6. Routes empruntées par les tankers dans la mer Méditerranée.....	19
Figure I.7. Schéma de principe de la photo catalyse.....	28
Figure I.8. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.....	31
Figure II.1. Localisation géographique de la zone d'étude.....	35
Figure II.2. Spectromètre d'absorption atomique de flamme.....	40
Figure II.3. Localisation des sites de prélèvements d'algues et des patelles le long des côtes de Béni-Saf et d'Honaine.....	41
Figure II.4. Localisation des sites d'échantillonnage dans la lagune de Tunis et la région de Louza. * sites de prélèvement des palourdes et des sédiments, * sites de prélèvement des sédiments.....	43
Figure III.1. Variations saisonnières des teneurs métalliques (Cd, Pb, Cu, et Zn) en mg/kg (M.S) chez la laitue de mer « <i>Ulva lactuca</i> » prélevée au niveau des deux zones côtières de Béni-Saf et d'Honaine (littoral Ouest Algérien)	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Impact des métaux lourds.....	05
Tableau I.2. Familles chimiques des hydrocarbures.....	08
Tableau I.3. Mesure des capacités du MRM pour quelques métaux.....	23
Tableau I.4. Composition de l'effluent.....	24
Tableau I.5. Mécanismes de fixation des métaux par les bactéries.....	25
Tableau I.6. Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents Semi-conducteurs.....	27
Tableau II.1. Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans les eaux et les algues.....	40
Tableau II.2. Variation mensuelle des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer de la lagune de Tunis (septembre 2008 – août 2009).....	44
Tableau III.1. Résultats des analyses des métaux lourds dans l'eau de mer (moyennes écart- type, min et max).....	47
Tableau III.2. Résultats des analyses des métaux lourds dans les tissus des algues (moyennes ± écart-type, min et max).....	48
Tableau III.3. Teneurs en métaux (mg/l) de l'eau de mer du littoral Ouest des zones de Béni- Saf (S1) et d'Honaine (S2 et S3); (valeurs limites, moyenne ± écart type).....	49
Tableau III.4. Teneurs en métaux (mg/kg de poids sec) de l'ulve (<i>Ulva lactuca</i>), récoltés sur le littoral Ouest des zones de Béni-Saf (S1) et d'Honaine (S2 et S3); (valeurs limites, moyenne ± écart type).....	51
Tableau III.5. Concentrations des HAPs (µg/L) dans l'eau de mer prélevée dans la lagune de Tunis en automne 2008.....	52
Tableau III.6. Distribution des métaux traces dans les sédiments de surface (µg/g poids sec) collectés saisonnièrement dans la lagune de Tunis (septembre 2008- août 2009).....	53
Tableau III.7. Accumulation des métaux traces (µg/g poids sec) dans les tissus de <i>Ruditapes</i> <i>decussatus</i> collectée saisonnièrement dans la lagune de Tunis et les témoins.....	55

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui posent un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, ce qui perturbe le milieu aquatique en particulier la vie des poissons.

Dans les écosystèmes aquatiques naturels, les métaux se trouvent à des faibles concentrations, généralement de l'ordre de nano gramme ou du microgramme par litre. Ces derniers temps, cependant la présence de métaux lourds contaminants et spécialement de métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue l'expansion des activités industrielles, l'exploitation des ressources naturelles et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes, ainsi que l'absence de réglementation concernant l'environnement.

Contrairement à d'autres polluants comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, L'introduction des hydrocarbures dans le milieu marin peut aller des apports chroniques diffus jusqu'aux déversements massifs souvent d'origine anthropique ou accidentels tels que les échouements et les naufrages des pétroliers. Ces contaminants, et plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques polycycliques, sont connus par leur rémanence dans le milieu marin, ainsi que leur toxicité. Ceci constitue un danger pour la vie marine ainsi que pour l'homme, en tant que consommateur des produits de mer. C'est pour ces raisons que plusieurs études de surveillance sont menées pour la détection et la prévention de la pollution par les hydrocarbures [1-3].

Actuellement, la protection du patrimoine marin constitue une véritable bataille pour les communautés scientifiques et industrielles tant sur le plan écologique qu'économique. Le littoral algérien regroupe un large éventail d'habitats et de biodiversité marine, ceci est considérée parmi les plus élevées du bassin méditerranéen et rassemble des variétés d'espèces marines de faune et flores comme les algues, mollusques, les gastéropodes, les poissons...etc. Ces dernières ont la particularité d'établir l'équilibre de l'écosystème aquatique et constituent de bon-indicateurs de la santé environnementale. Néanmoins, l'eau de mer de ces côtes risque de se polluer de jours en jours, et peuvent affecter ces espèces. Suite à cela, s'ajoute les

programmes des stations de dessalement qui reste ces dernières années, un souci majeur pour la prévention du biotope marin.

Le travail présenté comportera trois chapitres :

- ✓ Le première chapitre concerne une synthèse bibliographique, rassembles des généralités sur la pollution marin et quelques stratégies de lutter contre cette pollution.
- ✓ Le deuxième chapitre consacré à quelques études précédentes et leurs méthodes d'analyses et mise en œuvre expérimentaux.
- ✓ Le troisième chapitre regroupe les résultats et leurs interprétations.
- ✓ On termine par une conclusion générale dans la quelle sont résumés les résultats théoriques.

CHAPITRE I
REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. POLLUTION MARINE

La pollution marine est définie comme l'introduction directe ou indirecte des déchets, des substances, ou d'énergies y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaines, qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins. Par conséquent, un appauvrissement de la biodiversité, des risques pour la santé humaine, des obstacles pour les activités maritimes, et notamment la pêche, le tourisme et les loisirs ainsi que les autres utilisations de la mer, une altération de la qualité des eaux du point de vue de leur utilisations, et une réduction de la valeur d'agrément du milieu marin [4].

I.2. SOURCES DE POLLUTION MARINE

L'essentiel des polluants provient des activités terrestres, à plus ou moins long terme tous les polluants rejetés dans la nature aboutissent au milieu marin, et les sources de pollution sont nombreuses. Rejets domestiques (égouts), directement à la côte ou au large, par le biais d'un émissaire, port et centre urbain (les hydrocarbures et les métaux lourds ruissellent lors des pluies ou du lavage des chaussées). Fleuve apportant les pollutions continentales (rejets industriels, pesticides agricoles), centrale thermique, raffinerie, grosse industrie (eau chaude, produits chimiques), rejets en mer des navires (déballastage, peintures anti-Fouling) ou naufrages, chute de la pollution atmosphérique par les précipitations, enfin la pollution humaine directe : mégots de cigarette, produits solaires, déchets alimentaires (entre autres) sont les corollaires de l'utilisation de la mer dans le domaine des loisirs[5].

I.2.1. Sources biologiques

Il peut s'agir de pollution par micro-organismes : les germes (bactéries, virus, champignons, etc.) provenant des égouts peuvent proliférer à leur arrivée dans le milieu marin, même s'il est vrai qu'il s'agit d'un milieu qui ne favorise pas la vie de la plupart des agents pathogènes. Il peut également s'agir de l'introduction d'une espèce marine dans une zone où elle est normalement absente et dans laquelle elle a un impact non négligeable. En eau douce, l'exemple de la jacinthe d'eau est frappant : introduite par l'homme, elle a depuis colonisé une grande partie des cours d'eau de la zone intertropicale, éliminant la majorité des espèces de plantes aquatiques indigènes et affectant profondément les écosystèmes limniques (rivières et lacs)[5].

I.2.2. Sources physiques

On parle de pollution physique lorsque le milieu marin est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu, d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une usine de gazéification de gaz liquide), d'un rejet liquide ou solide de substances modifiant la turbidité du milieu (boue, limon...), d'une source de radioactivité...etc. La plupart du temps, un rejet n'est jamais une source unique et les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. Ainsi, un égout rejette des déchets organiques, des détergents dont certains s'accompagnent de métaux lourds (pollution chimique), des micro-organismes (pollution biologique), le tout dans de l'eau douce (pollution physique) [5].

I.2.3. Sources chimiques

Elle résulte des rejets chimiques essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée principalement dans deux catégories :

- ✓ Organique (hydrocarbures, pesticides, détergents,);
- ✓ Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...) [6].

I.2.3.1. Métaux lourds

I.2.3.1.1. Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie [7]. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la densité est supérieure à 5g/cm^3 et tous métaux ayant un numéro atomique élevé, en général supérieure à celui de sodium. Les métaux lourds montrés dans le tableau I.1 sont présents dans tout le compartiment de l'environnement, mais en général en quantité très faibles sous formes de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [8].

I.2.3.1.2. Impact des métaux lourds sur l'homme et l'environnement

L'impact des métaux lourds sur la santé de l'homme et de l'environnement est représenté dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Impact des métaux lourds.

	Effet sur la santé de l'homme	Impact sur l'environnement
Plomb	<p>Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que :</p> <p>Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie</p> <p>Augmentation de la pression artérielle</p> <p>Problème aux reins</p> <p>Fausses couches</p> <p>Perturbation de système nerveux</p> <p>Capacité d'apprentissage des enfants diminués</p> <p>Perturbation du comportement des enfants : agressivité [9].</p>	<p>Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent [9].</p>
Chrome VI	<p>Provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Des éruptions cutanées, des irritations nasales et des saignements de nez</p> <p>Estomac dérangé et ulcères</p> <p>Système immunitaire affaiblis</p> <p>Domage au foie et aux reins</p> <p>Altération du matériel génétique</p> <p>Cancer des poumons</p> <p>Mort [10].</p>	<p>Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [10].</p>
Zinc	<p>Le zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac ; des irritations de la peau, des vomissements des nausées, de l'anémie.</p> <p>De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [11].</p>	<p>Les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes à des chances de survivre.</p> <p>C'est pourquoi il n'y pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc et il empoisonne les poissons [12].</p>

I.2.3.2. Hydrocarbures

I.2.3.2.1. Composition chimique des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des molécules formées d'une association d'atomes de carbone et d'hydrogène ayant une formule générale (C_x, H_y). Les hydrocarbures sont groupés selon leur composition chimique en trois grandes classes à savoir : les hydrocarbures saturés et insaturés non aromatiques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures lourds. Ces trois classes d'hydrocarbures sont présentées aussi bien pour les hydrocarbures d'origine biogène et pétrolière, à l'exception des alcènes qui sont absents dans les pétroles. La figure I.1. représente les différents types des hydrocarbures qui sont présent dans les pétroles bruts et leurs teneurs.

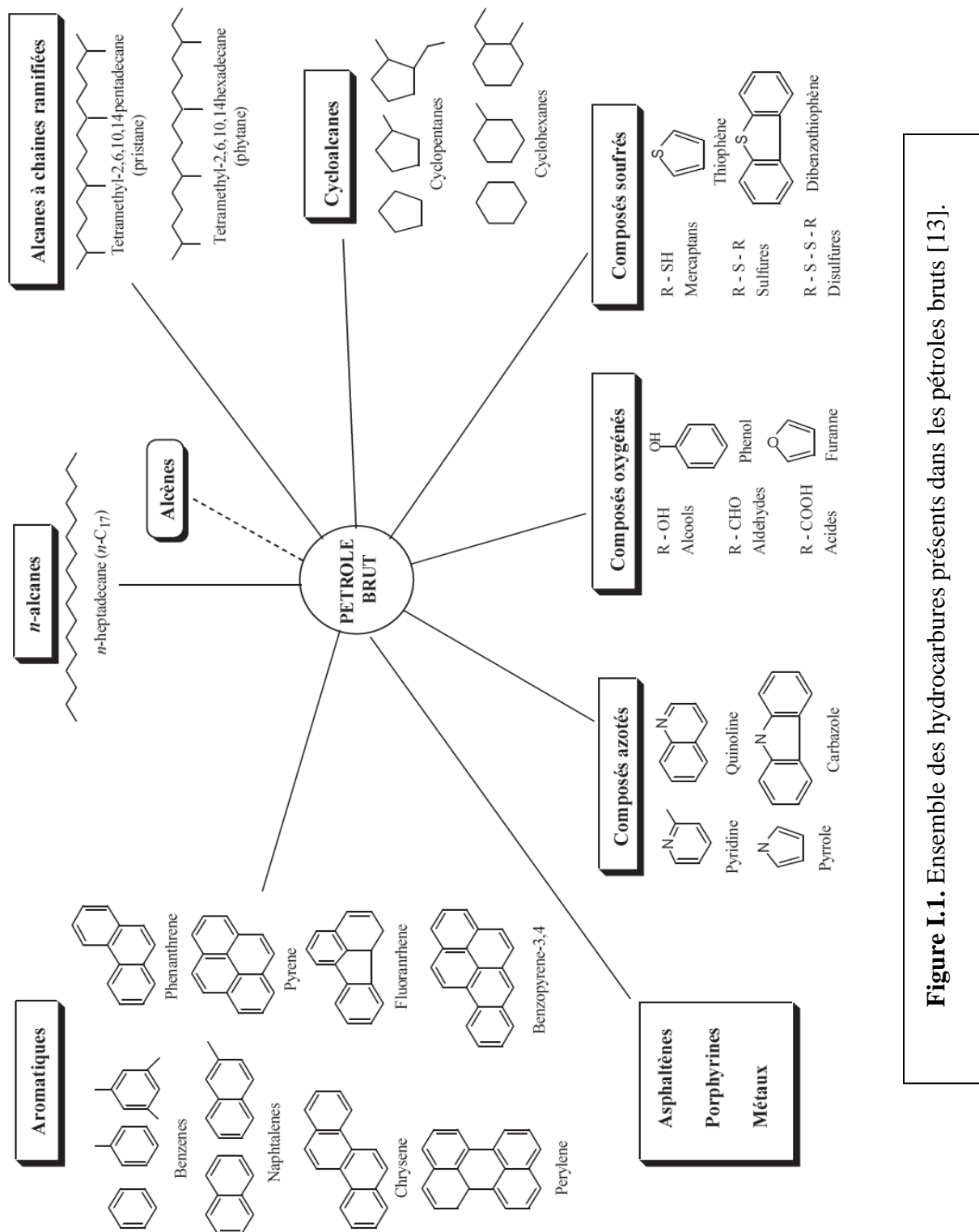


Figure I.1. Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts [13].

Un hydrocarbure aromatique est une substance dont les molécules possèdent de 1 à 7 cycles benzéniques de formule C_nH_{2n-6} [14]. Ces hydrocarbures peuvent être mono-aromatiques, di-aromatiques ou poly aromatiques et des ramifications aliphatiques peuvent être associées. Des études ont suggéré que les hydrocarbures aromatiques pourraient être

produits par plusieurs organismes (algues, plantes ou bactéries) cependant, d'autres études démontrent que ces hydrocarbures sont simplement accumulés dans les organismes [15] et sont donc exclusivement anthropogéniques. La classe des hydrocarbures aromatique la plus étudiée est celle des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les familles chimiques des hydrocarbures sont illustrées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Familles chimiques des hydrocarbures.

Familles	N paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
Formules	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-8k}

Avec ; n : nombre d'atomes de carbones

k : nombre d'insaturations [16].

I.2.3.2.2. Origines des hydrocarbures en milieu marin

Les hydrocarbures représentent la plus importante source de pollution des eaux océaniques. Cette pollution peut être accidentelle ou volontaire [17]. Ainsi les sources des hydrocarbures en milieu marin peuvent être naturelles et/ou anthropogéniques.

I.2.3.2.2.1. Origines naturelles des hydrocarbures

➤ **Suintements sous-marins :** En raison de différence de pression, de densité et de perméabilité des roches, le pétrole a été souvent déplacé, de la zone de formation vers d'autres zones. Une partie atteint la surface de la terre au niveau des bassins sédimentaires érodés ou des failles pour former des suintements naturels dans le fond marin [19]. La contribution de ces hydrocarbures en milieu marin s'élève à 47 % de l'ensemble des hydrocarbures rejetés. Des estimations données par [20] ont considéré que 0,6 millions de tonnes d'hydrocarbures par année ont une origine géochimique.

➤ **Diagenèse précoce de la matière organique:** La diagenèse précoce de la matière organique dans les gisements sous-marins est le résultat de la combinaison de plusieurs processus biologiques, chimiques et physiques (bioturbation, décomposition de la matière organique par l'activité bactérienne et des phénomènes de recristallisation/dissolution) [21] qui peuvent accélérer la maturation de la matière organique déposée à la surface des sédiments sous forme de pétrole.

I.2.3.2.2.2. Origine anthropique des hydrocarbures

La pollution anthropique par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants, lubrifiants,...).

➤ **Sources pyrolytiques**

En milieu marin une provenance atmosphérique des hydrocarbures est possible suite à la combustion incomplète de la matière organique (incinération, fumée des voitures, fumées industrielles, incendies...). Les hydrocarbures d'origine pyrolytique peuvent parvenir en milieu marin soit par dépôt direct sec ou humide rabattus par les eaux de pluie, soit indirectement suite au déversement des déchets de lessivage des sols et des zones urbaines dans la mer [22].

➤ **Sources pétro géniques**

Bien que les réglementations soient de plus en plus contraignantes, la quantité de pétrole déversée dans la mer Méditerranée demeure aujourd'hui encore élevée. A cause des :

- Rejets industriels et domestiques des hydrocarbures [23].
- Activités pétrolières [24].

I.2.3.2.3. Devenir des hydrocarbures en milieu marin

Une fois déversé en mer, le pétrole est soumis à différents processus qui vont entraîner des modifications de son aspect général et de ses caractéristiques physico-chimiques. La figure 2 illustre les sources des hydrocarbures et les différents processus qu'ils peuvent subir en milieu marin. Parmi les différentes altérations que peut subir un hydrocarbure, on citera les facteurs environnementaux qui sont [25] :

➤ **L'évaporation** : Qui, selon le type de pétrole, peut affecter la quasi-totalité ou une partie insignifiante du pétrole déversé. Elle agit sur les fractions légères et elle s'intensifie lorsque l'étalement des hydrocarbures est important. L'agitation de la mer et des vents favorisent fortement l'évaporation [25]

➤ **La photo-oxydation** : Elle se produit en surface de l'eau suite à l'exposition des hydrocarbures à l'air libre et aux radiations solaires. Elle aboutit à des dérivés polaires généralement solubles dans l'eau [26]. La photo-oxydation sera plus rapide lorsque les hydrocarbures sont étalés en film mince [27].

➤ **L'émulsification**: C'est le mélange de deux fractions non miscibles : l'eau et le pétrole. Les émulsions directes « huile dans l'eau » peuvent être facilement dispersées par les courants et les mouvements de turbulence. Par contre, les émulsions de type inverse tendent vers une consistance semi-solide et sont à l'origine des boulettes de goudron, que l'on trouve échouées sur la côte. L'émulsification est un facteur très important dans la disparition du pétrole de la surface de la mer [13].

➤ **La dissolution** : La solubilité des hydrocarbures dans l'eau est très faible. Généralement, la dissolution des hydrocarbures est d'autant plus importante que sa masse

moléculaire est faible est que sa polarité est élevée. Il est à noter qu'aux températures d'ébullition égales, les hydrocarbures aromatiques sont beaucoup plus solubles que les hydrocarbures aliphatiques [26]. La présence de sels minéraux contribue à réduire l'espace limité disponible pour les molécules d'hydrocarbures. En fait, plus l'eau de mer est salée (c'est le cas de la Méditerranée) et plus la dissolution est faible.

➤ **La sédimentation :** Elle résulte de l'augmentation de la densité du pétrole par rapport à celle de l'eau de mer. Divers processus interviennent dans l'accroissement de cette densité, à savoir l'évaporation, la dissolution des composés légers, l'oxydation des paraffines, la formation d'agrégats et l'adsorption du pétrole dispersé sur les particules en suspension. Les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques à haut poids moléculaires, sont plus facilement adsorbés par les matières organiques particulières et colloïdales et donc incorporés plus rapidement dans les sédiments [13].

➤ **La biodégradation :** La biodégradation des hydrocarbures par les bactéries et les champignons marins contribue de façon significative à la transformation des hydrocarbures en produits oxydés. La vitesse de dégradation dépend de la chaleur, des éléments nutritifs et de la teneur en oxygène dissous ainsi que du type d'hydrocarbure. Les composés les plus légers se dégradent plus vite que ceux qui ont un poids moléculaire élevé [28].

➤ **Pénétration dans la chaîne alimentaire :** Suite à leur exposition à des composés pétroliers variés, plusieurs organismes marins tels que les organismes planctoniques, les invertébrés (bivalves) et les poissons, peuvent accumuler les hydrocarbures sous forme de vésicules intra cytoplasmique [13]. Les organismes planctoniques qui sont solidaires des masses d'eau dans lesquelles ils sont en suspension, sont incapables d'éviter les zones contaminées par des déversements pétroliers et ils incorporent ainsi les hydrocarbures directement dans leurs cellules ce qui constitue une voie de pénétration de ces composés dans la chaîne alimentaire. Par conséquent une altération affectant le plancton se répercute forcément sur les niveaux trophiques les plus élevés de la chaîne alimentaire [20]. La figure I.2 représente le cycle biogéochimique des hydrocarbures.

I.3. L'ACTION NORMATIVE EN MATIERE DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LES HYDROCARBURES LIEE AU TRAFIC MARITIME

La mer Méditerranée est un bassin semi-fermé et un espace étroit avec un littoral qui s'étend sur 3 millions de km carré et étirement de 30 km de Gibraltar au littoral syrien, avec une largeur maximale de 800 km [30]. La Méditerranée apparaît comme un grand lac, entouré de trois continents, Europe, Asie et Afrique, dont les côtes accueillent plus de vingt états et plus de 400 millions d'habitants, desquels 130 millions environ, c'est-à-dire 35%, vivent dans les zones côtières.

La situation géographique de la mer Méditerranée est très importante, pour cette raison cet espace est une route maritime très stratégique pour transporter les personnes et les marchandises surtout les hydrocarbures et les produits pétrochimiques. Mais c'est sans doute le fort transport maritime de pétrole brut et des produits du raffinage qui représente un des risques principaux et certainement le plus inquiétant pour la Méditerranée, soit en raison du risque élevé d'accidents provoquant le déversement en mer des produits huileux et polluants, soit à cause des activités d'exploitation des navires comme le déchargement en mer des eaux de sentine et le lavage des citernes des pétroliers.

Selon les données du Plan Bleu (PB) en 2008, en Méditerranée, 370 Millions de tonnes d'hydrocarbures transitent annuellement, et chaque jour, 250 à 300 pétroliers croisent en Méditerranée. Ce sont donc globalement 2000 navires de plus de 100 tonnes présents sur la mer ou au port, et 220 000 navires marchands de plus de 100 tonnes qui traversent la Méditerranée chaque année [31]. En comparaison ces données avec le volume de la mer Méditerranée, nous trouvons que la densité des trafics dans cette mer est quasiment tripler et la menace par la pollution pétrolière.

Heureusement, la communauté internationale a pris conscience de la pollution du milieu marin par les hydrocarbures, liée au trafic maritime et a adopté plusieurs conventions pour prévenir et lutter contre ce type de pollution susceptible de porter des atteintes au milieu marin. Les accords internationaux mis en place s'appliquent partout et à tous et visent à protéger le milieu marin mondial dont la mer Méditerranée.

I.3.1. Détermination de la pollution pétrolière de la mer Méditerranée liée au trafic maritime

Le transport maritime occupe actuellement la première place parmi les autres moyens du transport, 90 % des échanges mondiaux s'effectuent par le transport maritime. La mer Méditerranée est une mer fragile parce qu'elle est une mer semi fermée et est exposée aux

nombreuses sources de la pollution, particulièrement la pollution par des hydrocarbures, liée au trafic maritime.

I.3.2. Eléments de réflexion sur la pollution par des hydrocarbures liée au trafic maritime dans la mer Méditerranée

I.3.2.1. Vulnérabilité de la mer Méditerranée

La mer Méditerranée est une mer semi fermée, elle représente moins de 1% de la surface mondiale des océans. Elle est considérée comme un réservoir riche des biodiversités et des espèces animales et végétales, pour cette raison, elle est une mer vulnérable et fragile. En plus, la mer Méditerranée est exposée aux nombreuses sources de pollutions qui menacent son écosystème et la vie humaine.

I.3.2.1.1. La mer Méditerranée : un milieu fragile

La mer Méditerranée est une mer intercontinentale entièrement fermée, et un espace étroit avec un littoral qui s'étend sur 3 millions de km carré et étirement de 30km de Gibraltar au littoral syrien, avec une largeur maximale de 800 km [30]. Sa profondeur moyenne est de 1 500 m et elle atteint au maximum 5 150 m au large de la côte méridionale de la Grèce. 21 pays sont situés sur les rives de la Méditerranée. La Méditerranée est une goutte d'eau (vitale) dans les océans : à peine 0,7 % de la masse d'eau salée de la planète [32]. La figure 1.3 illustre la carte de mer méditerranée.



Figure I.3 carte de mer Méditerranée [33].

La Méditerranée est formée d'une série de bassins profonds enserrés par les chaînes alpines d'Europe, d'Asie Mineure et d'Afrique. La mer Méditerranée est divisée en deux

bassins par le seuil sous-marin qui relie la Tunisie à la Sicile. Le bassin occidental est interne à ces chaînes, tandis que le bassin oriental leur est externe, avec une vergence africaine-arabique-indienne presque exclusive.

La mer méditerranée est une mer chaude et salée et semi fermée. Le renouvellement de sa masse d'eau superficielle ne se fait complètement que par le détroit de Gibraltar en 70 à 100 ans. La mer Méditerranée est presque entièrement séparée de l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar avec seulement 13 kilomètres d'eau à son point le plus étroit, donc la Méditerranée bénéficie d'une faible amplitude de marée, subit une évaporation plus importante et enregistre de ce fait des taux de salinité plus élevés [34]. Mais malheureusement la mer Méditerranée est malade et soumise à des pressions excessives à la présence de l'intensité des activités humaines dans cette région fragile. A long terme ces activités auront de fortes incidences environnementales sur l'ensemble de la mer Méditerranée, sur ses ressources naturelles (forêts, terres, eau, pêcheries, plages, sur le paysage naturel et sur les zones littorales... etc.) [35].

I.3.2.1.2. Sources de la pollution dans la mer Méditerranée

I.3.2.1.2.1. Urbanisation

Dans la région Méditerranéenne il existe 21 états qui comptent plus de 400 millions résidents. Selon les statistiques établies par le «PB» ce chiffre devrait passer à 520-570 millions en 2030, pour atteindre approximativement 600 millions en l'an 2050 et, éventuellement, plus de 700 millions à la fin du 21ème siècle [36].

La concentration croissante de personnes (presque 35 % vivent dans les zones côtières) entraîne cependant l'augmentation d'activités pour satisfaire aux besoins humains donc l'augmentation de taux des déchets et donc les risques de pollution sur la qualité et la quantité des ressources naturelles. Sans oublier les effets des déchets solides municipaux, les matières plastiques représentent à elles seules 75% des déchets de surface et des fonds marins en Méditerranée [37]. Des données provenant du programme de surveillance et de recherche en matière de pollution dans la région Méditerranéenne, le MED POL / PAM et d'autres sources régionales montrent que de 30 à 40 millions de tonnes de déchets solides municipaux aboutissent dans la mer chaque année.

L'absence d'installations de traitement des eaux usées est un grand problème dans la région Méditerranéenne, quelques 48 % des centres urbains sont dépourvus d'installations de traitement des eaux usées [38].

I.3.2.1.2.2. Tourisme

En raison de la richesse naturelle, la beauté des paysages et le beau climat, les côtes Méditerranéennes sont une destination des touristes. Les pays Méditerranéens encouragent le tourisme sur les côtes méditerranéennes.

Le tourisme constitue actuellement la première source de devises étrangères de la région. Mais beaucoup ignorent l'importance de protéger l'environnement et d'appliquer les normes du développement durable. L'incidence du tourisme intensif sur l'environnement se traduit par l'utilisation des terres, la consommation des ressources d'eau, la pollution, les déchets et les pressions physiques et socioculturelles, la réduction des sites naturels et des espaces libres, la modification substantielle des paysages côtiers ainsi que des conflits sur l'utilisation des terres, de l'eau et des autres ressources [36].

I.3.2.1.2.3. Agriculture

En raison de la morphologie spécifique du bassin Méditerranéen, l'activité agricole est pratiquée de façon intensive. L'agriculture constitue la principale source non ponctuelle de pollution de la mer Méditerranée, l'utilisation de produits chimiques dans l'agriculture fait que les eaux de ruissellement emportent des pesticides, des nitrates et des phosphates [37]. Les pesticides sont présents dans un tiers des rejets agricoles et que l'on retrouve dans 90 % des cours d'eau [39].

Selon l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) les impacts de l'agriculture dans les modifications de l'environnement côtier du bassin Méditerranéen sont plus indirects que directs et se traduisent par:

- Dans la plupart des pays, tous les types de pratiques agricoles et d'utilisation des terres sont traités comme des sources diffuses de pollution aquatique et sont donc difficiles à quantifier. Les terres agricoles constituent l'une des ressources où les pressions du développement sont les plus fortes, notamment sur la bande littorale étroite bordée de régions désertiques sur la côte sud.
- Les principales pressions issues de l'agriculture correspondent à l'érosion du sol et au surplus de nutriments lorsque des engrais sont utilisés en excès [36].

I.3.2.1.2.4. Pêche

La mer Méditerranée est un réservoir majeur de biodiversité : 10 000 à 12000 espèces marines (faune et flore). Avec 0.7% de la surface de l'océan mondial, elle héberge donc 8 à 9% de sa biodiversité ; c'est donc un pôle de biodiversité. Les herbiers de posidonie, les zones intertidales rocheuses et les estuaires de la côte Méditerranéenne sont des habitats de première

importance pour beaucoup d'espèces, et sont les zones de fraye et d'alevinage de certaines des principales espèces de poissons.

Mais ces espèces sont menacées en premier lieu par la surpêche surtout dans les pays du sud de la Méditerranée qui sont des pays en voie de développement (PED) où la protection de l'environnement n'est pas parmi leurs priorités, et qui n'appliquent pas des politiques strictes pour protéger le milieu marin. En raison de cette menace plusieurs réglementations sont adoptées au niveau international et régional afin de préserver ces espèces [40].

I.3.2.1.2.5. Pollution par les hydrocarbures liée au trafic maritime

Les activités industrielles existant autour du bassin Méditerranéen menacent la mer Méditerranée. Certaines zones en présence des industries lourdes telles que les industries chimiques et pétrochimiques...etc. [36] sont plus menacées que les autres régions. Avec plus de 200 installations pétrochimiques et énergétiques, usines chimiques et unités de production de chlore et quelques 80 grands cours d'eaux charriant une charge importante de pollution provenant de l'amont, le bassin Méditerranéen se trouve à l'heure actuelle dans un état de détérioration [41]. Une soixantaine de raffineries de pétrole déversent chaque année près de 20.000 tonnes d'hydrocarbures dans la mer [38].

Il est connu que, les activités industrielles ont des effets néfastes sur l'environnement, comme les rejets des déchets dangereux dans les cours des eaux qui finissent toujours dans la mer donc des risques sur l'écosystème. Aussi, la mer Méditerranée est menacée par la pollution pétrolière liée au trafic maritime. Le trafic maritime dans la mer Méditerranée est un trafic dense et en même temps la Méditerranée est une route importante de transit pour transporter les marchandises.

La croissance et le développement des opérations du transport de pétrole à travers les mers est la cause de la croissance de la pollution pétrolière de la mer Méditerranée. Le déversement de pétrole est l'une des sources de pollution dangereuses qui menace la sécurité maritime en raison des conséquences graves résultant de cette pollution qui est plus élevée que pour d'autres mers et océans. 52 % du total des déversements d'hydrocarbures dans la mer Méditerranée provient du trafic maritime contre 48 % pour les autres mers.

En général, le transport pétrolier par voie maritime est fondamentalement moins sûr que d'autres types de transport de marchandises. Ainsi que le soulignait le rapport provisoire du BEI-Mer sur le naufrage de l'Erika «ce navire était comme la plupart des Product-tankers de son âge, exploité pour le transport des produits noirs (fioul, goudrons) c'est-à-dire les plus polluants, mais les moins exigeants en matière de qualité de citernes et de qualité de nettoyage entre deux chargements. Les produits blancs (gazole, essence, kérosène, naphta) sont

beaucoup plus dangereux à cause de leur inflammabilité, mais moins polluants du fait de leur volatilité. Il s'agit en outre de produits exigeants en ce qui concerne la propreté des citernes. Ce sont généralement les Product-tankers les plus récents qui sont affectés à leur transport. Les navires âgés, principalement affectés au transport des produits noirs, sont statistiquement plus susceptibles d'accidents que les navires récents. Force est donc de constater que les produits pétroliers les plus polluants sont transportés par les navires les moins sûrs» [42].

Les conséquences de ces marées noires sont:

- la dégradation de la vie végétale et animale dans la mer et sur les rives.
- la marée noire empêche le soleil d'éclairer les fonds marins et l'air de passer.

Les minuscules végétales et animales formant le plancton disparaissent, ce qui détruit la chaîne alimentaire.

- la marée noire met de nombreuses espèces animales en danger.
- les oiseaux, lorsqu'ils ont leurs plumes enduites de pétrole, ne parviennent même plus à voler. De plus, si les oiseaux avalent du pétrole en lissant leur plumage, ils en meurent.

- Suite au naufrage d'Erika, les statistiques estiment que : entre 75 000 et 150 000 oiseaux ont péri pendant les deux premiers mois [43].

- des effets dangereux sur la santé et les activités de l'homme.
- les effets économiques (les frais de nettoyer des marées noires), et la période nécessaire pour la remise en état des sites touchées (dix ans).

Les figures I.4 et I.5 représentent la pollution des plages par des marées noires et les effets des marées noires sur les oiseaux



Figure I.4. Pollution des plages par les marées noires (des plages bretonnes du Finistère et des Côtes d'Armor, entre Morlaix et Perros-Guirec) [44].



Figure I.5. Effets des marées noires sur les oiseaux (Marée noire dans le Golfe du Mexique) [45].

I.3.2.2. Les caractéristiques du transport maritime

L'analyse du transport maritime en Méditerranée doit tenir compte du fait que la région Méditerranéenne constitue une zone géographique intégrée à d'autres zones entre lesquelles il existe des échanges commerciaux importants, aussi bien pour le transport de pétrole que pour celui des marchandises solides.

De par les échanges entre pays Méditerranéens, elle constitue elle-même une mer intérieure qui permet d'établir des relations économiques entre les pays riverains. On distingue trois types de flux [46]:

- Les échanges entre l'Union Européenne et les pays du sud de la Méditerranée.
- Les échanges entre les pays du Sud eux-mêmes.
- Les échanges entre pays Méditerranéens de l'Union Européenne.

La Méditerranée est la route principale pour le transport du pétrole. Les pétroliers chargés entrent en Méditerranée par le Canal de Suez et par les Dardanelles tandis que d'autres chargent leurs cargaisons dans les terminaux de Turquie, de Syrie, d'Égypte, de Libye, de Tunisie et d'Algérie. Les voyages se terminent dans les ports pétroliers de la rive sud de l'Europe (Grèce, Croatie, Italie, France et Espagne) ou ils repartent par le Déroit de Gibraltar vers l'Europe nord -occidentale.



Figure I.6. Routes empruntées par les tankers dans la mer Méditerranée [47].

Trois grands détroits et canaux maritimes dans la mer Méditerranée sont essentiels pour le transport maritime

- Les détroits de Bosphore et les Dardanelles qui sont séparés par la mer de Marmara, sont de toute première importance pour la Russie dont ils constituent le passage obligé vers les mers chaudes. Ils sont parcourus par 60 navires commerciaux quotidiens. Les détroits sont aussi essentiels pour la Turquie : ils permettent la liaison entre la partie européenne et la partie asiatique du pays [48].
- Le détroit Gibraltar est l'un des plus fréquentés dans le monde, il est l'unique entrée naturelle de la Méditerranée. Un des détroits les plus fréquentés du monde après le pas de Calais et le détroit de Malacca en Asie du Sud-Est. Le 1/3 du trafic est constitué des navires pétroliers à destination de l'Europe occidentale et des *États-Unis* (50 millions de tonnes/an).
- La ligne pétrolière la plus importante (90 % du trafic pétrolier total) relie le Canal de Suez qui relie la mer Méditerranée à la mer Rouge et le terminal Sidi Kerir de l'oléoduc de Sumed en Egypte avec Gibraltar, en passant entre la Sicile et Malte puis en suivant les côtes de la Tunisie, de l'Algérie et du Maroc. Les hydrocarbures ne représentent plus que 20 à30 % du tonnage transporté alors qu'avant la fermeture ils constituaient 3/4 du trafic.

D'après ces données on peut dire que le trafic dans la Méditerranée est un trafic dense et il faut compter un trafic de transit d'intérêt stratégique entre l'Europe, l'Asie et Afrique.

I.4. SOURCES DE LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES PROVENANT DES NAVIRES E MER MEDITERRANEE

La pollution par les hydrocarbures liée aux activités du transport maritime en mer Méditerranée présente principalement deux origines distinctes:

- pollution opérationnelle.
- pollution accidentelle.

La pollution opérationnelle et la pollution accidentelle, bien que se produisant toutes les deux au cours d'un transport maritime, n'ont pas les mêmes causes.

I.4.1. Pollution accidentelle

La pollution accidentelle peut résulter la perte des carburants à la suite d'un échouement, d'une collision et d'accidents mineurs survenant à bord du navire, donc pollution accidentelle est aléatoire. Cette dernière, illustrée par des pollutions pétrolières massives, est Cependant moins importante en quantité que la pollution opérationnelle. Les déversements pétroliers causés par les accidents comptent au moins de 30 % de cette pollution, contre 70 % pour ce qui résulte de la pollution opérationnelle.

Les déversements accidentels retiennent l'attention du public, des médias et des hommes politiques, tandis que la pollution opérationnelle ne dispose pas de ce caractère, cela est dû à un manque d'information sur sa fréquence et sur ses effets nocifs sur l'environnement marin. En plus, la pollution accidentelle semble être plus captivant que d'autres catégories de pollution marine par les hydrocarbures, probablement à cause de leur nature concentrée. De grandes quantités de pétrole rejetées sur une surface marine limitée pendant une période de temps brève.

I.4.2. Pollution opérationnelle

La pollution opérationnelle résulte du rejet de déchets produits à bord du navire comme des ordures, des eaux usées, des eaux de cales souillées et l'eau de nettoyage des citernes ainsi que les gaz d'échappement des moteurs et les émissions de ventilation des citernes. Si l'attention des médias se focalise sur de grandes catastrophes comme le naufrage de l'Erika le 12 décembre 1999, l'essentiel des pollutions d'origine maritime par hydrocarbures découle de ce qu'il est convenu d'appeler le dégazage (ou déballastage) [49]. La pollution opérationnelle se manifeste par des rejets d'hydrocarbures ou d'autres substances liquides nocives. Elle est de 2 types:

- Le déballastage, est produit essentiellement par les pétroliers. Il est composé d'eau de mer mélangée au pétrole, et provient des cuves de transport.

- Les autres rejets opérationnels d'hydrocarbures en mer (dégazages), correspondent aux rejets d'huiles de vidange et de résidus de fuel générés par les moteurs de l'ensemble des navires.

I.4.2.1. Pollution des pétroliers

I.4.2.1.1. Ballastage

Le navire doit (ballaster) remplir ses cuves d'eau après avoir terminé les opérations de déchargement du pétrole, pour assurer la stabilité lorsqu'il fait retour. Le ballast représente un volume environ 1/5 du navire. Lorsque le navire effectue l'opération de charger le pétrole, il doit vider les eaux qui sont dans sa cuve. Les eaux de ballast rejetées dans la mer sont mélangées à des quantités importantes d'hydrocarbure. Cette opération se nomme le déballastage.

Les pétroliers doivent jeter les eaux de ballast dans les installations de réception portuaires dotées pour collecter ce type de déchets. Mais en réalité les navires jettent les eaux de ballast dans la mer. La convention de Marpol 1973 a obligé les navires construits après 1972 d'être équipés par une citerne de ballast séparé.

I.4.2.1.2. Lavage des citernes

Après le déchargement de la cargaison, une certaine quantité de pétrole tapisse les parois des citernes, représentant environ 0,5% de la cargaison. En cas de cargaison de produits différents, le lavage à l'eau de mer a été remplacé début 1970 par le lavage au pétrole brut (COW) au pouvoir dissolvant nettement plus efficace [31]. La méthode du lavage au pétrole brut consiste à laver les citernes non pas avec de l'eau mais avec du pétrole brut, c'est-à-dire en utilisant la cargaison elle-même.

Le nettoyage est beaucoup plus efficace qu'avec de l'eau, grâce à l'effet dissolvant du pétrole brut. Il est parfois procédé à un dernier rinçage à l'eau, mais la quantité d'eau utilisée est très faible. La méthode du lavage au pétrole brut est acceptée comme pouvant remplacer le système des citernes à ballasts séparés à bord des navires citernes existants et constitue une prescription supplémentaire à bord des navires citernes neufs. Malgré les législations en cours beaucoup de navires ne sont pas encore modernisés ou équipés. Les rejets qu'ils génèrent, comme les eaux de ballast, finissent leur cycle de vie dans la mer [50].

En fin, selon le World Wide Fund for Nature (WWF) le volume maximum des rejets par déballastage peut être estimé à 1.2 millions de tonnes. Mais un autre type de pollution opérationnelle est apparue, avec la densité du trafic maritime dans la mer Méditerranée. Cette pollution provient des rejets illégaux de résidus pétroliers de type sludges, produites par le fonctionnement des machines des navires (pétroliers et civils...etc.).

I.4.2.2. Pollution par tous types de navires civils (navires marchands, navires de guerre, bateau de pêche) (Sludges)

Lorsqu'un navire fait route, seule une partie du fuel peut être consommée par les machineries. Avant d'être utilisé comme carburant, il doit donc être purifié par centrifugation. Cette opération génère des résidus (2 % du volume total de fuel embarqué) qui ne peuvent être brûlés et sont stockés dans les fonds de cales [31]. Les rejets opérationnels de tous les navires sont ainsi comparables au rejet dans la nature d'huile de vidange d'une voiture ou d'un camion. La seule différence est qu'il ne s'agit pas de centaines de millions de personnes susceptibles de jeter quelques litres d'huile à chaque fois mais de dizaines de milliers de navires déversant plusieurs tonnes d'hydrocarbures à chaque opération. Le (WWF) est arrivée au résultat suivant concernant l'estimation de la quantité des sludges [51]:

Quels que soit la méthode d'analyse ou le mode de calcul utilisés, la pollution volontaire par rejet des « huiles de vidange et résidus de fuel » ou sludges en Méditerranée est comprise entre 0.7 et 1.5 millions de tonnes chaque année, soit une moyenne de 1 million de tonnes, ce qui représente l'équivalent de :

- 50 Erika ou 15 Prestige/ an.
- 1 naufrage d'Erika/ semaine en Méditerranée.
- 280 rejets illicites/ jour de 10 tonnes de moyenne, soit 2800 tonnes rejetées/jour.
- 100 000 rejets/ an.

I.5. METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES METAUX

Le traitement des eaux ou effluents pollués par des métaux est réalisé en surface après pompage ou recueil des eaux polluées, par des procédés physico chimiques classiques : précipitation dans une première phase, puis floculation ou ultrafiltration, ou échanges d'ions sur résines ou sur minéraux pour éliminer les traces. A ces procédés biologiques qui ne sont encore, pour la plupart, qu'au stade de recherche ou à la mise en œuvre sur pilotes.

I.5.1.Sorption sur résines

La méthode MRM, mise au point pour purifier les eaux usées industrielles riches en métaux lourds, est basée sur l'échange d'ions. Les types de résines les plus utilisées sont les gels, les résines macroporeuses ou les résines du type pelliculaire qu'est formée d'une couche de copolymères fixée de façon uniforme sur un support filtrant. La couche de polymères offre une capacité d'échange d'ions importante.

Des essais en laboratoire ont permis de déterminer les capacités d'échanges du milieu pour différents types de métaux en conditions statiques (batch) ou dynamiques (sur colonnes) [52]. Le tableau I.3 représente la mesure de capacité du MRM pour quelques métaux.

Tableau I.3. Mesure des capacités du MRM pour quelques métaux [52].

Eléments	Capacité statique (meq/g milieu sec)	Capacité dynamique (meq/g milieu sec)
Nickel	1.6	1.1
Cuivre	3.5	3.2
Cadmium	1.3	1.0

I.5.1.1. Applicabilités

Pour chaque type de produit à traiter, l'efficacité est différente. Elle peut être évaluée à l'aide d'un protocole expérimental établi par Cuno Europe. Le matériel expérimental est contenu dans une mallette expérimentale et permet de choisir un débit, un pH, de filtrer un échantillon d'effluent. L'efficacité de la rétention est optimisée sur une courbe rétention/pH, spécifique du cas d'application traité ; on peut ainsi optimiser la quantité que l'on peut filtrer. Cette approche est très utile avant tout dimensionnement d'une installation industrielle [52].

I.5.2. Sorption sur minéraux

On retiendra plus particulièrement les essais réalisés dans une station pilotes pour déterminer la sélectivité de la clinoptilolite vis-à-vis des métaux lourds et la possibilité de traiter 500 l/heure d'eaux polluées par les métaux [53].

Aux *Etats-Unis*, le bureau des mines a traité des effluents miniers par de la clinoptilolite ; les teneurs en Pb passaient de 750 à 12 ppb. Il convient toutefois de noter que l'élimination des métaux est moins aisée en présence d'ions compétitifs tels Ca ou Fe. On procédera alors à un prétraitement par précipitation avant de faire passer l'eau sur une colonne de zéolites. La régénération des colonnes de zéolites est opérée avec des solutions NaCl [53]. La béringite, utilisée par les chercheurs flamands, est particulièrement efficace pour éliminer Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn des eaux usées, avec des concentrations comprises entre 1 et 250 mg/l.

La capacité totale de la béringite dépend de la composition de l'eau traitée. La concentration en métal dans la béringite saturée peut atteindre 6%. L'installation d'un filtre de béringite ne nécessite qu'un faible investissement, il peut être adapté sur des installations existantes. Les matériaux saturés sont soit mis en décharge, soit régénérés [53]. Un cas d'application du système Revival à la dépollution d'une eau de nappe est présenté ci-dessous.

La filtration d'une eau souterraine en milieu urbain, polluée par une industrie de galvanisation.

- Composition de l'eau souterraine :
 - PH: 5, 7.
 - Ec: 380 μ S/cm.
 - Cd: 3, 4-5.5 μ g/l.
 - Ni: 580-1500 μ g/l.
 - Cr: 10 μ g/l.
 - Cu: 10 μ g/l.
 - Zn: 60 μ g/l.
- Concentration autorisée dans l'effluent : Cd =1.5 μ g/l.
- Caractérisation de la filtration :
 - Surface de filtre : 6m²
 - Epaisseur du lit filtrant : 1m.
 - Volume du filtre : 6m³.
 - Masse de béringite : 4500Kg.
 - Taille des particules de béringite : 1000- 2000 μ m.
 - Débit : 6m³/heure.
 - Filtration par gravité.

Le tableau I.4 représente la composition de l'effluent.

Tableau I.4. Composition de l'effluent [54].

Volume de lits	Cd (μ g/l)	Ni (μ g /l)
36	0.2	2
158	0.2	6
487	0.2	51
845	0.4	420
1205	0.2	850
1373	0.2	1000

- Composition de la béringite saturée : Cd = 10mg/Kg ; Ni = 1200mg/Kg

Boodt propose d'utiliser des aluminosilicates anamorphosés pour la filtration. Le concept « anamorphosé » signifie une amélioration intrinsèque. Dans ce cas, il s'agit du pouvoir sorbant de matières schisteuses qui se trouvent en grandes quantités dans les terrils.

L'anamorphose s'obtient en précipitant une couche d'hydroxydes d'Al et de Fe sur les aluminosilicates [54].

Les schistes sont traités à des températures d'environ 500°C et le matériau résultant est conditionné en granulés de différents diamètres pour fabriquer les lits filtrants [54].

I.5.3. Traitement biologiques

Les rejets d'effluents ne correspondent pas toujours aux normes quand les traitements utilisés sont l'ultrafiltration, l'échange d'ions, ... on fait donc appel aux propriétés de certains micro-organismes à fixer sélectivement et en quantités appréciables des métaux lourds.

Des recherches ont été fournies pour mettre en valeur la capacité de certains micro-organismes à accumuler les métaux lourds et envisager leur application dans l'élimination des métaux contenus dans les effluents. L'utilisation des microorganismes offre un potentiel intéressant, qui peut être hautement sélectif, efficace et peu coûteux. Ils peuvent devenir compétitifs avec les résines échangeuses d'ions et les minéraux.

I.5.3.1. Principe

Les mécanismes de fixation peuvent être soit actifs, nécessitant une activité métabolique, soit passifs, ne nécessitant pas d'activité métabolique. La bio fixation des métaux par biomasses trouve son application industrielle dans l'utilisation de procédés passifs [51]. Le tableau I.5 représente des mécanismes de fixation des métaux par les bactéries

Tableau I.5. Mécanismes de fixation des métaux par les bactéries [51].

Mécanismes de fixation	Bactéries
<p>Actif intracellulaire: Transfert à travers la membrane et exclusion d'ions Synthèse de protéines : pseudothionéines</p> <p>Actif extracellulaires: Précipitation en surfaces cellulaire avec PO_4^{3-} ou sous forme (CdS) exo polysaccharides</p>	<p>Staphylococcus aureus Escherichia coli Pseudomonas putida, Escherichia coli, vibrio marin Citrobactersp Klebsiella aerogenes Zoogloearamigera, Klebsiella aerogenes, azotobacter sp. Pseudomonas putida, arthrobacter viscosus</p>
<p>Passif intracellulaire: Adsorption-complexation (diffusion simple)</p> <p>Passif extracellulaire: Adsorption-complexation</p>	<p>E. coli K12, Bacillus subtilis Micrococcus luteus</p>

I.5.4. Traitement par la photo catalyse hétérogène

I.5.4.1. Définitions

I.5.4.1.1. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final [55].

I.5.4.1.2. Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [55].

I.5.4.1.3. Photo catalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [56].

La photo catalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques, azotés, etc. adsorbés à la surface du semi-conducteur. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de ces composées [55].

Le processus de la photo catalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photo catalyse comme TiO_2 , ZnO ,

ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photo catalytique. ZnO, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité [56]. Le Tableau I.6 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photo catalytique.

Tableau I.6. Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents Semi-conducteurs [56].

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	390
WO ₃	2.8	443

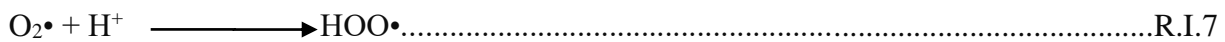
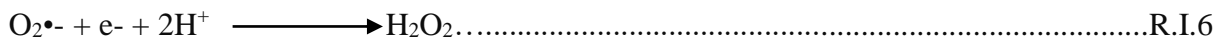
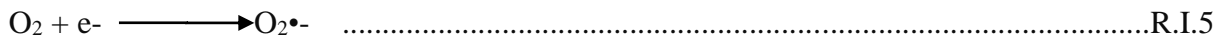
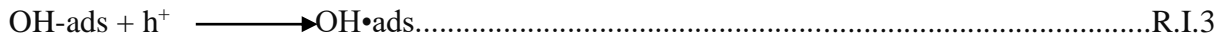
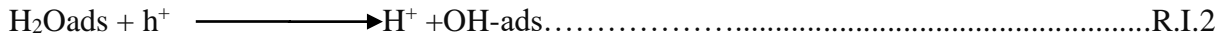
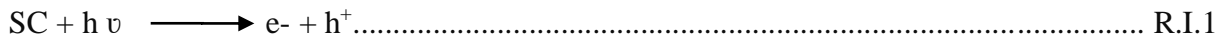
I.5.4.1.4. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ sec. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [57].

I.5.4.2. Principe de la photo catalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h⁺) et un site de réduction (électron e⁻) [56]. Les trous h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O, les anions OH⁻ et les produits

organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant $\text{OH}\cdot$ et $\text{R}\cdot$ [Eq. I.2-I.4]. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux super oxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$ et par la suite H_2O_2 [Eq. I.5 - I.7].



La figure I.7 illustre le Principe de la photo catalyse.

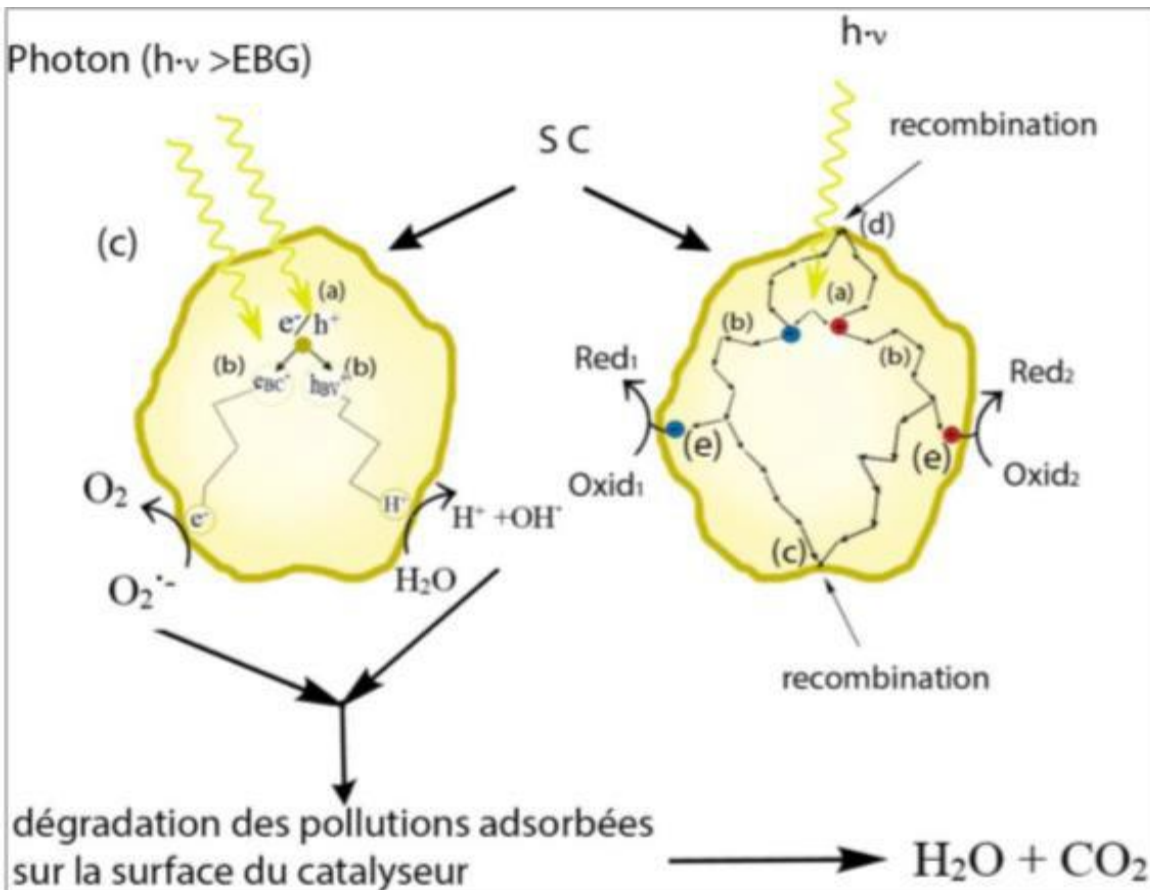


Figure I.7. Schéma de principe de la photo catalyse [53].

Avec:

(a) absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+).

(b) migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur.

(c) recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule.

(d) recombinaison de la paire (e⁻/h⁺) dans le bulk de la particule.

(e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

I.5.4.3. Facteurs de la photo catalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont [53]:

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Influence de la concentration en catalyseur.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.

I.5.4.3.1. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie de la photo réacteur. Hermann [58] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant une photo réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photo catalytique de la réaction.

I.5.4.3.2. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photo catalytique [58]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [53]. Il a été employé pour décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).

- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.
- Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photo catalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur.
- Les vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} sont proportionnelles aux taux de recouvrement de la surface catalytique : $r_{ads} = k_{ads} Ce (1-\theta)$ [59].....Eq.I.1

$$r_{des} = k_{des} \theta \text{ [59].....Eq.I.2}$$

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \text{ [59].....Eq.I.3}$$

EqI.1/EqI.2 nous donne :

$$\theta = \frac{K.Ce}{1+K.Ce} = \frac{Qe}{Qmax} \text{Eq.I.4}$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

V : vitesse de la réaction (mol/L/min)

θ : Taux de recouvrement de la surface de catalyseur par le substrat

k_{ads} : la constante de la vitesse d'adsorption

k_{des} : la constante de la vitesse de désorption

K : constante d'adsorption de substrat (L/mmol)

Ce : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en polluants, $K.Ce$ devient négligeable devant 1 ($K.Ce \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, La réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation:

$$V = K'.Ce = kK.Ce \text{Eq.I.5}$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K.Ce \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [58, 60].

La figure I.8 représente la variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.

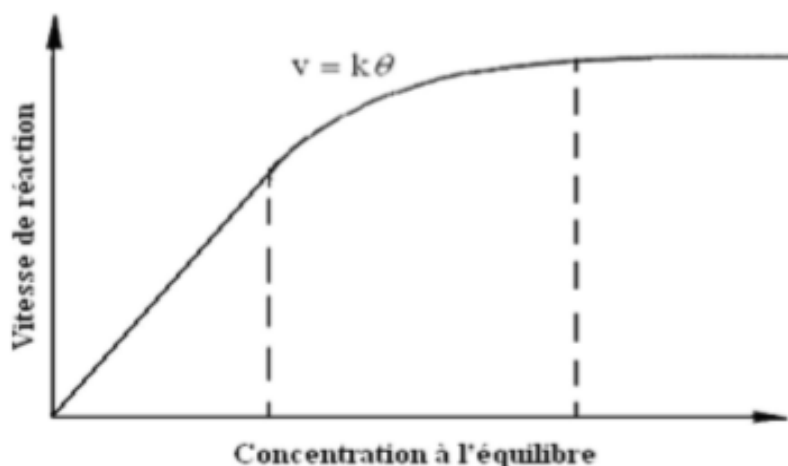


Figure I.8. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.

I.5.4.3.3. Influence de la structure cristalline

Le rendement photo catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photo catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photo catalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [60] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photo active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photo catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo adsorber l'oxygène sous forme O^{2-} et O^- ; (ii) de la photo désorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+). Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa donne une photo activité plus importante que chaque forme utilisée seule. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photo générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [62].

I.5.4.3.4. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photo catalytique. La diminution de la taille des Particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons

trous (e/h+) L'activité photo catalytique des deux nanostructures a été examinée par la dégradation du méthyle orange en utilisant la lumière UV ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$), et les résultats ont montré que nano feuillets ZnO sont plus efficaces sur la dégradation de la MO que les nanotubes, en raison de leur grande surface. Ces résultats indiquent que nano feuillets ZnO peuvent être un bon choix pour le traitement des eaux usées organiques dans l'avenir [61].

I.5.4.3.5. Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photo catalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} liés aux particules du catalyseur ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [55]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux $\text{OH}\cdot$ et forment des radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) moins actifs.

I.5.4.3.6. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photo catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène Dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [56].

I.5.4.3.7. Influence de la température

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photos réaction sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80° , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [56].

I.5.4.4. Les composés organiques traités par photo catalysent

L'intérêt principal de la photo catalyse réside dans son efficacité à éliminer un large Gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes Conventionnelles.

En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 et Br. La photo catalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures [63].

I.5.4.4.1. Acides carboxyliques

Le traitement photo catalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en CO₂ et H₂O Seul l'acide formique l'est en une seule étape [55].

I.5.4.4.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique [55].

I.5.4.4.3. Composés chlorés

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le 1,3- tétrachloréthylène, le dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules [55].

I.5.4.4.4. Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photo catalyse conduit à la formation de NH⁴⁺, NO³⁻ ou N₂ selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [64].

I.5.4.4.5. Composés soufrés

La photo dégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents, le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photo catalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO₂, auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxy thiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO₄²⁻ [64].

I.5.4.4.6. Substances humiques

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques à la structure générale complexe et mal définie. Elles sont constituées d'un réseau de chaînes

carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone.

La dénomination « substances humiques » regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles. Elles représentent aussi une partie de la matière organique d'effluents industriels comme les lixiviats de décharge. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens. Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du TiO₂. Les cinétiques d'adsorption sont rapides et l'équilibre est atteint en moins d'une demi-heure avec des concentrations en TiO₂ de 1 g/L et des concentrations en acides humiques allant jusqu'à 100 ppm.

I.5.4.4.7. Pesticides

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés. La dégradation photo catalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long.

Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés. Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial [56].

I.5.4.4.8. Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photo catalyse, même en présence d'eau marine salée. La photo dégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion [55].

I.5.4.5. Avantages de la photo catalyse

L'avantage de la catalyse hétérogène réside, entre autres, dans la facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser. Il y'a d'autres avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi les protocoles expérimentaux utilisés dans la décontamination de la pollution marine.

Nous présenterons en premier lieu, les caractéristiques physico chimiques de l'eau de mer. En deuxième lieu, nous donnerons un aperçu sur les différents sites contaminés, les techniques et méthodes d'analyses

II.1. ETUDE DE LA POLLUTION MARITIME PAR LES METAUX LOURDS (Cd, Cr) DANS LA COTE DE JIJEL. [65]

II.1.1. Présentation de la région de Jijel

Wilaya côtière, Jijel se caractérise par une façade maritime, jouissant d'une situation géographique qui lui confère une position de choix, elle connaît sur tous les plans industriels, touristiques, démographiques, portuaire routière ou financières et son ouverture sur les principaux centres d'intérêts économiques du bassin méditerranéen. facilement adaptables aux attentes des projets de développement les plus exigeants (Port, Aéroport).

II.1.2. Situation géographique- localisation et description de la zone d'étude

La zone d'étude est située au nord de la commune de Jijel, les prélèvements sont effectués au niveau de trois stations. La figure III.1 illustre la localisation géographique de la zone d'étude.



Figure II.1. Localisation géographique de la zone d'étude.

II.1.2.1. Justification du choix des stations

➤ Station 01: (La Baie de Rabta) a été choisie pour la mise en évidence des conséquences de la pollution industrielle, domestique et urbaine de la ville de Jijel (eaux usées urbains et industrielle de la tannerie).

➤ Stations 02: (Grand phare ou Ouled Bounnar) station normalement pure, prise comme zone de référence.

II.1.2.2. Conditions de prélèvement

- les prélèvements sont effectués dans 3 Stations différentes: Ouled Bounnar, Rabta et à 1 Km de Rabta, entre 9h30 et 12h00 matin, à $T = 21^{\circ}\text{C}$, vent: faible et à mer calme.

- Les échantillons des algues ont été rincés sur place par d'eau de mer puis emballés dans des sachets en polyéthylène.

- Transport des flacons d'eau dans une glacière après avoir décontaminé préalablement par l'acide dilué et rincé sur place par d'eau de mer. Puis ils ont transféré directement au réfrigérateur.

II.1.3. Caractérisation physico-chimique de l'eau

II.1.3.1. Dosage des matières en suspension

La détermination des matières en suspension dans l'eau s'effectue par filtration. Pour une reproductibilité satisfaisante, il est nécessaire de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel. D'une façon générale. L'élimination des matières grossières en suspension par passage sur un tamis et les dépôts restant dans le flacon de prélèvement.

II.1.3.2. Dosage de la salinité

La mesure de la salinité est une variable indispensable à la description du milieu marin, elle est souvent associée à la mesure de la température. Bien qu'elle soit considérée comme représentant le contenu en sels dissous de l'eau de mer, il faut être conscient qu'elle ne correspond pas à la mesure exacte de ce contenu en sels. La salinité doit être considérée comme un concept pratique.

II.1.3.3. Dosage de Chlorure

II.1.3.3.1. Méthode de Mohr

Elle consiste en un dosage argentimétrique des ions chlorures par le nitrate d'argent en présence de chromate de sodium. Ce dernier est l'indicateur coloré qui réagit en fin de dosage pour former le chromate d'argent, apparaissant comme un précipité rouge.

- Réactifs:

- Acide nitrique pur.
- Carbonate de calcium pur.
- Solution de chromate de potassium à 10%.
- Solution de nitrate d'argent 0,1 N.

- Mode opératoire:

Introduire 100mL d'eau à analyser, ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3gouttes de solution de chromate de potassium à 10%.

Verser au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes.

Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent 0.1 N utilisés.

II.1.3.4. Dosage des nitrates dans les eaux naturelles**- Principe:**

Le dosage des nitrates nécessite la présence de salicylate de sodium, Réagit sur les nitrates en donnant un dérivé : acide nitrosulfosalicylique de couleur jaune qui susceptible d'un dosage spectrophotométrie.

- Réactifs:

- Solution de salicylate de sodium à 10g/L à renouveler toutes les 24H.
- Acide sulfurique concentré (d = 1.84).
- Solution d'hydroxyde de sodium:
- hydroxyde de sodium 200g.
- sel di-sodique de l'acide éthylène diamine tétracétique 50g.
- eau dé-ionisée 1L.

Dissoudre avec précaution l'hydroxyde de sodium dans 800 ml d'eau dé-ionisée; ajouter le sel sodique EDTA. Après dissolution et refroidissement, transvaser la solution dans une fiole jaugée, ajuster le volume à 1L. Conserver cette solution dans un flacon de polyéthylène.

- Solution d'azote de sodium: - azoture de sodium 50 mg.
- eau dé-ionisée 100 ml.
- Solution mère étalon d'azote nitrique à 100 mg/L.
- nitrate de potassium anhydre 722 mg.
- eau dé-ionisée 1000 ml.

A renouveler tous les deux mois.

- Solution fille étalon d'azote nitrique à 5 mg/L. Amener 50 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau dé-ionisée.

- Acide acétique (ml) ..

- Mode opératoire:

Introduire 10 ml d'eau dans une capsule de 60 ml. Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. Poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 ml d'eau dé-ionisée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

II.1.3.5. Dosage des ortho phosphates dans les eaux naturelles

Le dosage des ortho phosphate par l'utilisation d'un réactif (réactif molybdique) donnant un dérivé coloré avec les phosphates (complexe phosphomolybdique) de couleur bleue. L'intensité de la coloration, mesurée par colorimétrie ou spectrophotométrie, est proportionnelle à la concentration en phosphates dans certaines conditions.

- Réactifs:

- Solution d'acide sulfurique (d = 1.84) à 15% environ en volume.

- Solution de molybdate d'ammonium à 40 g/L, filtré si nécessaire.

A conserver en flacon de polyéthylène à 4°C.

- Solution d'acide ascorbique à 20g/L:

- acide ascorbique 2g.

- eau permutée 100 ml.

Acidifier la solution par 1 ml d'acide sulfurique à 15% avant d'ajuster le volume.

- Solution fille étalon du phosphore à 1 mg/L:

- diluer au 1/50 la solution précédente avec de l'eau permutée au moment de l'emploi.

II.1.4. Choix des espèces d'algues

Les échantillons d'études ont été prélevés à partir de la frange littorale de la mer méditerranéenne. Les analyses étaient effectuées seulement sur deux espèces : **Ulva lactuca** (Algues vertes) et **Corrallina officinalis** (Algues rouges).

Ces deux espèces ont été choisies pour plusieurs raisons:

- Les deux espèces appartiennent à deux rangs taxonomiques différents permettant de déceler les différences de la capacité de bioaccumulation de chaque espèce.

- Ces espèces sont scientifiquement connues, facilement reconnaissable sur terrain. Ces espèces ont une croissance rapide avec plusieurs générations et peuvent supporter un large éventail de conditions éco physiologiques et des niveaux de pollution élevées.

II.1.4.1. Protocole d'extraction des métaux lourds dans les plantes

Les métaux lourds (Cd, Cr) sont extraits avec l'eau régale (solution sulfonique-eau oxygénée $\text{H}_3\text{NO}_4\text{S}$). Pour cela 1mL d'acide sulfurique, 3 ml d'acide nitrique, 3 ml d'eau oxygénée à 30 volume, sont ajoutés à 1g de l'échantillon des plantes séchées et broyées en fines particules.

Dans un Erlenmeyer rodé de 250 ml, fixé à un réfrigérant, l'ensemble est chauffé à 75°C, jusqu'à l'ébullition pendant 15 mn, après refroidissement et rinçage du réfrigérant par quelques millilitres d'eau déminéralisée, le contenu est filtrés sur papier filtre à vitesse moyenne de filtration dans une fiole de 50 ml à 100 ml selon les besoins.

C'est à partir de cette solution d'essai que l'on procède au dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

II.1.4.2. Prélèvement de l'eau

Le prélèvement de l'eau conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. En outre, s'il est bien évident qu'un prélèvement correct est indispensable à l'obtention de résultats analytiques significatifs, il est tout aussi important de connaître le devenir de l'échantillon entre le prélèvement et l'arrivée au laboratoire [61].

II.1.4.2.1. Flaconnage de prélèvement

Pour le dosage des éléments traces métallique, les flacons sont rincés à l'acide nitrique à 15%, puis rincés à l'eau distillée. Les flacons destinés au dosage du phosphate et nitrate; sont nettoyés par l'acide sulfurique à 15% [61]. L'échantillon doit être homogène et représentatif.

II.1.4.2.2. Préparation des échantillons

Dans le cas des échantillons destinés à l'analyse des métaux lourds: s'il s'agit du dosage total de l'élément soluble et insoluble, les échantillons ont fait l'objet d'une acidification à l'acide nitrique de très grande pureté, jusqu'à $\text{pH} < 2$. Les échantillons destinés à l'analyse des nitrates et les nitrites ont été acidifiés à l'acide chlorhydrique, tandis que ceux destinés à l'analyse des ortho phosphates ont été acidifiés à l'acide sulfurique jusqu'à $\text{pH} < 2$ [61].

II.1.5. Les métaux lourds.

Les métaux lourds étudiés ont fait l'objet d'une analyse spectrophotométrie à absorption atomique (SAA). Tous les échantillons dosés par la SAA sont filtrés sous vide par des membranes de filtration ayant une porosité 0.45µm. la figure II.2 présente un spectromètre d'absorption atomique de flamme.



Figure II.2. Spectromètre d'absorption atomique de flamme.

En SAA, il faut utiliser un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation: $A = K C$ Eq.II.1

A: absorbance, **C:** concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser, **K:** coefficient spécifique à chaque élément [61].

Les conditions particulières d'analyses pour la détermination des éléments traces dans les eaux et les algues sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans les eaux et les algues.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Atomisation	Limite de détection (µg/L)	Gamme d'étalonnage (mg/L)
Cd	228.8	Flamme: air/acétylène	2.0	0.2 - 0,4 - 1 - 2.5 - 5
Cr	357.9	Flamme: air/acétylène	6.0	0.5 - 1 - 2 - 4 - 6

II.2. ETUDE EXPERIMENTALE ET STATISTIQUE DU DEPOT SPATIOTEMPOREL DE METAUX DANS LE MILIEU MARIN. CAS DE LA COTE DE DESSALAGE DU LITTORAL OUEST D'ALGERIE [66].

II.2.1. Choix des sites d'échantillonnages (Point de prélèvements)

Les échantillons ont été réalisés dans deux différentes zones d'études des villes portuaires de Béni-Saf et d'Honaine, ces deux côtes se présentent les plus sensibilisé à une pollution urbaine et industrie. Un point de prélèvement a été fixé au niveau de la plage de Béni-Saf faisant frontière avec le port, qui est considéré comme zone témoin « S1 », par contre dans la côte d'Honaine, représentent deux points qui ont été fixés au niveau de la plage de Tafsout « S2 », et le second dans le port d'Honaine, considéré comme troisième point de prélèvement « S3 ». Ils sont représentés sur la figure II.3 :

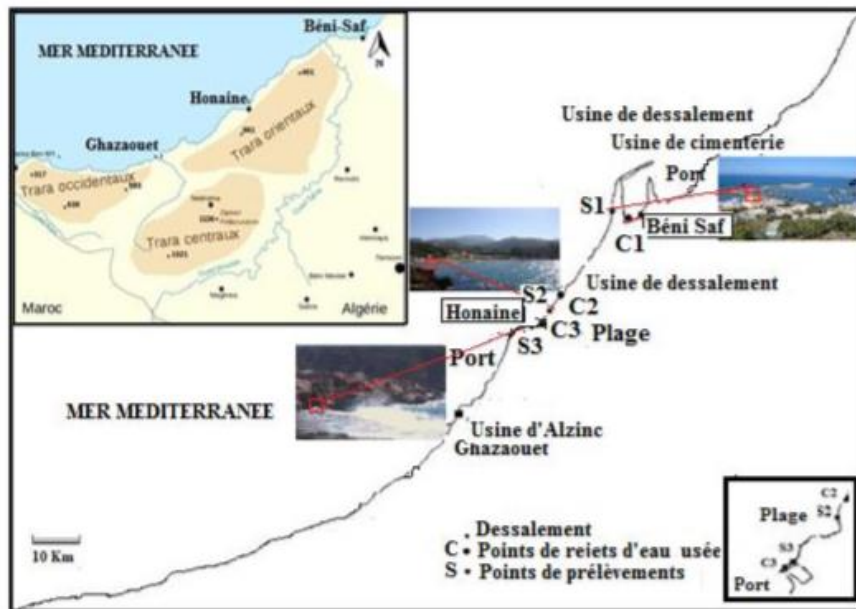


Figure II.3. Localisation des sites de prélèvements d'algues et des patelles le long des côtes de Béni-Saf et d'Honaine.

La description et de la nature des émissaires d'eaux usées sont résumées (figure II.3), comme suit :

- C1 (Béni-Saf) : Collecteur recevant un mélange d'eaux usées urbaines et industrielles (cimenterie, trafic maritime et pêche);
- C2 (Honaine ; plage): Collecteur recevant un mélange d'eaux usées urbaines provenant du site « village Ouled Youcef » ;

- C3 (Honaine ; port) : Collecteur recevant un mélange d'eaux usées (activités artisanales de pêche).
- Le point S1 est situé à l'Est de la plage (Béni-Saf) ;
 - Le point S2 est situé à l'Est de la plage (Honaine) ;
 - Le point S3 est situé à l'Est du port (Honaine).

II.2.2. Choix de prélèvement et matériel d'échantillonnage

Le choix des prélèvements en bouteille d'eau de mer a été basé sur le but d'analyser la qualité du milieu marin par l'étude des paramètres physico-chimique de l'eau de mer à savoir : le pH, température, salinité, notamment par les appareils de conductimètre pour la salinité, un thermomètre pour la température, tandis que, les mesures de pH ont été faites par un pH-mètre Aussi afin de déterminer les concentrations du dépôt de métaux lourds d'où le cadmium, plomb, cuivre, et le zinc. Ceci a été réalisés dans chaque point de prélèvements à partir des points (S1, S2, S3, et ceux dans chaque saison à partir de l'année 2011 à l'année 2012.

II.2.2.1. Prélèvement ou récolte des bio-indicateurs biologiques

Les algues vertes (*Ulva lactuca*) ont été prélevées saisonnièrement durant l'année 2011-2012, dans le but d'évaluer l'impact des bios indicateurs (algues et mollusque) sur le milieu marin pour déterminer le seuil de bioaccumulation des polluants métalliques chez ces derniers. Les prélèvements sont réalisés dans des stations qui sont chargées en bio indicateur à la proximité des rejets d'effluents d'eaux usées (C).

II.2.3. Minéralisation

Pour extraire les métaux, il est important d'accorder beaucoup plus d'attention à la manipulation des échantillons lors des attaques acides pour éviter tout risque de contamination. Pour cela tout le matériel et la verrerie utilisés ont été nettoyés successivement avec un détergeant (eau de javel), trempés dans l'eau acidulée pendant 24 heures, puis rincés à l'eau bi-distillée.

La minéralisation des échantillons du matériel biologique d'algues a été effectuée sous une hotte. Elle consiste à l'application des attaques acides et une réduction en cendre des échantillons.

II.3. ETUDE DE LA POLLUTION MARINE PAR LES HYDROCARBURES ET CARACTERISATION DE LEURS EFFETS SUR LA PALOURDE RUDITAPES SP [67].

Les sites de prélèvement sont présentés dans la figure II.5.

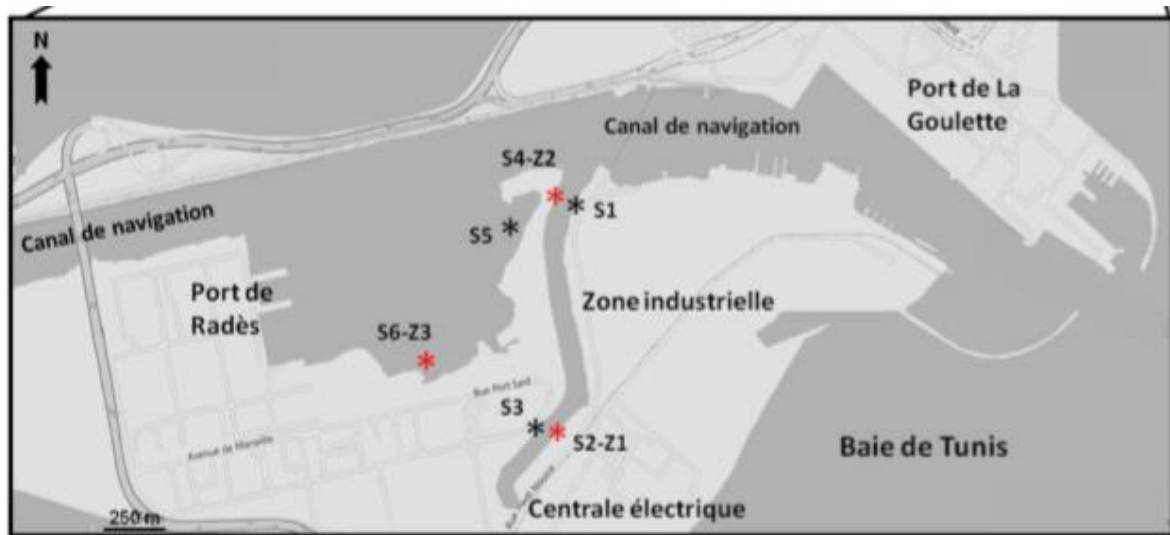


Figure II.4. Localisation des sites d'échantillonnage dans la lagune de Tunis et la région de Louza. * sites de prélèvement des palourdes et des sédiments, * sites de prélèvement des sédiments.

II.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer

Dans le but de déterminer la qualité physico-chimique de la lagune de Tunis pendant la campagne d'échantillonnage, les paramètres physico-chimiques (température, salinité pH) de l'eau de mer dans les sites de prélèvement ont été suivis mensuellement sur la période septembre 2008 – août 2009 (tableau II.2).

Tableau II.2. Variation mensuelle des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer de la lagune de Tunis (septembre 2008 – août 2009).

Mois	Température (°C)						Salinité (psu)						PH					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Sept-08	29.7	28.4	28.2	30.1	25.7	25.9	40.9	40.8	40.9	40.9	39.7	39.7	7.9	7.8	7.8	7.9	7.9	7.9
Oct-08	22.5	23.3	21.7	21.6	20.9	21.2	38.4	38.9	38.7	38.6	38	38	8	8	8	8	8.1	8.1
Nov-08	21.1	20.4	20.6	20.8	16.9	16.8	37.5	37.8	37.4	37.8	36.9	36.8	8.2	8.1	8.1	8.2	8.2	8.2
Dés-08	16.4	14.8	14.6	14.9	12.7	13.3	35.7	35.4	35.4	35.5	35	35.2	8.4	8.2	8.3	8.3	8.5	8.5
Janv-09	12	13.5	13.6	13.1	12.5	13.2	34.3	34.7	34.8	34.3	34.1	34.1	8.6	8.4	8.4	8.5	8.6	8.6
Févr-09	11.2	11.1	11.3	11.3	10.2	10.5	33.8	34	34	33.8	33.6	33.7	8.8	8.7	8.7	8.6	8.8	8.9
Mars-09	17.1	16.5	17.2	17.7	17	18	35.2	35.5	35.6	35.2	34.7	34.7	8.3	8.2	8.2	8.3	8.3	8.3
Avr-09	21.2	17.9	18.1	17.2	21	20.3	35.8	36	36	35.9	35.2	35.5	8.5	8.4	8.5	8.4	8.5	8.5
Mai-09	25.1	23.3	22.8	25	25.2	24.3	37.2	37.6	37.6	37.1	36.7	36.6	8.5	8.5	8.4	8.6	8.6	8.6
Juin-09	26.3	25.4	25.3	26.5	25.8	25.6	38	38.1	38.1	37.9	37.2	37.1	8.6	8.6	8.5	8.6	8.6	8.7
Juil-09	28.6	27.8	27.4	27.9	26.5	26.6	39.6	39.8	39.9	39.5	39	39.1	8.3	8.2	8.2	8.3	8.4	8.4
Août-09	30.4	29.9	29.9	30.7	27.6	27.8	41.2	41.3	41.3	41.1	40.1	40.2	8	8	8	8.1	8.1	8.1

Les données obtenues montrent que les eaux de la lagune de Tunis présentent une variation mensuelle de la température qui varie entre 10.2 et 30.40°C La température minimale a été enregistré en Février au niveau de site S5.

Concernant la salinité les valeurs minimales ont été enregistrées en février (33.6 psu), alors que les salinités maximales ont été mesurées en août (41.3 psu).

II.3.2. Détermination des teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

L'analyse quantitative et qualitative des HAPs consiste en une extraction des composés hydrocarbonés, une séparation des différentes fractions d'hydrocarbures et une analyse en Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Les échantillons ont été dopés, avant extraction, d'un standard interne (le Para-D10-terphényle).

II.3.2.1. Extraction des hydrocarbures à partir de l'eau de mer

L'extraction des hydrocarbures selon la méthode gravimétrique décrite dans [64], qui consiste à mélanger 50 ml de l'échantillon d'eau avec 150 ml de chloroforme et secouer énergiquement pendant 10 min pour disperser le mélange. Après décantation pendant 2 h l'extrait chloroformé est récupéré dans un ballon rodé sec de 500 ml préalablement lavé avec du chloroforme pur. Cette opération est répétée trois fois pour chaque échantillon. La totalité de l'extrait chloroformé récupéré est par la suite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Heidolph), jusqu'à la réduction du volume à 1 ml. L'extrait chloroformé ainsi obtenu est transvasé par la suite dans des tubes à hémolyse.

II.3.2.2. Extraction à partir des sédiments

L'extraction des hydrocarbures totaux contenus dans les sédiments et homogénéisé a été réalisée selon la méthode décrite dans [64], dont les principales étapes sont les suivantes : un échantillon de 50g est extrait au soxhlet par le chloroforme comme solvant organique. L'extraction dure de 8 à 16 heures, selon le type de l'échantillon, à une température de 50°C. La totalité de l'extrait chloroformé est récupéré et par la suite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Heidolph), jusqu'à la réduction du volume à 1 ml. L'extrait chloroformé ainsi obtenu est transvasé par la suite dans des tubes à hémolyse.

L'extraction des hydrocarbures totaux est suivie d'une étape appelée « désulfuration ». Pour cela, on fait passer l'extrait chloroformé récupéré dans le tube à hémolyse sur une colonne contenant un amalgame de cuivre et de zinc, préparé préalablement, afin d'éliminer le soufre libre dans l'échantillon.

II.3.2.3. Extraction à partir des tissus biologiques

L'extraction des hydrocarbures totaux à partir des tissus des palourdes est réalisée selon le protocole défini par IAEA et décrit par [68]. Il s'agit d'abord d'une extraction solide/liquide des lipides, au soxhlet par le méthanol pendant minimum 8 heures à partir de 5 g d'échantillon biologique lyophilisé et broyé. Une étape de saponification est réalisée par l'ajout de 20 ml de KOH (0.7 M) et 30 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu poursuit l'extraction au soxhlet pendant 2 heures. L'objectif de la saponification est de libérer les hydrocarbures et d'éliminer les composés saponifiables de l'extrait lipidique. Il s'agit essentiellement d'acides gras, généralement très abondants dans les matrices biologiques. Par la suite, le mélange est récupéré dans une ampoule à décanter et subit une extraction liquide/liquide par l'hexane, répétée 3 fois. Ainsi l'extrait est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à la réduction du volume à 1 ml.

II.3.3. Détermination des teneurs en métaux traces

Dix éléments métalliques (Ag, As, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, V et Zn) ont été dosés durant l'approche in situ dans les sédiments superficiels et les tissus mollusques des palourdes *Ruditapes decussatus*.

II.3.3.1. Dosage des métaux

Les concentrations des métaux (Ag, As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn) au niveau des matrices biologiques et sédimentaires ont été analysées par plasma à couplage inductif/spectrométrie d'émission optique.

Le dosage de mercure (Hg) dans les deux matrices, a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide sous flux d'oxygène (AMA 254, Altec, Prague, République Tchèque). Un poids équivalent à 50 mg de sédiments ou de tissu secs est déposé dans des nacelles en nickel disposées sur le carrousel de la machine et il est introduit dans l'appareil à l'aide d'un passeur automatique (ASS 254). La limite de détection de l'appareil est de 0,01 ng d'Hg/échantillon, avec une variabilité analytique moyenne de 5%.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie on va présenter les résultats de certaines études des années précédentes.

nous nous sommes intéressés à l'évaluation des concentrations de quelques éléments métalliques dans l'eau de mer dans la côte de Jijel et de dépôt spatiotemporel de métaux dans le milieu marin: Cas de la cote de dessalage du littoral ouest d'Algérie, et à l'étude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets sur la palourde ruditapes sp dans la lagune de Tunisie. Suivi par l'étude des concentrations des HAPs et des métaux sur les deux algues : l'algue verte: (*Ulva lactuca*) et l'algue rouge (*Corallina officinalis*), et le mollusque (palourde ruditapes). Ces organismes marins font d'eux, d'excellents témoins et bio-accumulateurs de la qualité de la pollution marine selon la littérature [65-67].

III.1. ETUDE DE LA POLLUTION MARITIME PAR LES METAUX LOURDS (Cd, Cr) DANS LA COTE DE JIJEL

III.1.1. Synthèse des résultats des concentrations des métaux lourds dans l'eau de mer

L'observation des résultats rapportés dans le (tableau III.1), nous permet de constater que: Les concentrations du Cr dans l'eau de mer montrent une valeur maximale de (0,081 mg/L) dans la station S1, et une valeur minimale (0.051 mg/L) enregistrée au niveau de (S3), alors que, dans le cas du cadmium, les concentrations s'échelonnent entre (0,002 - 0,004 mg/L), ce maximum et minimum a été enregistrées au niveau de (S3 et S1) respectivement.

Tableau III.1. Les résultats des analyses des métaux lourds dans l'eau de mer (moyennes écart-type, min et max) [65].

		Cr (mg/L)	Cd (mg/L)
S1	moyennes ± écart-type min et max	0.077 ± 0.003 (0.075 – 0.081)	0.004 ± 0.000
S2	moyennes ± écart-type	0.077 ± 0.00	0.003 ± 0.00
S3	moyennes ± écart-type min et max	0.054 ± 0.002 (0.051 – 0.056)	0.002 ± 0.00

III.1.2. Synthèse des résultats des concentrations des métaux lourds dans les tissus des algues.

L'analyse des résultats obtenus et représentés dans le (tableau III.2) nous permet de distinguer que:

Au niveau des stations (S3) et (S1) les concentrations du Cd varient entre (0,14 et 0,34 mg/Kg) dans les tissus d'U lactuca respectivement, alors que, la concentration la plus forte de Cr est de (18,24 mg/Kg) a été enregistrée dans les tissus de U. lactuca au niveau de (S1).

Tableau III.2. Les résultats des analyses des métaux lourds dans les tissus des algues (moyennes \pm écart-type, min et max) [65].

		U. lactuca		C. officinallis	
		Cr (mg/Kg poids sec)	Cd (mg/Kg poids sec)	Cr (mg/Kg poids sec)	Cd (mg/Kg poids sec)
S1	moyennes \pm écart- type min et max	17.74 \pm 0.39 (17.28-18.24)	0.31 \pm 0.01 (0.3-0.34)	7.88 \pm 0.07 (7.78-7.95)	0.18 \pm 0.00 (0.18-0.19)
S2	moyennes \pm écart- type min et max	110.4 \pm 0.22 (10.24-10.78)	0.28 \pm 0,00 (0.28-0.29)	8.41 \pm 0.14 (8.23-8.57)	0.28 \pm 0.00 (0.27-0.29)
S3	moyennes \pm écart- type min et max	8.66 \pm 0.13 (8.53-8.84)	0.16 \pm 0.01 (0.14-0.18)	15.67 \pm 0.07 (15.57-15.76)	0.33 \pm 0.01 (0.31-0.34)

III.2. ETUDE EXPERIMENTALE ET STATISTIQUE DU DEPOT SPATIOTEMPOREL DE METAUX DANS LE MILIEU MARIN: CAS DE LA COTE DE DESSALAGE DU LITTORAL OUEST D'ALGERIE.

III.2.1. Synthèse des résultats des concentrations de dosages des métaux lourds Cd, Cu, Zn, Pb dans l'eau de mer

Les teneurs en métaux lourds dans l'eau de mer sont calculés pour les trois stations, et présentées dans le tableau III.3.

Les concentrations saisonnières montrent que tous les trois stations sont contaminées par tous les métaux, à l'exception de cuivre qui présente en grand quantité seulement dans la station (S1). Tous les teneurs sont proches à la norme algérienne, mais sont dépasser les normes des zones côtières méditerranéennes, prescrites par la FAO.

Tableau III.3. Teneurs en métaux (mg/l) de l'eau de mer du littoral Ouest des zones de Béni-Saf (S1) et d'Honaine (S2 et S3); (valeurs limites, moyenne \pm écart type) [66].

		Cd	Pb	Cu	Zn
S1	min et max	0.071-0.86	0.49-0.65	0.025-0.58	0-4,25
	moyennes \pm écart-type	0.33 \pm 0.3	0.54 \pm 0.01	0.21 \pm 0.02	1.42 \pm 0.16
S2	min et max	0.022-0.25	0.016-0.69	0.058-0.083	0-0.35
	moyennes \pm écart-type	0.098 \pm 0.01	0.24 \pm 0.02	0.066 \pm 0.01	0.12 \pm 0.01
S3	min et max	0.056-0.11	0.35-0.70	0.079-0.088	0-7.67
	moyennes \pm écart-type	0.074 \pm 0.001	0.47 \pm 0.01	0.082 \pm 0.01	2.56 \pm 0.30
Norme FAO [69,70]		0.01*10 ⁻³	0.03*10 ⁻³	0.001	2.5*10 ⁻³
Norme Algérienne [71]		3	0.5	0.5	0.5

III.2.2. Synthèse des résultats des concentrations de dosages des métaux lourds ; Cd, Cu, Zn, Pb chez les algues

La figure III.1 montre les résultats des analyses des éléments métalliques (Cd, Pb, Cu, et le Zn) pour l'algue: **Ulva lactuca** obtenus à partir d'un grand nombre d'échantillon analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) sur une durée d'un an (2011-2012).

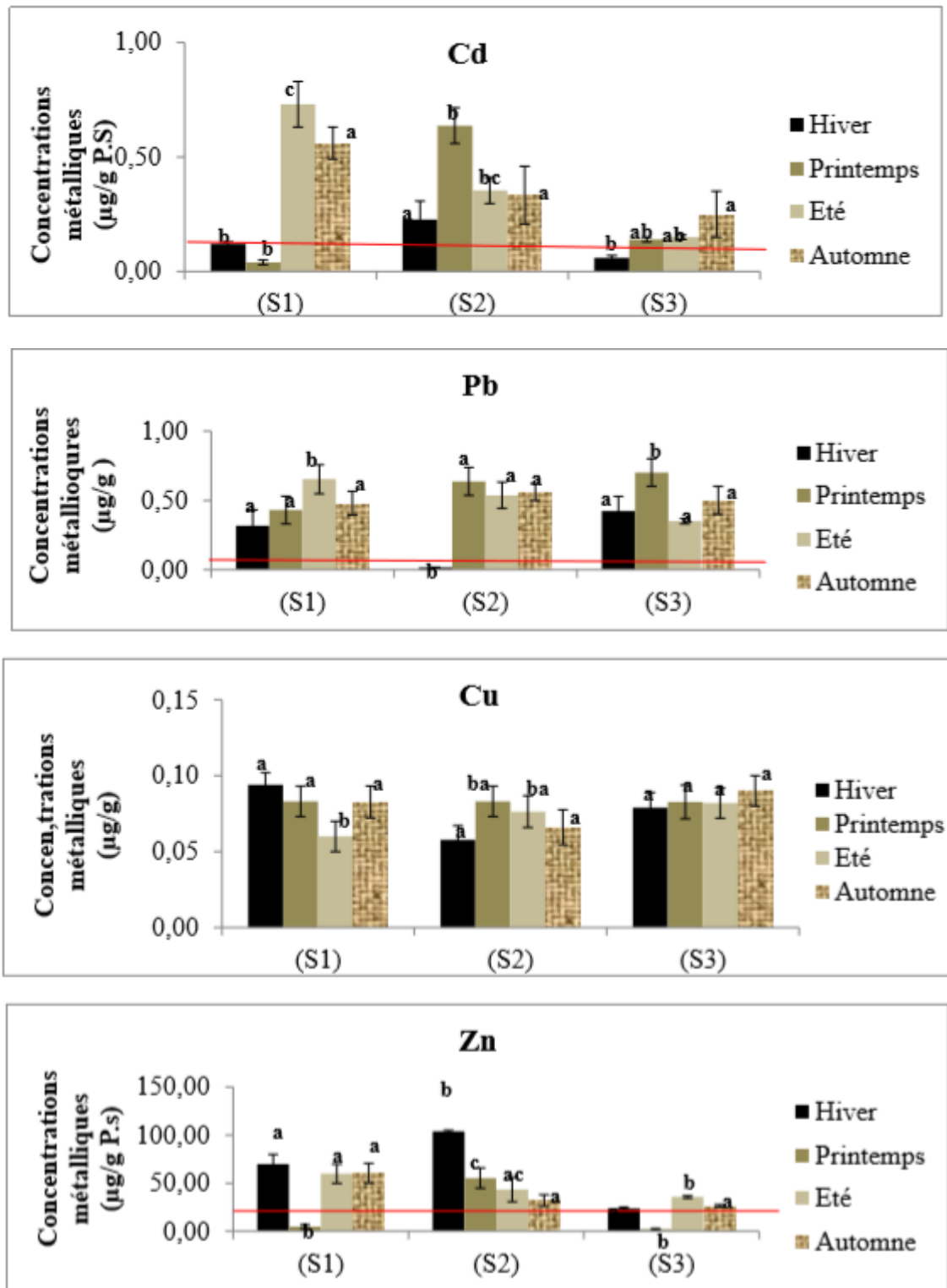


Figure III.1: Variations saisonnières des teneurs métalliques (Cd, Pb, Cu, et Zn) en mg/kg (M.S) chez la laitue de mer « *Ulva lactuca* » prélevée au niveau des deux zones côtières de Béni-Saf et d’Honaine (littoral Ouest Algérien) [66].

La ligne horizontale dans la figure III.1 indique la valeur moyenne de références pour l'algue citées ci-dessus et pour chaque élément d'après la (FAO) et de (NOCE) : norme officielles des communautés Européennes.

III.2.3. Synthèse des variations saisonnières des métaux lourds chez *Ulva lactuca*

Les teneurs en métaux lourds chez l'ulve sont calculés pour les trois stations, et présentées dans le tableau III.4.

Selon le tableau, la concentration de cadmium et de cuivre est plus élevée dans le site (S2) par rapport au site (S1, S3).

Par contre le site (S1) est plus contaminé par le plomb et le zinc, et légèrement dans le port d'Honaine (S3). Ces concentrations sont plus supérieures aux normes des zones côtières méditerranéennes, prescrites par la FAO.

Tableau III.4. Teneurs en métaux (mg/kg de poids sec) de l'ulve (*Ulva lactuca*), récoltés sur le littoral Ouest des zones de Béni-Saf (S1) et d'Honaine (S2 et S3); (valeurs limites, moyenne \pm écart type) [66].

		Cd	Pb	Zn	Cu
S1	valeurs limites, moyenne \pm écart type).	0.12-0.73	0.62-0.91	5-60.64	0.02-0.92
		0.36 \pm 0.31	0.62 \pm 0.26	27.81 \pm 28	0.54 \pm 0.67
S2	valeurs limites, moyenne \pm écart type).	0.24-0.66	0.02-0.71	35.12-104	4.3-5.6
		0.39 \pm 0.18	0.41 \pm 0.29	29.52 \pm 30	4.85 \pm 0.98
S3	valeurs limites, moyenne \pm écart type).	0.14-0.25	0.03-0.81	2-36	1.4-3.4
		0.15 \pm 0.08	0.36 \pm 0.34	12.99 \pm 13	2.33 \pm 1.36
Norme FAO [69]		0.2	8.3	24.8	6.9

III.3. ETUDE DE LA POLLUTION MARINE PAR LES HYDROCARBURES ET CARACTERISATION DE LEURS EFFETS SUR LA PALOURDE RUDITAPES

III.3.1. Contamination de la lagune de Tunis par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Afin d'avoir une idée sur les concentrations des HAPs dans l'eau de mer de la lagune de Tunis, une analyse de l'eau de mer, prélevée dans les six sites d'étude (S1, S2, S3, S4, S5 et S6) en automne, a été réalisée. Les résultats ont montré que les concentrations des HAPs

totaux sont plus élevées dans les sites de la lagune de Tunis par rapport au site de référence. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées au niveau du site S3 alors que les concentrations les plus faibles ont été enregistrées au niveau du site S6.

Tableau III.5. Concentrations des HAPs ($\mu\text{g/L}$) dans l'eau de mer prélevée dans la lagune de Tunis en automne 2008 [67].

Composé	Témoin	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Naphtalène	3.4	8.1	9.3	5.2	6.2	7.6	6.3
1-Méthylnaphtalène	<1.d	0.5	<1.d	<1.d	0.4	<1.d	<1.d
1-Ethylnaphtalène	<1.d	0.2	<1.d	<1.d	0.3	<1.d	<1.d
Acénaphtylène	<1.d	0.7	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Acénaphène	<1.d	2.3	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Fluorène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Phénanthrène	<1.d	2.6	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	0.7
Anthracène	<1.d	0.4	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
1-Méthylphénanthrène	<1.d	0.7	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
2-Méthylphénanthrène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
3,6-	<1.d	1.0	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Diméthylphénanthrène	<1.d	1.1	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Fluoranthène	<1.d	1.6	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Pyrène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	0.2	<1.d	<1.d
1-Méthylpyrène	<1.d	1.1	<1.d	<1.d	<1.d	0.5	<1.d
Benzo[a]anthracène	0.3	0.4	<1.d	<1.d	0.8	<1.d	<1.d
Chrysène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Benzo[b]fluoranthène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Benzo[k]fluoranthène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
Benzo[e]pyrène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	2.3	6.1	9.8
Benzo[a]pyrène	<1.d	59.7	11.5	166.9	49.7	1.1	<1.d
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	58.3	<1.d
Dibenzo[a,h]anthracène	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
ΣHAPs	3.7	80	20.8	172.1	59.9	73.6	16.8

III.3.2. Contamination métallique dans la lagune de Tunis

III.3.2.1. Distribution des métaux traces dans les sédiments

La variation spatio-temporelle de la distribution des concentrations des métaux traces dans les sédiments superficiels prélevés dans les sites de la lagune de Tunis et dans le site de référence est illustrée dans le tableau III.6

Tableau III.6. Distribution des métaux traces dans les sédiments de surface ($\mu\text{g/g}$ poids sec) collectés saisonnièrement dans la lagune de Tunis (septembre 2008- août 2009) [67].

Saison	Site	Ag	As	Cd	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Cu
Autom- ne	Témoin	<1.d	1.9±0.3	<1. d	(2.8±0.2).10 ⁻²	31±6	2.0±0.2	3.6±0.8	8±1	45±7	2.2±0.5
	S1	<1.d	12.5±0.3	0.40±0.18	(4.7±0.2).10 ⁻²	194±5	16±4	25±2	60±1	104±9	7.9±0.2
	S2	<1.d	16.0±0.4	0.24±0.03	(4.5;8±0.9).10 ⁻²	202±6	20±3	44±7.6.5	60±1	100±20	16.0±0.3
	S3	<1.d	9.5±0.5	0.35±0.18	(12.5±0.2).10 ⁻²	175±5	15±5	53±17	44±2	143±17	10.6±0.5
	S4	<1.d	11.3±0.7	0.78±0.17	(18.5±0.8).10 ⁻²	163±4	14±4	239±22	45±2	431±60	11±1
	S5	<1.d	8.1±0.7	0.22±0.03	(6.6±0.3).10 ⁻²	176±5	14±5	23±3	46±	95±24	6.5±0.4
Hiver	S6	<1.d	9.0±0.7	0.19±0.08	(7.4±0.2).10 ⁻²	175±5	14±4	25±4	49.1±0.2	78±17	7±1
	S1	<1.d	12.6±1	0.20±0.08	(5.6±0.1).10 ⁻²	200±6	16±3	25±3	60±1	107±17	7.1±0.4
	S2	<1.d	11.2±0.8	0.16±0.01	(26.6±1.1).10 ⁻²	169±6	14±4	42±8	39±1	86±20	12±2
	S3	<1.d	11.59±0.05	0.48±0.08	(14.1±0.9).10 ⁻²	182±4	16±4	34±5	50±2	128±4	10.8±0.6
	S4	<1.d	11.8±0.5	0.80±0.14	(20.6±0.5).10 ⁻²	189±2	18±4	175±28	59.5±0.3	341±5	19±1
	S5	<1.d	8.6±0.3	0.26±0.10	(6.2±0.2).10 ⁻²	186±4	15±4	19±2	48.5±0.8	81±13	6.5±0.1
Printe- mrs	S6	<1.d	8.7±0.4	0.19±0.03	(7.8±0.2).10 ⁻²	178±5	14±3	19±1	49±1	85±13	5.8±0.4
	S1	<1.d	12.4±0.7	0.9±0.05	(4.6±0.2).10 ⁻²	192±4	16±3	27±3	59±1	123±16	8.4±0.5
	S2	<1.d	14.4±0.2	0.19±0.05	(33.6±0.7).10 ⁻²	197±9	19±4	44±2	53±1	108±15	13±1
	S3	<1.d	14.5±0.9	0.16±0.06	(29.7±0.6).10 ⁻²	187±6	18±3	45±2	53±2	114±12	13±1
	S4	<1.d	11±1	0.90±0.06	(16.3±0.8).10 ⁻²	194±12	17±4	170±14	55±2	368±19	16±1
	S5	<1.d	12.3±0.6	0.23±0.08	(9.1±0.4).10 ⁻²	187±6	18±2	23±2	58±1	102±14	8.4±0.5
Eté	S6	<1.d	13.9±0.5	0.33±0.03	(10.6±0.6).10 ⁻²	219±4	20±4	99±13	59±1	106±2	9.67±0.04
	S1	<1.d	11.6±0.9	0.08±0.01	(0.7±0.6).10 ⁻²	188±7	16±3	27±3	59.9±0.3	118±12	7.9±0.4
	S2	<1.d	13±1	0.4±0.03	(22.4±0.1).10 ⁻²	191±8	18±3	44±8	56±1	107±12	12±1
	S3	<1.d	10.6±0.6	0.39±0.02	(26.0±2.9).10 ⁻²	180±8	18±2	55±11	51±2	170±25	12.6±0.8
	S4	<1.d	12.4±0.4	0.96±0.16	(20.0±0.7).10 ⁻²	193±7	19±4	173±17	60±1	432±35	18.0±1.5
	S5	<1.d	13.7±0.9	0.40±0.07	(19.2±0.2).10 ⁻²	210±3	20±3	33±4	58±1	131±14	13.7±0.3
S6	<1.d	8.2±0.8	0.18±0.08	(11.0±0.3).10 ⁻²	179±7	14±4	19±2	49±2	71±17	6.1±0.2	

Le seul métal qui n'a pas pu être détecté dans tous les échantillons était l'Ag qui est inférieurs à la limite de détection. Les sédiments de tous les sites sont plus contaminés par des concentrations des métaux par apports au site de référence. L'analyse des autres métaux indique que le site S4 est le plus contaminé par Cd, Pb, Zn, Cu et V. Le site S1 présente de fortes teneurs en Mn. Alors que le site S2 présente des concentrations les plus élevées en As et en Hg. L'analyse de Hg montre que les sites (S2, S3 et S4) les plus proches de la centrale électrique de Radés, sont significativement plus contaminés par ce métal alors que les autres sites plus distant de cette centrale tels que S1, S5 et S6 présentent les plus faibles teneurs en Hg.

III.3.3. Synthèse de l'accumulation des métaux traces dans les tissus de *Ruditapes decussatus*

La palourde *Ruditapes decussatus* est un mollusque filtreur représentant une ressource économique et écologique importante dans les écosystèmes côtiers lagunaires [67].

Les concentrations des métaux lourds dans le tissu mollusque de *Ruditapes decussatus* collectée dans les trois sites de la lagune de Tunis (Z1, Z2 et Z3) et les témoins sont présentées dans le tableau III.7.

L'accumulations des métaux Zn, d'As, de Mn, de Ni et de Cu dans le tissus de mollusque palourde est plus supérieures à l'accumulation de Pb, V, Ag, Cd et Hg car les élément métalliques Zn, Mn, Ni et Cu sont indispensables pour les activités métaboliques de l'organisme. Ces palourdes présentent des concentrations plus élevées en métaux comparée au témoin sauf le Ag qui n'a pas était détecté dans les palourdes témoin durant les quatre saisons et dans les palourdes de la lagune de Tunis collectées en hiver.

Tableau III.7. Accumulation des métaux traces ($\mu\text{g/g}$ poids sec) dans les tissus de *Ruditapes decussatus* collectée saisonnièrement dans la lagune de Tunis et les témoins [67].

Saison	Site	Ag	As	Cd	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Cu		
Automne	Témoin	<1.d.	12.9 \pm 0.3	0.16 \pm 0.01	(2.9 \pm 0.1).10 ⁻²	2.87 \pm 0.01	46 \pm 0.1	<1.d.	0.38 \pm 0.04	83 \pm 2	5.92 \pm 0.03		
		Z1	0.45 \pm 0.08	22.0 \pm 0.5	0.23 \pm 0.05	(7.4 \pm 0.3).10 ⁻²	10.9 \pm 1.6	7 \pm 2	2.1 \pm 0.5	1.2 \pm 0.3	93 \pm 4	7.9 \pm 0.4	
		Z2	0.34 \pm 0.02	18.7 \pm 0.3	0.25 \pm 0.05	(5.8 \pm 0.1).10 ⁻²	12.1 \pm 0.6	7 \pm 1	1.4 \pm 0.2	1.3 \pm 0.1	94 \pm 7	6.6 \pm 0.1	
	Z3	0.35 \pm 0.02	15.1 \pm 0.6	0.21 \pm 0.03	(4.1 \pm 0.1).10 ⁻²	13.0 \pm 0.7	7 \pm 1	1.2 \pm 0.1	1.4 \pm 0.1	90 \pm 3	5.8 \pm 0.1		
		Hiver	Témoin	<1.d.	18.2 \pm 0.7	0.21 \pm 0.02	(2.5 \pm 0.1).10 ⁻²	3.29 \pm 0.02	74 \pm 0.3	<1.d.	0.45 \pm 0.05	95 \pm 1	7.2 \pm 0.1
			Z1	<1.d.	21 \pm 1	0.31 \pm 0.03	(14.1 \pm 0.4).10 ⁻²	11.7 \pm 1.3	15 \pm 3	8.2 \pm 1.5	1.7 \pm 0.2	127 \pm 8	8.7 \pm 0.4
Printemps	Z2	<1.d.	26 \pm 1	0.31 \pm 0.08	(12.1 \pm 0.3).10 ⁻²	12.2 \pm 1.6	19 \pm 2	6.0 \pm 1.7	2.0 \pm 0.2	137 \pm 7	14 \pm 3		
		Z3	<1.d.	38.3 \pm 0.6	0.36 \pm 0.01	(12.5 \pm 0.2).10 ⁻²	11.9 \pm 1.3	11 \pm 3	4.0 \pm 0.5	1.8 \pm 0.2	114 \pm 1	9.8 \pm 0.5	
		Témoin	<1.d.	8.5 \pm 0.5	<1.d.	(4.1 \pm 0.1).10 ⁻²	7.9 \pm 0.5	2.0 \pm 0.2	1.0 \pm 1	0.41 \pm 0.09	84 \pm 2	5.4 \pm 0.1	
	Z1	0.34 \pm 0.12	21.2 \pm 0.7	0.24 \pm 0.07	(14.6 \pm 0.2).10 ⁻²	8.5 \pm 0.6	6.7 \pm 0.3	3.7 \pm 0.7	1.20 \pm 0.04	102 \pm 7	6.8 \pm 0.9		
		Z2	0.41 \pm 0.09	21.5 \pm 0.6	0.19 \pm 0.07	(15.0 \pm 0.1).10 ⁻²	8.6 \pm 0.7	7 \pm 1	2.9 \pm 0.4	1.1 \pm 0.1	107 \pm 7	7.4 \pm 0.6	
		Z3	<1.d.	17 \pm 2	0.19 \pm 0.06	(13.9 \pm 0.3).10 ⁻²	7.7 \pm 1.4	6 \pm 1	4 \pm 1	0.9 \pm 0.3	104 \pm 6	6 \pm 1	
Été	Témoin	<1.d.	10.4 \pm 0.6	0.11 \pm 0.01	(5.69 \pm 0.02).10 ⁻²	5.6 \pm 0.1	3.0 \pm 0.2	0.7 \pm 0.1	0.40 \pm 0.02	88 \pm 7	6.1 \pm 0.2		
	Z1	0.44 \pm 0.12	15.3 \pm 0.7	0.16 \pm 0.06	(4.44 \pm 0.03).10 ⁻²	15 \pm 3	7 \pm 2	2.2 \pm 0.4	1.3 \pm 0.4	109 \pm 5	10 \pm 1		
	Z2	0.59 \pm 0.08	15.9 \pm 0.1	0.16 \pm 0.07	(3.8 \pm 0.2).10 ⁻²	12.6 \pm 1.3	10 \pm 3	2.9 \pm 0.	1.2 \pm 0.1	108 \pm 9	10.9 \pm 0.7		
Z3	0.6 \pm 0.08	14.6 \pm 0.1	0.16 \pm 0.03	(4.8 \pm 0.3).10 ⁻²	14.9 \pm 0.7	8 \pm 1	2.2 \pm 0.2	1.4 \pm 0.2	110 \pm 9	9.3 \pm 0.1			

∨ 1.d: inférieur à la limite de détection.

III.3.4. Contamination des sédiments par les métaux traces

Les teneurs des métaux traces dans les sédiments superficiels de la lagune de Tunis sont plus élevées. Les sédiments des sites S1, S2 et S4 sont les sites les plus contaminés par les métaux traces. Pour le Pb, les sources principales de contamination sont les eaux usées, les activités industrielles et le pétrole brut [72].

Les sédiments avec des concentrations de Pb supérieurs à 6 ppm peuvent être considérés comme contaminés [73], ainsi les sédiments de la lagune de Tunis sont fortement contaminés par le Pb. Le V est un métal lié au pétrole car il existe principalement sous une forme organométallique dans le pétrole brut et peut être utilisé ainsi comme un marqueur d'une contamination par les hydrocarbures.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

De nos jours, l'environnement marin est soumis à la pression de nombreuses substances toxiques, parmi lesquelles il y a les hydrocarbures et les métaux traces. De nombreux efforts sont actuellement entrepris pour promouvoir les sciences et les technologies dans le domaine de l'environnement afin d'améliorer la gestion des ressources, la protection et la réhabilitation de l'environnement. Il est donc nécessaire de disposer d'outils d'évaluation et de validation pour détecter les sites pollués et évaluer les risques encourus. C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail dont les recherches avaient pour premier objectif d'évaluer l'état de santé de la lagune de Tunis et dans le cote de Jijel ainsi celle de littoral ouest d'Algérie. à travers l'étude des diverses réponses transcriptionnelles, biochimiques et histopathologies chez les algues (***Ulva lactuca***, ***C. officinallis***) qui ont un grand intérêt écologique du fait qu'elles occupent le premier maillons de chaîne alimentaires aquatiques, ce qui rend l'analyse de leur tissus un indicateur fiable pour évaluer le niveau de contamination des écosystèmes marins, et chez la palourde commune *Ruditapes decussatus* et la détermination des concentrations des HAPs et des métaux traces dans les sédiments .

Les résultats obtenus par l'étude de la côte ouest de Jijel fondés sur l'utilisation de bios indicateurs biologiques (les algues) permettant une évaluation de l'état de contamination des eaux de mer par les métaux (Pb et Zn).

Grâce aux résultats nous pouvons déduire que la station 02 présente les teneurs le plus élevés en Zn pour les deux espèces, la station 01 présente les teneurs les plus élevés en Pb pour l'espèce ***Ulva***, tandis que la station 02 présente les teneurs les plus élevées en Pb pour le ***corallina***.

La présence des métaux lourds dans le tissus des algues est positivement corrélés avec les teneurs initiales de chaque métal dans l'eau de mer, les résultats montrent qu'à l'exception de Zn, l'espèce ***C. officinallis*** accumule plus de métaux que l'espèce ***Ulva lactuca***. Cette faible différence entre les espèces peut être éventuellement en relation avec la bioécologie de chaque espèce (Age, cycle de vie,...) et en particulier attribué à l'affinité et la capacité de chaque espèce à accumuler les métaux dans leurs tissus.

Pour la littorale ouest d'Algérie Le suivi des paramètres physico-chimiques durant la période allant de l'année 2011 à décembre 2012 nous a permis de mettre en évidence le rôle déterminant que peut jouer l'augmentation des températures dans l'accumulation et la bioaccumulation métallique et son influence directe sur le cycle biologique des espèces

d'algues « *Ulva lactuca*, Les concentrations métalliques dans l'eau de mer ont montré des variations significatives selon les stations et les saisons de prélèvements, donnant lieu à l'apparition d'une pollution en Cd dans la station de Béni-Saf (S1) en automne, en Pb dans la station d'Honaine (S2) et dans la station d'Honaine (S3) en hiver et en printemps, en Cu dans les trois stations (S1,S2,S3), et en Zn dans la station (S1) de Béni-Saf en hiver, dans la station d'Honaine (S2) en été, et dans la station (S3) en automne. Les résultats des teneurs en métaux lourds dans l'eau de mer des deux zones côtières de Béni-Saf (S1) et d'Honaine (S2, S3) (Plage-Port) montrent une contamination dans les deux zones au cours des saisons.

L'étude de la pollution marine par les hydrocarbures dans la lagune de Tunisie a montré une contamination des sédiments des différents sites de la lagune par les HAPs et les métaux traces pendant les quatre saisons d'échantillonnage, ainsi que la biodisponibilité de ces contaminants pour la palourde *R. decussatus*. Les variations spatio-temporelles des concentrations des HAPs et des métaux dans les sédiments, observés dans cette étude, sont associées principalement aux charges des apports anthropiques. Cependant, les fluctuations spatio-temporelles des contaminants mesurés dans les tissus des palourdes sont plutôt associées aux changements des paramètres physico-chimiques du milieu (température et salinité) et aux processus physiologiques de l'animal, essentiellement la reproduction.

Références bibliographiques

- [1] Louiz I., Kinani S., Gouze M.E., Ben-Attia M., Menif D., Bouchonnet S., Porcher J.M., Ben-Hassine O.k., AitAissa S. Monitoring of dioxin-like, estrogenic anti-androgenic activities in sediments of Bizerta lagoon (Tunisia) by means of in vitro cell-based bioassays: contribution of low concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment* 402: 318-329,2008.
- [2] Khedir-Ghenim Z., Zrafi-Nouira I., Bahri R., Belayouni H., Hammami M., Rouabhia M., Saidane-Mosbahi D. Identification and distribution of petroleum hydrocarbons in sediments, seawater and *Ruditapes decussatus* collected from a Mediterranean Sea site. *International Journal of Water* 5: 35-50,2009.
- [3] Zrafi I., Hizem L., Chalghmi H., Ghrabi A., Rouabhia M., Saidane-Mosbahi D. Aliphatic and Aromatic Biomarkers for Petroleum Hydrocarbon Investigation in Marine Sediment. *Journal of Petroleum Science Research* 2: 145-155,2013.
- [4] Goeury D, "La pollution marine", in woessner Raymond (dir.), Mers et océans, Paris: Atlande, Clefs concours 2014.
- [5] Guillaume Bernard, Vincent Gravez, 2013.
- [6] Mizi A, «traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de Bejaia et valorisation des déchets oléicoles», thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar, Annaba, 2006.
- [7] Gerard.M, «les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé», Sénateur France, 2001.
- [8] Rehmann L,Ivanova E,Ferguson J,Gunaratne H Q N,Seddon K Et Stefhens G, «supplementary information measuring the effect of ionic liquids on lactase activity using a simple, parallel method», eslectronic supplementary Materiels (ESI) for green chemistry, the Royel Society of Chemistry, 2012.
- [9] Nieober E et Richardson, «The remplacement of the non-descript term « heavy metal» by a biologically and chemically significant classification of metal ions», environmental pollution (serie B) p 13-26, departments of biology and chemistry, Laurentian University, Sudbury Ontario, P3E 2C6, Canada, 1980.
- [10] Casas, Stello, «Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu, et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen», Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin, p 314, France, 2005.
- [11] Hammi H, «la pollution des eaux par les m'taux lourds», les IIIème olympiades Tunisiennes de Chimie, 2010.

- [12] Gunnar F, Nodberg B, Nodberf A, Friberg W, «Anémie carence en fer et anémie ferriprive», Handbook on the toxicology of metals. 3^{ème} édition. P 1024, Academic press, Etat Unis d'Amérique, 25 juin 2007.
- [13] Bertrand J.C., Mille G, Devenir de la matière organique exogène. Un modèle: les hydrocarbures. In: Bianchi M, Marty D., Bertrand J.C., Caumette P., et Gauthier M.J. (eds), Microorganismes dans les écosystèmes océaniques, Chapitre 13. Masson, Paris. pp. 85-343 1989.
- [14] Losi .M, E.Amrhein, Jr. Frankenberger, WT., Environmental Biochemistry of chromiu. Reviews of environmental C. Contamination and Toxicology 136, P 91-121. (1994).
- [15] Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel les composés du chrome hexavalent avis de l'Anses Rapport d'expertise collective, édition scientifique. Octobre (2010).
- [16] Hughes, M.A. ,Eaver, M.T.L., The solvent extraction of anions from chromiumbearingliquors-binaryequilibria. Inter. Solv. Extr. Conference (ISEC). 2, 1147-1167. (1974).
- [17] BISSON M, «Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : manganèse se ses dérivés», NERIS, France, 25 avril 2007.
- [18] Keith L.H., Telliard W.A., Priority pollutants: I - A perspective view. Environmental Science & Technology 13: 416-423 1979.
- [19] Kim K.H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. Environment international 60: 71-80 2013.
- [20] Lacaze J.C., La pollution pétrolière en milieu marin. Masson, Paris. p. 118, 1980.
- [21] Randerath K., Randerath E., Zhou G.D., Supunpong N., He L.Y., McDonald T.J., Donnelly K.C, Genotoxicity of complex PAH mixtures recovered from contaminated lake sediments as assessed by three different methods. Environmental and Molecular Mutagenesis. 33: 303-312, 1999.
- [22] Bousquet J.C, Avis du conseil économique et social régional sur « Les risques de pollution par hydrocarbures en méditerranée ».Rapport préparé par la commission agriculture-MER-PECHE. pp. 12-13, 2003.
- [23] Pizon F.X., Evolution des risques de pollution par les hydrocarbures depuis les naufrages de l'Erika et de Prestige. Communication présentée à Hyères le 11 mars 2005 au 4ème forum Méditerranéen des risques pétroliers (<http://www.afcan.org/interventions1.html>) 2005.

- [24] UNEP/MAP, Illegal Oil Discharge in European Seas. Environment Alert Bulletin, 7. United Nations Environment Programme, Mediterranean Action Plan, Athens. http://www.grid.unep.ch/products/3_Reports/ew_oildischarge.en.pdf, 2006.
- [25] Ayral.C, «Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytiques sur charbon actif» Thèse de doctorat, l'institut National polytechniques de Toulouse, L'université de Toulouse, p8-11, France, 2009.
- [26] Marchand M., Kantin R., Contaminants chimiques en milieux aquatiques, 3ème partie : Présentation de quelques exemples caractéristiques. Océanis 23: 517-695,1997.
- [27] OMI/PNUE, Système Régional d'Information; Partie D, Guides Opérationnels et Documents Techniques, Fascicule 1: Guide pour la lutte contre la pollution marine accidentelle en Méditerranée, Guide du REMPEC (première version publié en juillet 1985), 2002.
- [28] Sauer T.C., Brown J.S., Boehm P.D., Aurand D.V., Michel J. et Hayes M.O.,Hydrocarbon source identification and weathering characterization of intertida and subtidal sediments along the Saudi Arabian coast after the Gulf War oil spill. Marine Pollution Bulletin. 27: 117-134, 1993.
- [29] Mcelroy A.E., Farrington J.W., Teal J.M., Varanasi U., Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment, Boca Raton: CRC Press. pp. 1-40, 1989.
- [30] Claude (G.), La méditerranée - géopolitique et relations internationales, Paris, Ed. Ellipses, 2007.
- [31] Laotbozzi (M.), Répression et prévention de la pollution des navires de commerce en méditerranée, Mémoire technique de fin d'études présenté pour l'obtention du diplôme d'études supérieures de la marine marchande, école nationale de la marine marchand de Marseille, p.8-13 2008-2009.
- [32] Méditerranée : 1/3 du transport maritime mondial de marchandises et 1/4 du transport de Pétrole, La Revue du plan d'action pour la Méditerranée (MEDONDES), n° 52, 2004.
- [33] site d'Internet de l'Université d'Eté d'Assomptionniste (UEA) : <http://www.univete-assomption.org/2010/spip.php?article8>,[consulté le 15 Juillet 2010].
- [34] Gachot (G.), Coopérer pour une gestion des risques en méditerranée, La Revue Maritime, n° 488, Avril, 2010.
- [35] Océan 98 et la méditerranée, La Revue du plan d'action pour la Méditerranée (MEDONDES), n° 37, p.2, 1998.
- [36] Le milieu marin et littoral méditerranéen - état et pressions, Rapport de l'agence européen pour l'environnement (AEE) sur, Copenhague, p11-17, 1999.

- [37] la poubellisation de la méditerranée - plus de 250 kilos d'ordures par personne par an, La Revue du plan d'action pour la Méditerranée (MEDONDES), n° 52, P.1, 2004.
- [38] La méditerranée - une goutte d'eau (vitale) dans les océans, La Revue du plan d'action pour la Méditerranée (MEDONDES), n° 52, P.8.2004.
- [39] GACHOT (G.), La pollution marine en méditerranée, La Revue Maritime, n° 483, Novembre, p.68, 2008.
- [40] Perrot (J-Y.), L'Ifremer et les sciences marines au cœur des enjeux méditerranéens, La Revue Maritime, n° 483, Novembre, 2008.
- [41] Marchand (M.), Les pollutions marines accidentelles au-delà du pétrole brut—les produits chimiques et autres déversements en mer, La Revue Annales des Mines, juillet 2003.
- [42] Le Couviour (K.), La responsabilité civile à l'épreuve des pollutions majeures résultant du transport maritime, Aix-en-Provence, presse universitaire d'Aix-Marseille, 2007.
- [43] Laubier (L.), Après l'Erika et l'Amoco Cadiz - la renaissance des écosystèmes, La Revue Pour La Science, n° 332, p. 41 Juin 2005.
- [44] Site d'internet de l'enviro2b-environnement et société <http://www.enviro2b.com/2007/01/29/les-cotes-bretonnes-encore-touchees/>, [consulté le 26 mars 2009].
- [45] site d'internet de notre planète : http://www.notreplanete.info/actualités/actu_2437_maree_noire_dispersants.php, [consulté le 17 juillet 2010].
- [46] Reynaud (C.), Les composantes du transport maritime en méditerranée, La Revue Économie et territoire, Med, p.475-476,2009.
- [47] La coopération, la préparation à la lutte et la lutte contre les déversements d'hydrocarbures en Méditerranée, Atelier de travail régional gouvernements- industries, Marseille-, ref. UNEP (DEPI)/MED WG 337/Inf.7, p.3, France entre 11 et 12 mai 2009.
- [48] Mutin (G.), Géopolitique du monde arabe, paris, Ed. Ellipses, 3ème édition,p.10, 2009.
- [49] La pollution par hydrocarbure dans la mer Méditerranée, Rapport de (Clean Up the Med 2007), p. 6, mai 2007.
- [50] Vallouis (P.), Les transports maritimes de marchandises en méditerranée perspectives 2025, Plan Bleu, Mai, 2010.
- [51] Laurent (E-N.), Castellanet (F.), La pollution marine par hydrocarbures et les dégazages sauvages en Méditerranée, Rapport du World Wide Fund for Nature [ci.après dénommée " WWF "], paris, p.4, 2003.
- [52] Sainlos (J-C.), Le Synthèse de l'évaluation de la situation quant à la mise en œuvre et l'application de l'Annexe I de la Convention MARPOL dans les pays suivants ainsi que des

- recommandations d'amélioration : Algérie, Égypte, Israël, Jordanie, Liban, Maroc, Syrie, Tunisie et Turquie (pays SAFEMED) et Albanie, Croatie et Monténégro (pays REMPEC), Rapport de REMPEC, Malte, 2008.
- [53] Clean UP the Med, campagne internationale de sensibilisation, surveillance et formation d'équipes spécialisées en matière de nettoyage du littoral des hydrocarbures ensablés connexes à la pollution marine de Legambiente et au Département de la Protection Civile, p. 6-7, Mai, 2007.
- [54] Lanier (L.), Proposition de loi relative à la pollution par les navires, Rapport du sénat, n° 163, p.3, 2000-2001.
- [55] Hanon M.C, Thomas – Bouil M, – rétention de métaux lourds. Un procédé écologique. L'eau, l'industrie, les Nuisances, n° 140, 1990.
- [56] Blanchard G, Mannaye M, Martin G, – Removal of heavy metals from by means of naturalzeolites. Water Res. Vol. 18, n°12, 1984.
- [57] De Boodt M,- Alumino-silicates anamorphosés comme sorbant de métaux lourds. Rijkuniversiteit Gent, aout 1989.
- [58] Sautel G,-Biofixation du cadmium par la bactérie pseudomonasputida. Centre de l'environnement industriel, Ecole des Mines d'Alès. Thèses de l'université de provance Aix – Marseille, 1991.
- [59] Becheikh N ; Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur ; thèse de doctorat ; université lorraine ; 2012.
- [60] Nakajima A, Sakaguchi T, – Sélective accumulation of heavy metals by microorganisms. Appl. Microbiol. Biotechnol, 24, p. 59-64, 1989.
- [61] François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, p. 535-56, 2009.
- [62] Helali S, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [63]. Herrmann J.M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 115-129, 1999.
- [64] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, Applied Catalysis B : Environmental 26, 193-206, 2000.

- [65] Baga M; Etude de la pollution maritime par les métaux lourds (Cd, Cr) dans la côte de Jijel; mémoire de fin d'étude ; Université Constantine 1 ; 2014.
- [66] ABi ayad L; Etude expérimentale et statistique du dépôt spatiotemporel de métaux dans le milieu marin. Cas de la cote de dessalage du littoral ouest d'Algérie ; thèse de doctorat ; Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen ; 2016.
- abiochimiques et moléculaires sur la palourde de *Ruditapes* sp ; thèse de doctorat ; Université de Bordeaux ; 2015.
- [68] Agustina T.E, Ang H.M, Vareek V.K, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* 6, 264-273, 2005.
- [69] Bouabdli, A, Saidi, N, M'rabet, S, Escarre, J, Leblanc, M, Heavy metals transport by the moulaya rivet (morocco), *revue science de l'eau, rev. Sci. Eau* 18/2, 199 – 213, 2005..
- [70] F.A.O - Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique Africain. Département de pêche, Doc. Technique CPCA. NO. 25. Rome, 1994, 129p. Rapp FAO. Pêches (471):7–45 et *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 28:134–59, 1994.
- [71] Jora, - *Journal Officiel de la République Algérienne*). Normes de valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur, Algérie, 2006.
- [72] Bjorseth A., Olufsen S, Long transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Bjorseth A. (ed), *Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Marcel Dekker, New York. pp. 507-524, 1983.
- [73] Literathy P, Considerations for the assessment of environmental consequences of the 1991 aGulf War. *Marine Pollution Bulletin* 27: 349-356, 1993.

Résumé

Ce travail apporte une évaluation de la pollution marine et la qualité du littoral Algérien dans deux côtes portuaires voisines, à savoir Honaine et Béni-Saf, la côte de Jijel ainsi que la lagune de Tunisie. Les paramètres physico chimique sont mesurés pendant les quatre saisons. Durant l'année 2008-2009 et l'année 2011-2012. Les analyses sont faites sur le mollusque ruditapes et les deux algues *Ulva lactuca* ainsi que le *corallina officinalis*. Les prélèvements d'eau ont été réalisés dans plusieurs sites par l'extraction des métaux et les HAPs, dans le but de déterminer la concentration de ces deux polluants dans les zones qui sont citées précédemment. Les résultats nous montrent que chaque région est contaminée par certains métaux. Les variations spatio-temporelles des concentrations des HAPs et des métaux, observés dans les résultats, sont associées principalement aux charges des apports anthropiques.

Mots clés : Pollution marine, cote de Jijel, Algérie, Tunisie, métaux, algue, *Ulva lactuca*, *Corallina officinalis*, mollusque, *Ruditapes*, HAPs.

Abstarct

This work provides an assessment of marine pollution and the quality of the Algerian coast in two neighboring port coasts, namely Honaine and Béni-Saf, the coast of Jijel as well as the lagoon of Tunisia. The physico-chemical parameters are measured during the four seasons. During the year 2008-2009 and the year 2011-2012. The analyzes are carried out on the ruditapes mollusc and the two algae *Ulva lactuca* as well as the *corallina officinalis*. Water samples were taken at several sites by extracting metals and PAHs, in order to determine the concentration of these two pollutants in the areas mentioned above. The results show us that each region is contaminated with certain metals. The spatio-temporal variations in the concentrations of PAHs and metals, observed in the results, are mainly associated with the loads of anthropogenic inputs.

Keywords: Marine pollution, coast of Jijel, Algeria, Tunisia, metals, algae, *Ulva lactuca*, *Corallina officinalis*, mollusk, *Ruditapes*, PAHs.