

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

# PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EVALUATION DES TENEURS  
DES HYDROCARBURES DANS  
L'EAU DU PORT D'ALGER

Proposé par :  
Mme. KITOUS

Etudié par :  
Melle. BOUDRIES

Dirigé par  
Mme. KITOUS

PROMOTION  
SEPTEMBRE 1993

E.N.P. 10, Avenue Hacem Badi El-Harrach - ALGER

## R E M E R C I E M E N T

Il m'est agreable avant tout d'exprimer mes vifs remerciements a tous ceux qui par leur aide et leur encouragement ont contribue a la realisation de ce memoire.

Que soient particulierement remercies :

- Mme KITOUS pour m'avoir guidee dans mon entreprise sur un sujet concernant l'un des problemes actuels les plus graves, les plus delicats a traiter qui se pose a la mer.

- Mr CHITOUR pour ses conseils judicieux et pour le temps precieux qu'il m'a consacre.

Je tiens a remercier egalement :

- Mr BOUZOUIDJA Badr Eddine, directeur de la capitainerie.

- Mr BERKANE Tofil, chef de departement aide a la navigation.

pour avoir mis a ma disposition tous les moyens necessaires pour effectuer les prelevements.

Mes remerciements vont aussi a :

- Mr GUERMOUCHE enseignant a la faculte d'alger

- Mr AINOUCHE du centre de controle de la qualite

- Le personnel du laboratoire de l'EPEAL

pour m'avoir autorise et aide a effectuer les analyses chimiques et physiques.

Ainsi que :

- Melle SEBOUSSI du LEM, Mme ZAQUI de l'ANPE et surtout Mr ZAUCHE pour tout l'interet qu'ils m'ont accorde en mettant a ma disposition leurs precieuses documentations ainsi que pour leurs conseils judicieux.

Et sans oublier de remercier Mr H.lounissi et Mr H SAIDI pour leur aide.

D E D I C A C E S

Je dedie ce memoire en temoignage de ma reconnaissance

- à mon cher pere
- à ma charmante mere
- à mes freres et soeurs
- a mes ami (es)

et à tous ceux qui protegent la vie sur notre planete.

NADIA.

## S O M M A I R E

### INTRODUCTION

### PREMIERE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I Pollution marine

#### II Pollution marine par les hydrocarbures

##### II.1 Notions générales sur les hydrocarbures

##### II.1.1 Classification

##### II.1.2 Propriétés physico-chimiques

##### II.2 Origine des hydrocarbures

##### II.2.1 Pétroles bruts

##### II.2.2 Produits raffinés

##### II.3 Sources de pollution marine par les hydrocarbures

##### II.4 Comportement et devenir des hydrocarbures en milieu marin

##### II.5 Impact de la pollution par les hydrocarbures

#### III Prétraitements

##### III.1 Échantillonnage

##### III.2 Extraction

##### III.3 Concentration

##### III.4 Purification

#### IV Méthodes analytiques

##### IV.1 Spectrométrie IR

##### IV.2 Spectrofluorimétrie U.V

##### IV.3 Chromatographie en phase gazeuse

##### IV.4 Couplage chromatographique / spectrométrie de masse

##### IV.5 Couplage chromatographique / spectrométrie IR

##### IV.6 Chromatographie liquide à haute performance

## DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

### I La pollution par les hydrocarbures dans le port d 'alger

- I.1 Presentation du port d 'alger
- I.2 Presentation de l 'environnement existant

### II Echantillonnage

### III Mesures des parametres physico-chimiques

### IV Dosage des hydrocarbures totaux par spectrometrie IR

- IV.1 extraction
- IV.2 Sechage
- IV.3 Concentration
- IV.4 Purification
- IV.5 Analyse par spectrometrie IR
- IV.6 Etallonnage
- IV.7 Resultats experimentaux

### V Dosage des hydrocarbures aromatiques par spectrofluorimetrie U.V

- V.1 Concentration
- V.2 Fractionnement
- V.3 Analyse par spectrofluorimetrie UV

### VI Analyse qualitative par CPG

- VI.1 Principe
- VI.2 Appareillage
- VI.3 Conditions operatoires generales

TROISIEME PARTIE : LUTTE CONTRE LA POLLUTION PAR LES  
HYDROCARBURES

I Moyens de lutte contre la pollution par les hydrocarbures

I.1 Traitement des rejets charges en hydrocarbures

I.1.1 rejets d 'origine tellurique

I.1.2 rejets d 'hydrocarbures a partir de navires

I.2 Plan de lutte contre la pollution accidentelle par les  
hydrocarbures

Conclusion

Bibliographie

Annexes

L 'homme utilise sans vergogne les regions cotieres pour se divertir, se nourrir et repandre ses dechets. Cette zone critique est le theatre d 'un conflit permanent d 'interets, d'une concurrence entre l 'homme et la vie marine dans laquelle le premier jouit d 'une funeste superiorite.

J.Y

COUSTEAU

## INTRODUCTION

La pollution des mers par les hydrocarbures est un problème qui remonte au début de ce siècle. Son importance s'est accrue de façon spectaculaire parallèlement à l'accroissement de l'utilisation de cette source d'énergie.

Les milieux portuaires, milieux semi-fermes constituent un foyer important de cette pollution; en effet c'est à leur niveau que convergent les rejets d'eaux usées urbaines et industrielles.

Par souci d'avoir une idée sur le degré de pollution par les hydrocarbures des eaux du port d'Alger, nous nous sommes intéressés dans notre travail à analyser certains échantillons prélevés en surface et en profondeur.

Dans un premier temps nous allons mesurer certains paramètres physico-chimiques qui nous permettront de caractériser le milieu étudié, ensuite nous effectuerons une analyse par spectrométrie infra-rouge et spectrofluorimétrie UV, ainsi qu'une analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse.

Le but est de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations d'hydrocarbures au cours du temps et suivant la profondeur.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

P R E M I E R E

P A R T I E

S Y N T H E S E      B I B L I O G R A P H I Q U E

## I. Pollution marine

Les institutions specialisees des nations unies definissent la pollution marine comme etant :

" L 'introduction par l 'homme dans le milieu marin, directement ou indirectement, de substances ou d 'energie pouvant entrainer des effets deleteres tels que dommages aux ressources biologiques, dangers pour la sante humaine, entraves aux ressources maritimes y compris la peche, deterioration de la qualite d 'eau de mer du point de vue de son utilisation et reduction des possibilites offertes dans le domaine des loisirs"

Malgres que dans certains cas l 'alteration est due a une origine naturelle, cette definition attribue aux activites de l 'homme l 'entiere responsabilite de la pollution marine.

En effet, les oceans et les mers sont devenus le lieu d 'accumulation sinon le depotoir de l 'ensemble des dechets produits par la civilisation technologique.

Le developpement du trafic maritime, de l 'agriculture, de l 'industrie et la concentration urbaine ont conduit a divers activites generatrices d 'un grand nombre d 'agents polluants. Les consequences de leur introduction dans le milieu marin sont souvent tres difficiles a evaluer en raison de la complexite de ces polluants, des modifications physico-chimiques et biologiques qu 'ils peuvent subir par rapport a leur etat d 'origine et de la synergie qui se developpe entre divers types de contaminants.

Dans ce contexte, les polluants chimiques inorganiques (metaux lourds) et les polluants organiques (hydrocarbures, phenol ...) jouent un role privilegie (communications du symposium international 1991).

Neanmoins, souvent, ces consequences peuvent se traduire par des atteintes graves a la sante publique, soit entrainer des pertes economiques chez les populations cotieres qui vivent des produits de la mer et du tourisme, soit causer des dommages conduisant a long terme a des changements profonds dans les equilibres chimiques et biologiques ainsi que des degenerescences des peuplements marins (CHEBLI).

La plupart des auteurs s 'accordent a adopter une classification de la pollution marine qui tient compte de l 'appartenance chimique des polluants.

Cinq types de pollution seront retenus et examines dans ce qui suit :

### **1. Pollution Organique, bacterienne et virale**

Cette pollution est provoquee par le deversement des eaux residuaires urbaines et par certains effluents d 'industrie agro-alimentaire.

#### **a) pollution organique**

Les apports massifs de matiere organique entrainent d 'importantes variations ecologiques. Les modifications de ces matieres

provoquent une diminution du PH et du taux d 'oxygene dissous, une augmentation de la turbidite avec une concentration notable en acide carbonique et l 'apparition de certains composes plus ou moins toxiques issus de la degradation (CHEBLI).

Les consequences biologiques de ce phenomene d 'eutrophisation se traduisent par une explosion masiive de micro-algues au detriment du peuplement varie original. Cette pollution peut s 'averer catastrophique dans les zones fermees ou semi-fermees ou l 'eau n 'est pas renouvellee (GIPM 1973).

## **b Pollution bacterienne et virale**

Cette pollution est due aux micro-organismes susceptibles de declencher des maladies chez l 'homme : bacteries, virus, champignons, protozoaires, oeufs de parasites

La quasi totalite des germes parvenant a la mer est d 'origine humaine.

L 'homme peut etre contamine soit par contact direct, soit par consommation de fruits de mer infectes.

Parmi les maladies ayant un rapport direct avec la baignade, on peut citer : les affections oculaires, les affections rhino-pharyngees et les affections cutaneo-muqueuses (GIPM 1973).

## **2. Pollution chimique**

Elle est due a des agents chimiques tels que les metaux lourds, les pesticides, les detergents qui sont surtout rejetes a travers les effluents industriels.

Les proprietes toxiques de ces agents font que ce type de pollution est l 'un des plus dangereux.

### **a - Les metaux lourds :**

Il aura fallu les accidents survenus au japon a Minamata en 1954 avec des composes organomercuriels pour que l 'on prenne mieux conscience du probleme que posent les rejets de metaux lourds pour la sante publique par leur accumulation dans les organismes aquatiques et par leur persistance dans le milieu marin. Dans cette categorie, le mercure, le plomb, le cadmium et le titane sont consideres comme les polluants les plus redoutables.

#### **\* le mercure**

Dans le milieu marin, le mercure, sous quelque forme que ce soit, peut etre transforme par voie chimique ou biologique en methyl-mercure directement assimilables par les organismes. Le methyl-mercure, compose toxique violent, se combine aux proteines et aux enzymes en detruisant les tissus cellulaires causant ainsi une paralysie des troubles sensoriels et finalement la mort (CHEBLI).

La chair du poisson dont les familles de pecheurs de Minamata se nourrissaient contenait 10 a 20 mg/kg de methyl-mercure (GIPM1973) A noter que la dose de mercure admise dans les aliments notamment dans les poissons est de 0.7 mg/kg. Celle de l 'eau de mer ne doit pas depasser  $3 \cdot 10^{-5}$  mg/l (CHEBLI).

Il est a signaler que le port d 'alger est menace par une telle pollution. En effet, le 25.05.1977, 76 potiches de mercure de 35 kg chacune ont fait l 'objet d 'une immersion accidentelle au niveau du quai 17 (rapport interministeriel decembre 1978).

Leur recuperation n'est pas realisee a nos jours. Par ailleurs la difficulte des operations due aux deplacements des potiches par les courants marins et leur enfouissement ainsi que la gravite des risques encourus, augumentent avec le temps. Pour cela, la recuperation de ces potiches est a la fois imperatif et urgent pour eviter la catastrophe que pourrait produire la diffusion du mercure pur dans la baie d'alger.

#### **b - les pesticides :**

Ce sont des produits chimiques stables et de grande toxicite; leur accumulation provoque des troubles de comportement relatifs entre autre a la recherche de la nourriture. Les insecticides organo-chlores sont beaucoup plus toxiques pour les poissons que les organo-phosphores (CHEBLI). La lutte contre ce type de pollution est tres difficile; neanmoins, on peut reglementer l'utilisation meme des pesticides.

#### **c - les detergents**

Ils sont generalement peu biodegradables et conferent a l'eau une grande pollution en raison de leur persistance et de leur action toxique. Cette derniere semble provenir de leurs proprietes tensio-actives.

A des teneurs faibles, les detergents perturbent dangereusement dans les eaux, le taux d'oxygene dissous, la transmission de la lumiere, inhibent la production du plancton et par consequent le pouvoir auto-epurateur du milieu.

Ils peuvent avoir une action directe sur les organismes marins en provoquant l'eclatement des membranes cellulaires (CHEBLI).

### **3. Pollution due aux hydrocarbures :**

Ce probleme revet une importance considerable dans la pollution marine, ce qui justifie le fait d'un classement particulier de cette categorie.

Ce type de pollution a particulierement suscite notre attention en faisant l'objet de notre etude.

Les sources et les effets de cette pollution seront amplement detailles dans le chapitre qui va suivre.

### **4. Pollution due aux dechets radioactifs**

La pollution radio-active peut resulter des rejets de centrales utilisant des matieres fissibles, des immersions en haute mer des dechets a moyenne et a haute activite et des rejets provenant des navires et sous-marins a propulsion nucleaire.

Les risques que presente une contamination radioactive sont de plusieurs ordres.

Des altercations de nature somatique plus ou moins precoces et severes selon la dose recue suivie de l'apparition tardive des effets cancerigenes qui entrainent une letalite differe. enfin les effets hereditaires induits par les mutations (CHEBLI).

### **5. Pollution thermique :**

L'elevation de temperature due aux rejets de centrales thermiques et nucleaires, diminue la densite de l'eau et altere, par ce fait les possibilites de flottabilite des organismes, notamment le

plancton. Elle provoque un appauvrissement en oxygene dissous et augemente les synergies.

D 'autre part, elle stimule la multiplication des algues favorables a l 'eutrophisation et peut conduire a long terme a une rupture permanente dans l 'equilibre ecologique des zones atteintes (CHEBLI).

## II Pollution marine par les hydrocarbures :

On sait que la part des hydrocarbures dans la satisfaction des besoins energetiques mondiaux ne fait que croître. Cet accroissement se traduit par une intensification du trafic petrolier maritime, un developpement de l 'exploitation off shore et l 'implantation littorale d 'unites de raffinage.

Les accidents de petroliers sont la source la plus connue de la pollution par les hydrocarbures meme s 'ils ne representent qu'une faible proportion de la quantite totale d 'hydrocarbures deverses en mer.

Les accidents de pollution les plus courants sont sans doute ceux qui resultent des operations effectuees dans les terminaux. Ces operations representeraient jusqu 'a 92 % des deversements d 'hydrocarbures d 'apres les chiffres publies par l ' "International tanker owner ' s pollution federation" (OMI 1989). Du fait que ces deversements se produisent souvent dans les ports, les dommages qu 'ils causent au milieu marin peuvent etre considerables. Certes, les fortes concentrations d 'hydrocarbures dans les ports ou les vents et marees ont tendance a les refouler, entrainent un certain nombre de problemes chroniques. Les rejets d 'hydrocarbures aussi bien chroniques qu 'accidentels constituent selon les experts, la cause la plus preoccupante de pollution en mediterranee, constituant moins de 1 % de la surface des mers et des oceans, est traversee par un sixieme (1/6) du trafic maritime mondial et par un tiers (1/3) des transports petroliers. Une part importante se fait a partir des cotes et des ports algeriens notamment le port d 'alger. Durant la decennie ecoulee une trentaine d 'evenements de mer dont certains ont constitue des situations extremement serieuses ont ete enregistres au niveau des ports ou des cotes algeriennes. Les plus importants d 'entre eux sont donnees par le tableau N° 1.

Tableau N° 1 : Evenements en mer

Date	Lieu	Navire	Nature de l'événement	Observation
10.06.82	Large d'Alger	SEMELI et BERGA	Collision dans le port d'Alger. Le SEMELI heurte BERGA qui a été sorti du port	Très haut risque BERGA transportait 3202,325 tonnes de butane
31.10.83	Cap de garde Annaba	KAPLAN MARCOS (grecque)	Navire-charge de 70000 tonnes D'hc et abandonné par son équipage suite à un incendie	La décision de faire le pétrolier volontairement avait pour but de protéger les installations de liquéfaction en cas d'explosion du navire
18.12.86	Port d'Alger	OUED GUETTERINI (Algérie)	pendant le déchargement de bitume dans le port une partie de la cargaison (15t) se repand sur le port et à la mer	On a signalé la pollution quelques équipements de station électrique. procède à l'arrêt de l'ite de cellule-ci
17.05.87	port d'Arzew		Perforation accidentelle par le remorqueur "Mazafraz" de la conduite de fuel de la jetée secondaire du port avec formation d'une nappe de fuel de 12 m	mesures prises : - arrêt de la raffinerie - colmatage de la conduite - installation d'un barrage flottant pour contenir la nappe
07.04.89	Large des cotes de Jijel	Zephyr (chypre)	Après l'incendie, le navire a été abandonné par l'équipage. Il transportait 70000 t de pétrole brut	L'incendie a été maîtrisé aucune pollution n'a été signalée
20.10.90	port de Bejaia		fuite de pétrole d'une conduite alimentant le port pétrolier de Bejaia	- intervention des agents de SONATRACH et de la protection civile

## II.1 Notions generales sur les hydrocarbures

Avant de considerer les effets des hydrocarbures sur les organismes et leur comportement dans le milieu marin, il est essentiel de preciser leur nature et leur origine.

### II.1.1 Classification des hydrocarbures

Compte tenu de la tetravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogene, les hydrocarbures peuvent etre classes en trois grandes familles.

#### **A - Hydrocarbures aliphatiques :**

Ce sont des composes a chaine ouverte constituant la serie acyclique. Suivant la nature des liaisons entre les atomes de carbone on subdivise cette serie en :

a. **composes satures :** dont les molecules ne comportent que des liaisons simples entre les atomes de carbone. Ce sont les paraffiniques ou alcanes de formule generale  $C_nH_{2n+2}$ . Ils peuvent etre a chaine droite unique (paraffiniques normaux) ou encore a chaine ramifiee (iso.paraffines).

b. **composes non satures :** dont les molecules comportent des liaisons doubles ou triples entre les atomes de carbone. Ce sont les olefiniques ou etyleniques de formule generale  $C_nH_{2n}$ . S'ajoute a cette serie les hydrocarbures acetyleniques de formule generale  $C_nH_{2n-2}$ .

A noter que ces composes n'entrent pas dans la composition des petroles bruts, mais ils peuvent etre presents dans les produits raffines.

#### **B - Hydrocarbures naphteniques :**

Ce sont des composes a chaine fermee, formant la serie cyclique. Deux ou plusieurs cycles peuvent se condenser entre eux pour donner des hydrocarbures polycycliques. Ils peuvent etre satures (cycloalcanes) ou non satures.

#### **C - Hydrocarbures aromatiques :**

Caracterises par la presence dans leurs molecules d'un groupement cyclique de 6 atomes de carbone presentant un systeme particulier de liaison entre les atomes de carbone qui confere a la molecule une grande stabilite ainsi que certaines proprietes chimiques specifiques tres recherchees dans les industries des parfums, des colorants et pharmaceutiques.

Leur composition repond a la formule generale  $C_nH_{2n-6}$ .

Les caracteres structuraux des hydrocarbures aromatiques sont :

- une conjugaison cyclique
- l'existence d'un cycle plan

### II.1.2 Proprietes physico-chimiques des hydrocarbures

Les caracteristiques propres des hydrocarbures influent sur leur comportement dans et a la surface de la mer et sur la vitesse a laquelle ils se dissipent sous l'action des phenomenes naturels.

#### - Densite :

Elle determine la flottabilite des hydrocarbures a la surface et influe sur la maniere dont ils s'etalent et sur leur dispersion naturelle.

Les hydrocarbures a faible densite ont une faible viscosite et contiennent une forte proportion d'elements volatils.

#### - point d'ebullition :

La vitesse a laquelle les hydrocarbures s'evaporent est fonction de leur point d'ebullition initial. Les produits s'evaporent d'autant plus vite que leurs temperatures sont basses. En quelques jours une nappe de petrole perd 25 a 30 % de son poids, ce qui correspond a la quasi-totalite des composants dont le point d'ebullition est inferieur a 250 °C (PERES 1978).

#### - Viscosite :

La viscosite d'un hydrocarbure est sa resistance a l'ecoulement. Les hydrocarbures a forte viscosite s'ecoulent difficilement tandis que ceux dont la viscosite est faible sont tres fluides. La viscosite decroit avec l'augmentation de la temperature de sorte que la temperature de l'eau de mer et l'absorption de la chaleur du soleil jouent un role tres important.

#### - point d'eclair :

C'est la temperature la plus basse a laquelle il se forme au dessus de la nappe d'hydrocarbures suffisamment de vapeur pour creer un melange inflammable. C'est un facteur extremement important pour la securite des operations de nettoyage. Beaucoup d'hydrocarbures fraichement verses peuvent facilement s'enflammer tant que leurs composants les plus volatils ne sont pas evapores et disperses dans l'atmosphere.

#### - Solubilite :

Bien que la solubilite soit faible par rapport a l'evaporation, elle peut etre importante du point de vue des effets toxiques sur la vie marine, surtout que les hydrocarbures sont tres solubles. Le benzene est soluble jusqu'a 820 ppm et le xylene a 80 ppm (PERES 1976).

Les caracteristiques de nombreux petroles bruts se situent dans les fourchette suivantes :

Densite a 15 °C	800 a 980 kg/m <sup>3</sup>
Point d 'ebullition initial	30 a 125 °C
Viscosite cinematique a 40 °C	15 a 20000 cst
point d 'eclair	-18 a 180°C
soufre	0.08 a 5 % (en poids)
Paraffines	jusqu 'a 15 % (en poids)

Les caracteristiques des principaux produits raffines :

Essences

Densite a 15 °C	0.68 a 0.77 kg/m <sup>3</sup>
limites d 'ebullition	30 a 200 °C
point d 'eclair	40 °C

Kerosene

Densite a 15 °C	0.78 kg/m <sup>3</sup>
limites d 'ebullition	160 a 285 °C
Viscosite cinematique a 37.78 °C	1.48cst
point d 'eclair	55 °C

Gas-oil

Densite a 15 °C	0.84 kg/m <sup>3</sup>
limites d 'ebullition	180-360 °C
Viscosite a 37-38 °C	3.30 cst
Point d 'eclair	77 °C

## II.2 Origine des hydrocarbures

Il est bien connu que la principale source actuelle d'hydrocarbures est le pétrole brut, la seconde source est représentée par les produits raffinés.

### II.2.1 Pétroles bruts

De par son origine et son mode de formation, le pétrole brut est un liquide noir constitué d'un mélange extrêmement complexe de molécules organiques.

Il comprend généralement plus de 90 % d'hydrocarbures (alcane, cycloalcanes, aromatiques), le reste étant constitué de composés contenant de l'oxygène, du soufre et de l'azote.

La composition élémentaire des pétroles bruts se trouve dans les limites suivantes (LEFEBVRE 1978).

Carbone	84 a 87 %
Hydrogene	11 a 14 %
Soufre	0 a 3 %
Azote	0 a 1 %
Oxygene	0 a 2 %

Le pétrole brut renferme souvent à l'état de traces des composés organo-métalliques à base de fer, de nickel et de vanadium.

### II.2.2 Produits raffinés

La distillation des pétroles bruts conduit à une très grande variété de produits raffinés que l'on peut très sommairement classer comme suit :

#### 1 - Gaz liquéfiés : (C3 - C4)

Dans les unités industrielles, en opérant à des pressions de plusieurs atmosphères à des températures inférieures à 25 °C, on liquéfie les gaz C3 et C4. On obtient le propane commercial, le butane commercial et un mélange des deux vendu sous le nom de "bupro". contenus dans des bouteilles métalliques, sous pression, ces gaz sont généralement utilisés dans le chauffage domestique et la cuisine.

#### 2 - Essences : (C4 - C12)

Cette gamme de produits possédant les limites de distillation (40 °C - 200 °C) comprend les carburants pour automobiles. Actuellement, deux types de carburants sont commercialisés :

- Essence auto
- Super carburant

Ils sont différenciés par la valeur de leur indice d'octane, plus élevé pour le second.

#### 3 - Kérosènes : (C10 - C14)

Il faut noter qu'il y a deux qualités de carboreacteur :  
Le TR0 et le TR4.

- o TR0 : c'est une coupe de kerosene distillant entre 165 °C et 240 °C et est utilisée pour l'aviation commerciale.
- o TR4 : constitue par une coupe plus large contenant plus de légers avec des températures limites de 55 °C et 240 °C, le TR4 est réservé à l'aviation militaire.

#### 4 - Gas-oils : (C14 - C20)

Le gasoil, dont les limites de distillation sont (190 °C - 360 °C) est un combustible utilisé dans les moteurs diesel rapides tels que ceux dont sont équipées certaines voitures ainsi que les camions et les cars.

La propreté, la combustion et la fluidité se trouvent parmi les qualités requises pour le gasoil.

#### 5 - Fuels-oils :

Le fuel-oil est un gasoil dont le point final de distillation est plus élevé que celui d'un gasoil normal.

Ces combustibles sont utilisés dans les moteurs diesel lents tels que les moteurs montés sur les navires, et les installations de chauffage de toutes puissances.

#### 6 - Huiles de graissage :

Cette fraction présente une grande diversité de produits qui assurent la fonction de lubrification.

Ils sont utilisés dans les moteurs, les machines, les turbines, etc.. Les produits les plus importants dans cette catégorie sont :  
Les huiles moteurs, les huiles machines et les huiles isolantes.

#### 7 - Paraffines :

La paraffine blanchie par un traitement à l'acide sulfurique a un point de fusion compris entre 40 °C et 65 °C ; elle est utilisée dans la protection des denrées alimentaires, la fabrication des papiers et emballages paraffinés et l'isolation en électricité.

Le pétrolatum est utilisé pour la fabrication de la vaseline appelée aussi gel de pétrole et des cires diverses.

LES paraffines et les pétrolatums résultent respectivement du déparaffinage effectuée sur les distillats légers et lourds.

#### 8 - Bitumes :

Les bitumes sont les fractions les plus lourdes du pétrole brut que l'on obtient soit par distillation sous vide très poussée, soit encore par désasphaltage au propane d'un résidu sous vide. Ils sont caractérisés par leur point de ramolissement et leur pénétration et sont utilisés essentiellement comme revêtement routier.

### II.3 Sources de pollution par les hydrocarbures

Depuis plus de quarante ans plusieurs milliers de versements accidentels d'hydrocarbures ont eu lieu de par le monde. Les plus importants sont ceux de l'AMOCO CADIZ en 1978, qui a versé au large de la Bretagne 233000 tonnes d'hydrocarbures, D'ARGO MERCHANT en 1976 qui a répandu 40000 tonnes dans une des zones de pêche les plus riches au monde, et le TORREY-CANYON en 1967, perdant également 40000 tonnes de pétrole.

Sans doute plus préoccupants que les versements massifs, mais accidentels que sont les marées noires, sont les rejets faibles mais continus dans les mers, d'hydrocarbures provenant des activités humaines, qui finissent par se compter en millions de tonnes.

En effet, plus de 6 millions de tonnes de produits pétroliers sont versées chaque année dans les océans, 500000 tonnes seulement concernent les accidents pétroliers (BERTRANT 1979).

Les principales sources de pollution sont :

#### 1 - Transport maritime

Il existe 3 vecteurs de pollution :

- les pétroliers
- les barges de transport pétrolier
- les autres navires

On constate deux types de pollution :

o chronique :

- Déballastage des pétroliers
- Vidange des eaux de cale
- Nettoyage en cale sèche
- Nettoyage des soutes
- Operations effectuées aux terminaux

o accidentelle

- sinistre survenus aux navires (collisions échouages)

L'ampleur moyenne des sinistres est de l'ordre de 10000 à 20000 tonnes d'hydrocarbures répandus.

- fausses manœuvres aux terminaux

#### 2 - Exploitation du sous-sol marin

On distingue les pollutions liées aux :

- opérations de forage
- éruptions et accidents de production
- accidents d'oléoducs sous-marins

#### 3 - Rejets telluriques

Les rejets liquides terrestres sont acheminés à la mer par l'intermédiaire de fleuves, canaux, égouts, etc...

Ces rejets sont essentiellement :

- raffineries : usines pétrochimiques côtières
- huiles : véhicules routiers

#### 4 - Fuites naturelles

Ce sont les suintements sous-marins d'hydrocarbures fossiles a partir de gisements exploites ou non. Les deversements naturels dependent des conditions geologiques et geochimiques, et peuvent atteindre des quantites de l'ordre de 0.6 million de tonnes par an, soit environ 10 % du flux d'origine humaine (LACAZE 1980°).

#### 5 - Retombees atmospheriques

Les particules contenues dans les fumees sont rabattues dans la mer par les eaux de pluies, brouillards, neige. Les sources artificielles sont representees par :

- Les moteurs a explosion, les divers foyers domestiques et industriels
- L'evaporation au niveau des cuves ou reservoirs des vehicules automobiles Cette derniere cause de contamination de l'atmosphere urbaine par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques volatils peut se traduire a elle seule par des teneurs de l'ordre de 4 mg/m<sup>3</sup> d'air (RAMADE, 1977).

## II.4 Comportement et devenir des hydrocarbures en milieu marin

Après leur introduction dans le milieu marin, les hydrocarbures subissent de nombreuses modifications physiques et chimiques. Ces processus dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont :

- Les caractéristiques physico-chimiques du pétrole déversé (composition, quantité, densité, viscosité, solubilité).
- Les conditions météorologiques (température, vent, précipitations)
- L'état physique de la mer (turbulence, vagues, courants marins, éclaircissement).
- L'endroit du déversement (richesse floristique et faunistique)

Nous allons dans ce qui suit examiner ces processus en détail.

### 1 - étalement

Immédiatement après le déversement, le pétrole forme une nappe qui tend sous l'action des forces de gravité et des tensions superficielles, à s'étaler constituant ainsi un film qui couvre une large surface de la mer, et dont l'épaisseur diminue avec la viscosité.

Dans les conditions d'eau calme, la nappe forme un cercle régulier dont le rayon peut être calculé en utilisant l'équation empirique (eq 1) proposée par Fay (BISHOP 1983)

$$R^2_{\max} = A = 10^5 \cdot V^{0.25} \quad (1)$$

ou  $R_{\max}$  : rayon maximum de la nappe (m)

A : surface de la nappe (m<sup>2</sup>)

V : volume de pétrole déversé (m<sup>3</sup>)

L'épaisseur  $h$  est déterminée à partir de l'équation (2)

$$h = \frac{V}{A} \quad (2)$$

Les vents, les vagues et les courants superficiels sont les principaux facteurs qui contribuent à l'étirement, au déplacement et à la fragmentation de la nappe.

### 2 - Evaporation

C'est le phénomène qui contribue le plus à l'élimination des hydrocarbures de la surface de la mer. Sa vitesse et son importance dépendent essentiellement de la proportion des fractions à faible point d'ébullition.

Ainsi d'après BISHOP, tous les hydrocarbures ayant moins de 15 carbones et un point d'ébullition inférieur à 250 °C se volatilisent dans les 10 jours; les hydrocarbures qui comptent de 15 à 25 carbones avec un point d'ébullition compris entre 250 et 400 °C s'évaporent en qualité moindre.

L'évaporation dépend aussi des conditions météorologiques, en général plus la vitesse du vent et la température ambiante sont élevées plus l'évaporation est rapide.

L'une des principales conséquences de ce phénomène est l'accroissement de la densité et de la viscosité.

### 3 - Oxydation

Sous l'action de la lumière et de l'oxygène atmosphérique, les hydrocarbures subissent une oxydation photochimique dont le taux dépend de la composition chimique du pétrole ou des produits raffinés.

En effet, les aromatiques et les naphthalène alkyl-substitués sont oxydés plus rapidement que les alcanes normaux.

La réaction d'oxydation peut être catalysée par des métaux comme le vanadium ou inhibée par certains composés soufrés.

Les principaux produits d'oxydation sont : les acides d'alcanes et d'aromates, les alcools, les éthers, les peroxydes dialkyl et les composés carbonyles (BISHOP 1983).

### 4 - Dissolution

Les hydrocarbures à poids moléculaire faible ainsi que les composés polaires contenant des groupements soufres oxygènes et azotes présentent une solubilité appréciable dans l'eau marine.

Ils quittent la nappe pour passer dans la phase aqueuse où ils subiront éventuellement d'autres processus de transformation.

La dissolution des composés aromatiques peut entraîner un risque de toxicité pour les systèmes biologiques marins.

### 5 - Emulsification

La formation d'émulsions pétrole dans l'eau permet la dispersion du pétrole dans l'eau de mer.

Cette dispersion favorisée par la turbulence, facilite énormément la dégradation physico-chimique et biologique des hydrocarbures, ainsi que leur incorporation dans les sédiments.

Les émulsions eau dans le pétrole appelées aussi "mousse au chocolat" sont issues des fractions lourdes du pétrole. Elles sont stables et peu accessibles au processus de dégradation, c'est pourquoi elles peuvent persister pendant une très longue période à la surface de la mer.

### 6 - Sedimentation

La perte des fractions légères par l'évaporation dissolution et l'émulsification augmente la densité des produits pétroliers, ce qui a pour conséquence leur entraînement vers les fonds marins. Ce mécanisme est d'autant plus rapide que la charge en particules en suspension est abondante. C'est le cas des milieux côtiers et les estuaires.

La sédimentation est sûrement le processus majeur de l'évolution des hydrocarbures en mer. La durée et par conséquent l'importance de l'impact écologique de chaque déversement en dépendent. (NOUNOU 1979).

### 7 - Biodegradation

La capacité des microorganismes à dégrader les hydrocarbures est connue depuis longtemps. Cette capacité n'est pas restreinte à quelques espèces microbiennes puisque des bactéries aussi bien que des levures et des moisissures peuvent oxyder les hydrocarbures et les utiliser comme source de carbone et d'énergie pour leur croissance.

Plusieurs centaines de microorganismes dégradent les hydrocarbures

ont été identifiées; les plus prédominants sont :

- . pour les bactéries on citera les pseudomonas, micrococcus, enterobacter et flavobacterium.
- . pour les levures : candida
- . pour les moisissures : penicelium
- . pour les champignons : corrolospora.

La vitesse de dégradation décroît de n alcanes, iso-alcanes, cycloalcanes aux aromatiques.

Ce processus de dégradation dépend de plusieurs facteurs limitants dont la température, l'oxygène dissous et les éléments nutritifs, notamment l'azote et le phosphore.

## II.5 Impact de la pollution par les hydrocarbures

Les mecanismes d'action des hydrocarbures vis a vis des organismes vivants dependent de leur composition chimique. La toxicite aigue a court terme conduit en cas de deversement accidentel massif, a la destruction quasi-instantanee et presque totale de toute ressource vivante.

Les effets subletaux peuvent se traduire chez les poissons, par l'alteration des fonctions vitales telles que l'inhibition de la croissance et la modification du comportement.

En cas de pollution chronique, les effets sont plus insidieux; ils peuvent etre a l'origine de perturbations physiologiques.

Les hydrocarbures modifient profondement la permeabilite des membranes cellulaires des micro-organismes ainsi que l'activite photosynthetique (CHEBLI).

L'accumulation dans les tissus vivants d'hydrocarbures a structures chimiques polyaromatiques peut avoir des effets cancerigenes pour les animaux marins voire pour l'homme.

Il est demontre que 10 mg/m<sup>3</sup> d'hydrocarbure suffisent pour rendre poissons et coquillages impropres a la consommation. A cette teneur, les coquillages, les crustaces et les algues brunes sont detruits tres rapidement (CHEBLI).

En plus de tous ces effets, par leur simple presence a la surface de la mer, les hydrocarbures ralentissent ou peuvent meme empecher la reoxygenation de l'eau par l'atmosphere, le processus de photosynthese se trouve ainsi bloque.

Il en resulte que l'autoepuration ainsi que la vie et le developpement de la flore et la faune marine sont gravement compromises.

### o Toxicite des hydrocarbures

Il est generalement admis que les hydrocarbures aromatiques sont les plus toxiques suivis par les series olefiniques, naphteniques et paraffiniques.

Les composes mono-aromatiques sont les moins toxiques; en effet, la toxicite augmente avec le poids moleculaire; elle est maximale avec les composes possedant 4 et 5 cycles; par ailleurs, l'alkylation du noyau aromatique augmente la toxicite des composes a la fois, pour les series du benzene et du naphtalene (LACAZE 1980).

Il a ete constate a cet egard que des doses allant de 80 a 90 ppm pour le benzene et le toluene, de 4 a 5 ppm pour le naphtalene et l'anthracene, sont toxiques pour les poissons (GIPM 1973).

Les hydrocarbures aliphatiques moins toxiques provoquent des perturbations de certains mecanismes biologiques par blocage et saturation des organes recepteurs.

Les produits raffines riches en molecules insaturees sont plus toxiques que les petroles bruts, les fractions legeres s'averent les plus nefastes; mais les effets physiques des residus petroliers ne sont pas negligiables, non plus que les effets synergiques avec divers autres polluants notamment les tensio-actifs.

### a - effets sur la faune et la flore planctonique

Les organismes planctoniques etant solidaires des masses d'eau sont vulnerebles aux deversements petroliers.

On a observe une diminution du phytoplancton et une inhibition de l'activite photosynthetique dans les milieux contamines par les hydrocarbures (LACAZE 1980).

De tels milieux exercent des effets tres severes sur le zooplancton, espece tres sensible, pouvant entrainer leur disparition. En effet des concentrations de 0.01 ml/l de petrole sont letales pour le zooplancton et des concentrations de 1 ml/l le sont pour le phytoplancton (CHEBLI).

Le phytoplancton constitue les principaux producteurs primaires, le zooplancton qui s'en nourrit sert d'aliment aux poissons et autres animaux marins.

Toute alteration affectant le plancton et toute accumulation d'hydrocarbures dans leurs organismes se repercutent sur les niveaux trophiques plus eleves.

#### b - effets sur les poissons

L'accumulation des hydrocarbures dans les tissus provoque suivant les especes de poissons apres le dereglement des mecanismes cellulaires, des perturbations multiples du comportement, de l'alimentation et de la reproduction.

Ils conduisent souvent a des tumeurs ou a des alterations cutanees telles que des necroses qui apparaissent dans le systeme nerveux central, les intestins et le foie.

Les larves sont plus sensibles aux hydrocarbures que les specimens adultes. en effet dans la zone polluee par le torrey-canyon, les oeufs de sardine etaient morts dans une proportion de 50 a 90 % et les larves etaient absentes ou peu nombreuses (PERES 1976).

Le mullet et le thon sont les especes les plus frequemment atteintes dans les zones polluees des ports.

#### c - effets sur les oiseaux

Plusieurs especes d'oiseaux de mer sont particulierement vulnerables aux hydrocarbures De nombreux oiseaux morts sont rejetes sur les cotes apres chaque deversement important de petrole ou de ses derives.

L'accident de Torrey-canyon aurait aneanti quelques 100000 oiseaux d'especes differentes (MELLANBY, 1976).

Ces mortalites sont dues la plupart du temps a l'alteration des plumes conduisant a la noyade par perte de flottabilite ou a la mort par epuisement ou pneumonie due a la perte de l'isolation thermique, et a l'ingestion de composes toxiques due au lissage repete du plumage.

La destruction est d'autant plus desastreuse lorsqu'il s'agit de populations d'oiseaux dont les capacites de reproduction sont tres faibles. (exemple du macareux qui pond un oeuf unique chaque annee) (NOUNOU, 1976).

#### d - effets sur l'homme

L'homme peut etre contamine par les hydrocarbures soit par ingestion de produits de consommation impropres a la consommation tels que les poissons, huitres, moules, soit par contact cutane, cas des

provoque des troubles respiratoires.  
A long terme, l'exposition répétée de l'homme aux hydrocarbures  
toxiques entraîne des cancers.

### III Pretraitements

Les pretraitements representent une phase primordiale dans l'acquisition des resultats d'analyses tant qualitatives que quantitatives. Ces derniers n'auront de signification que si les differentes operations sont soigneusement menees. On examinera dans ce qui suit les pretraitements preconises a l'analyse des hydrocarbures contenus dans l'eau de mer.

#### III.1 Echantillonnage

Le prelevement et l'echantillonnage represente une etape tres importante qui precede l'analyse.

L'echantillon doit etre homogene et representatif du milieu faisant l'objet de l'etude; aussi certaines precautions sont prises pour eviter toute contamination.

#### III.2 Extraction par solvant

L'extraction est un procede physique de separation base sur la solubilite differentielle d'une meme substance dans deux solvants non miscibles.

Dans le cas usuel ou l'un des solvants est constitue par l'eau, le second est un solvant organique inerte.

Le rendement d'extraction depend de la nature du solvant ainsi que celle du compose que l'on desire extraire.

##### **\* choix du solvant**

Malgres l'existence de nombreux solvants, il est peu probable de trouver un qui presente toutes les proprietes desirees.

Des compromis sont donc necessaires.

Ce choix depend de la selectivite, de la solubilite et de la stabilite chimique.

Pour l'extraction des hydrocarbures, on utilise le plus souvent :

- le tetrachlorure de carbone
- l'hexane
- le dichloromethane
- l'ether-ethylique

#### III.3 Concentration

Les quantites extremement faibles d'hydrocarbures non detectables par les appareils d'analyse necessitent une concentration.

Cette operation doit etre conduite avec le plus grand soin pour eviter les pertes en composants a bas point d'ebullition.

Le principe de la concentration est base sur la reduction du volume de l'extrait.

Deux methodes de concentration sont utilisees :

- concentration a l'aide de l'evaporateur rotatif a 40 °C sous pression reduite
- Concentration sous jet d'air ou d'azote purifie a 30-40 °C

### III.4 Purification

La phase de purification est réalisée en chromatographie liquide pour éliminer les substances organiques extraites, en même temps que les hydrocarbures notamment les lipides.

Généralement, l'absorption est réalisée sur le florisol. Les techniques de concentration, d'extraction et de purification sont sujettes à des risques de contamination et de perte en composés extraits. Pour cela une procédure combinant extraction et purification de l'extrait en une seule opération est mise au point, en utilisant un extracteur soxhlet.

L'échantillon s'y trouve placé au sommet d'une colonne de florisol. Les vapeurs de solvant se condensent en tête de colonne et permettent l'extraction des matières lipidiques. Puis les lipides restent fixés sur le florisol et seuls les hydrocarbures sont entraînés dans le ballon récepteur.

Après une simple concentration, ils sont directement utilisés pour l'analyse (AMINOT ET CHAUSSPIED 1983).

#### IV Methodes analytiques

Actuellement, de nombreuses techniques d'identification et de dosage des hydrocarbures sont mises au point parmi lesquelles nous citons :

- Les techniques dites "globales" d'évaluation des hydrocarbures: par spectrofluorimétrie UV et spectrofluorimétrie IR qui présentent un intérêt indéniable comme techniques de criblage.
- les analyses fines qui seront effectuées par une combinaison d'analyses telle que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou encore à la spectrophotométrie IR.

Toutefois devant la complexité et le coût élevé des analyses fines, on est souvent obligé d'avoir recours aux analyses globales

##### IV.1 Spectrophotométrie infra-rouge

La méthode globale d'estimation des hydrocarbures par spectrophotométrie infra-rouge, bien que moins sensible et moins précise que les méthodes d'analyse fine des constituants, est intéressante par sa rapidité de mise en œuvre. Elle donne un indice global de contamination par les hydrocarbures totaux (hydrocarbures biogènes et hydrocarbures fossiles). Cette méthode permet une approche quantitative réelle de la mesure des hydrocarbures totaux. Sa sensibilité est faible, la limite de détection des hydrocarbures dans l'eau de mer est de 0.1 mg/l; Cette limite peut être abaissée à 20 µg/l si l'appareil utilise possède une expansion d'échelle (AMINOT et CHAUSSEPIED 1983). Elle s'avère adaptée aux contrôles de routine et au suivi de pollutions accidentelles.

##### IV.2. Spectrofluorimétrie UV

La spectrofluorimétrie UV (SFUV), sensible essentiellement aux hydrocarbures aromatiques, ne permet pas un dosage au sens strict, des hydrocarbures totaux dans un échantillon donné. Les teneurs mesurées ne représentent pas réellement les concentrations absolues d'hydrocarbures. Par contre, la réponse de fluorescence fournit un excellent indice de pollution pétrolière du fait des très faibles teneurs des hydrocarbures aromatiques biogènes dans le milieu marin.

La SFUV est beaucoup plus sensible que la spectrophotométrie IR : la limite de détection est de l'ordre de 0.1 µg/l pour l'eau de mer (AMINOT et CHAUSSEPIED 1983).

Cette méthode permet le dosage de la fraction aromatique; elle a été reconnue au niveau international pour les analyses d'eau de mer (UNESCO 1977).

Elle ne fournit, toutefois, aucune information sur la nature des produits dosés.

##### IV.3. Chromatographie en phase gazeuse

TRANCHANT définit la chromatographie en phase gazeuse comme étant une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles

#### IV 3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

FRANCOIS TRANCHANT définit la chromatographie en phase gazeuse comme étant une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constantes peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

Le processus chromatographique est fondé sur le phénomène d'adsorption. Il consiste à injecter le mélange à séparer à l'entrée d'une colonne où il se dilue dans la phase mobile constituée par un gaz appelé vecteur qui l'entraîne à travers celle-ci.

Les constituants du mélange sont inégalement retenus par la phase stationnaire dans la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé "rétention", il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que le gaz vecteur et que leurs vitesses de déplacement sont en outre différentes.

Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile.

Le chromatogramme obtenu permet d'effectuer deux types d'analyse :

- L'analyse qualitative : Basée sur la détermination du temps de rétention qui caractérise chaque corps. Ce temps, il faut le signaler dépend considérablement de la température de la colonne.

- L'analyse quantitative : Encore plus compliquée que l'analyse qualitative, est essentiellement basée sur le calcul de l'aire des pics. La mesure de la surface peut se faire par calcul géométrique ou par intégration automatique. Cette dernière est susceptible de donner des résultats valables.

Les hydrocarbures constituent le meilleur terrain d'application de la CPG. En effet, outre leurs qualités de volatilité et de détection facile, ils ne présentent pas d'adsorption parasite (BERTILLIER, 1972).

La complexité des produits pétroliers est si grande que seule la CPG en a permis l'analyse correcte.

#### IV 4. COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE / SPECTROMETRE DEMASSE :

Devant la pauvreté de l'information apportée par le chromatogramme et qui se réduit à la valeur d'un temps de rétention, on a préconisé le couplage du chromatographie avec d'autres techniques spectrométriques.

Pour sa sensibilité, sa précision ( dans la mesure des masses ) et sa souplesse, la spectrométrie de masse occupe une place de choix pour l'identification des fractions chromatographiques. C'est la seule technique qui peut être couplée facilement avec une colonne capillaire.

Cette méthode consiste à soumettre le produit issu de la colonne à un flux électrons. Les molécules du produit sont fragmenté en diversions positifs qui sont ensuite dirigée vers des champs électrostatique et magnétique, dans lequel ils sont devise en fonction de leurs rapports ( masse / charge électrique ) leur répartition est enregistrée, ce qui fournit un spectre caractéristique de la molécule initiale.

Ce spectre comparé à des spectres standards permet d'identifier le produit c'est ce qu'on appelle l'analyse fragmentométrique.

Enfin, il faut reconnaître que la GC/MS permet des identifications beaucoup plus précise bien que la différentiation entre les isomères de même masse moléculaire soit rarement possible.

IV / - COUPLAGE CHROMOTOGRAPHE /SPECTROPHOTOMETRE IR  
A TRANSFORMEE DE FOURIER

Les tentatives de couplages entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectrometre d'absorption infra-rouge se heurtaient autrefois au double handicap du manque de sensibilité de ces derniers, surtout en phase vapeur et à la durée prohibitive d'obtention des spectres .

Mais, la mise au point actuellement de spectrometre infra rouge à "transformée de fourier " capable de tracer un spectre bien résolu par seconde pour des quantités de substance aussi faible que 100 mg, a rendu ce couplage réalisable .

Cette méthode permet la détection sélective, grace à leur spectre infra-rouge des différentes composés élués en même temps .

#### (IV) - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE .

La C.L.H.P est utilisée quand il s'agit de l'analyse des produits lourds où Thermosensibles .

Elle à souvent été associée à la spectrofluorimétrie pour quantifier individuellement certains hydrocarbures aromatiques particuliers .

A la différence de la chromatographie en phase gazeuse, il n'existe pas en C.L.H.P, de détecteur universel, le détecteur le plus utilisé est l'U.V.Visible, la limite de détection dépend de la valeur de l'absorptivité du solute et de sa concentration dans l'effluent lors de la traversée de la cellule l'événement du détecteur fluorimétrique de ces dernières années à élargi considérablement son champ d'investigation .

On remarquera enfin que l'avantage de la C.L.H.P réside dans sa large application dans l'analyse des hydrocarbures polyanomatiques (H.P.A méthode qui a fait l'objet de bon nombre d'études ( SEBIH 1990 ) .

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

## INTRODUCTION

Dans le cadre de l'évaluation du degré de contamination du port d'Alger par les hydrocarbures, nous avons réalisé une campagne de prélèvements en surface durant la période avril-juin 1993, sur 3 sites du bassin Mustapha.

Le choix de ce bassin n'est pas fortuit; en effet des études faites par plusieurs organismes tels que l'I.S.M.A.L, le LEM et l'U.S.T.H.B montrent clairement qu'il est pollué par les hydrocarbures à cause de l'intensité du trafic maritime, des opérations de déballastage des pétroliers, des dépôts de NAFTAL, etc ...

Aussi, on a effectué au niveau du site le plus pollué des prélèvements à différentes profondeurs le 22 juin 1993 pour évaluer la diffusion des hydrocarbures dans la colonne d'eau.

## I La pollution par les hydrocarbures dans le port d 'alger

Le port d 'alger est une zone ou les risques de pollution sont reels et importants.

La contamination par les hydrocarbures est certaine.

Nous allons presenter sommairement ci dessous le port d 'alger.

### I.1 Presentation du port d 'alger

Situe a L 'ouest de la baie d 'alger, l 'ensemble portuaire couvre un plan d 'eau de 184 hectares, comprenant une importante zone industrielle et commerciale et une zone de peche et de plaisance. Il est constitue de 3 bassins ( carte N° 1)

- le bassin de mustapha : Il couvre 75 ha, communique avec le large par une passe dite "passe sud" et avec le bassin de l 'agha par la passe de mustapha. Il est delimite par la jetee de mustapha et le brise lame EST, sa profondeur varie entre 7 et 11 m. Au niveau de ce bassin se concentrent de nombreuses activites industrielles; le trafic maritime est intense.

- le bassin de l 'agha : il est situe entre le bassin de Mustapha et du vieux port; il est protege par la jetee du meme nom et offre un plan d 'eau de 35 ha. Il comporte 2700 m de quai et sa profondeur est comprise entre 6 et 15 m. Il communique avec le bassin du vieux port par la passe du vieux port. Ce bassin sert au transport de marchandise generale.

- Le bassin du vieux port : Il a une superficie de 74 ha et une profondeur de 7 a 20 m. Il comporte 3000 m de quai et communique avec le large par la passe dite "passe NORD". Il est delimite par la jetee du vieux port au nord et la jetee Kheiredine a l 'est. C 'est un milieu portuaire a fonction multiple: transport de marchandises et de voyageurs, plaisance et peche.

### I.2 Donnees meteorologiques et oceanographiques du port d 'alger

Il est reconnu que chaque deversement d 'hydrocarbures qu 'il soit chronique ou accidentel presente ses problemes particuliers qui varient selon les conditions meteorologiques et oceanographiques du milieu marin. En effet ces conditions ont une grande influence sur l 'evaporation, la dissolution et la dispersion.

#### I.2.1 Donnees meteorologiques.

- vents :

L 'analyse des donnees sur le vent emanant des differentes sources (L 'office national de meteorologie de dar-el-beida et l 'U.S naval Weather service) montre que :

- en periode d 'hiver, les vents frequents proviennent des secteurs Ouest a Nord-Ouest avec une predominance Nord-Ouest.
- en periode d 'ete, les vents predominants sont de secteur Nord-Est a Est.

Vu l'emplacement et la configuration du port d'Alger, les vents arrivant du secteur Nord à Nord-Est sont les plus vulnérables quoique moins fréquents que ceux qui proviennent des secteurs Ouest à Nord-Ouest. Des observations montrent que les vents de ces secteurs ont des vitesses supérieures à 11 m/s avec des pointes de 25 m/s.

Le vent a une action importante sur le déplacement des nappes d'hydrocarbures et des aérosols constitués par les hydrocarbures évaporés.

#### - **Température :**

La température ambiante résulte de l'action des facteurs antagonistes, les uns d'échauffement, les autres de refroidissement. Quant à la température de surface, elle est affectée par les échanges thermiques entre l'eau et l'atmosphère.

La variation annuelle atteint 8 à 9 °C sur les côtes algériennes.

#### **1.2.2 Données océanographiques**

Les eaux de mer sont animées de mouvements divers qui ont d'importantes répercussions.

On distingue généralement des mouvements oscillatoires représentés par les ondes de longue période telles que les marées et des mouvements non oscillatoires, représentés par les ondes de courte période telles que les houles et les courants.

#### - **marées**

Les variations du niveau de la mer dues aux marées dépassent rarement 20 cm, avec des périodes de 24 heures et de 12 heures environ. La variation du niveau d'eau est beaucoup plus soumise à l'effet des vents et à la pression barométrique.

#### - **houles**

La position du port d'Alger en Méditerranée Occidentale montre que seules, les houles provenant d'un secteur s'étendant du nord à nord-est peuvent parvenir aux abords des ouvrages du port dans les conditions à peu près directes et avec une intensité suffisante.

On constate que les houles 45° sont les plus redoutables

#### - **courants**

Le courant général des eaux atlantiques venant de Gibraltar vers l'est reste généralement dans un ordre de grandeur de 0.5 à 1 m/s au large des côtes algériennes.

Des contre-courants côtiers sont observés en surface de la baie d'Alger ayant une vitesse de 0.3 m/s. Un renouvellement d'une partie de la masse d'eau s'effectue au niveau de la passe Nord. La direction des courants est donnée par la carte N° 2.

### I.3 Sources potentielles de pollution par les hydrocarbures

Les canalisations d'eaux usees au niveau du port d'alger sont au nombre de 25. Elles sont representees sur la carte N° 1.

En plus du transport maritime, les sources susceptibles de participer a la pollution chronique par les hydrocarbures sont d'origine industrielle.

L'inventaire de ces sources est donne par le rapport interministeriel Decembre 1987.

UNITES	LOCALISATION	REMARQUES
Raffinerie d'alger "NAFTAL"	Quai petrolier	presence de risques certains pour l'environnement
Depot marin "AVM NAFTAL"	Jetee vieux port	Plateforme en beton, des bacs de stockage dans un etat de degradation avancee
Depot produit noir "16B NAFTAL"	Quais 27.32.36	Presence de fuite dans les canalisations de fuel
Depot bitume "NAFTAL"	Quais 27.32.36	presence de fuites tres importantes au niveau de reservoirs de stockage de fuel alimentant les chaudierees. Presence d'emanation de fumees incommodante au niveau des cheminee de chaudierees
ENCG UP6, UP5, UP5 Huile+savon	Quai 32.36	existence de rejets d'huile, graisses, d'acide, de soude et differents sels
ERENAV	Quai	

## II Echantillonnage

Le prelevement et l'échantillonnage representent une phase primordiale dans l'acquisition de resultats significatifs. L'échantillon doit etre homogene et representatif du milieu faisant l'objet de l'etude.

### o Sites de prelevement :

Trois sites ont ete choisis; ils sont indiques sur la carte N° 1

Site 1 : au niveau de la jetee de mustapha  
(a environ 60 m de la jetee)

Site 2 : au niveau du quai 36  
(a environ 2m du quai)

Site 3 : au niveau du quai 26  
(a environ 2 m du quai)

### o Frces verbal d'échantillonnage

- but de l'échantillonnage : analyse de l'eau du port d'alger
- nombre d'échantillons : 12
- observations generales :

#### \* prelevements du 20 04 1993

heure: 9H 10mn a 9H 45mn  
temps: partiellement nuageux  
temperature: 22 °C  
direction du vent: souffle dans toutes les directions  
vitesse du vent: 20 a 30 km/h  
pression: elle n'a pas ete mesuree a cause  
de la non disponibilite de  
l'appareil

#### \* prelevement du 22 05 1993

heure: 10h 25mn a 10h 58mn  
temps: ensoleille  
temperature: 32 °C  
direction du vent: Nord-Ouest  
vitesse du vent: 10 A 20 km/h

#### \* prelevement du 22 06 1993

heure: 9h 51mn a 10h 40mn  
temps: ensoleille  
temperature: 28 °C  
direction du vent: Nord-Ouest  
vitesse du vent: 10 a 30 km/h

Note : lors de ce prelevement au niveau du quai 36 des poissons morts flottants a la surface de la mer ont ete observes.

#### o Prelevement

Les prelevements ont ete effectues a l'avant de la vedette, mise a notre disposition par la capitainerie, afin de reduire les risques de contamination par le carburant de l'embarcation.

#### o Conditionnement

Les bouteilles utilisees sont en verre rigoureusement nettoyees au detergent puis a l'acide sulfochromique et rincee abondamment a l'eau distillee.

Pour le bouchage on a utilise en plus des bouchons, des feuilles d'aluminium rincees au tetrachlorure de carbone pour eviter toute contamination due aux bouchons.

#### o Conservation

Les echantillons ont ete transportes au laboratoire dans une glaciere et conservees ensuite a une temperature de 4 °C dans l'obscurite pour diminuer l'activite microbienne.

### III Mesures des parametres physico-chimiques :

Les parametres physico-chimiques retenus pour apprecier la pollution au niveau des sites de prelevement sont :

- La temperature et l 'oxygene dissous mesures in situ
- Le PH, la demande biochimique en oxygene, le demqnde chimique en oxygene, les matieres en suspension et la turbidite mesures au laboratoire.

#### III.1 Prelevements en surface

##### III.1.1 Mesure de la temperature de surface :

La temperature est un parametre important pour le developpement de la flore et de la faune marine.

Elle joue un role dans les cycles biologiques (reproduction)

Les mesures ont ete effectuees a l 'aide d 'un thermometre de laboratoire.

#### **Resultats Experimentaux :**

Les temperatures exprimees en degre Celcius ( °C) sont donnees par le tableau ci-dessous.

Tableau N° 3

Date de prelevement	Site N° 1	Site N° 2	Site N° 3
20.04.93	19	20.5	20
22.05.93	23	24.5	25
22.06.93	24	25	23

La variation de temperature d 'un site a un autre n 'est importante.

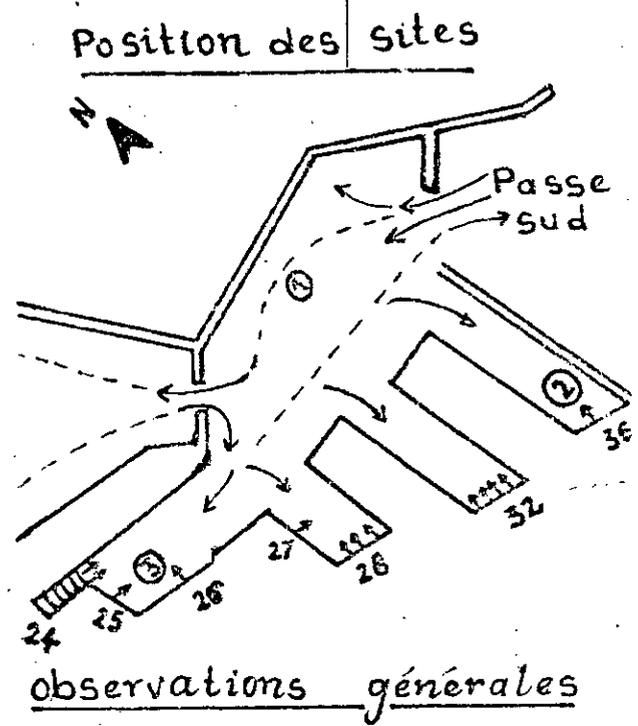
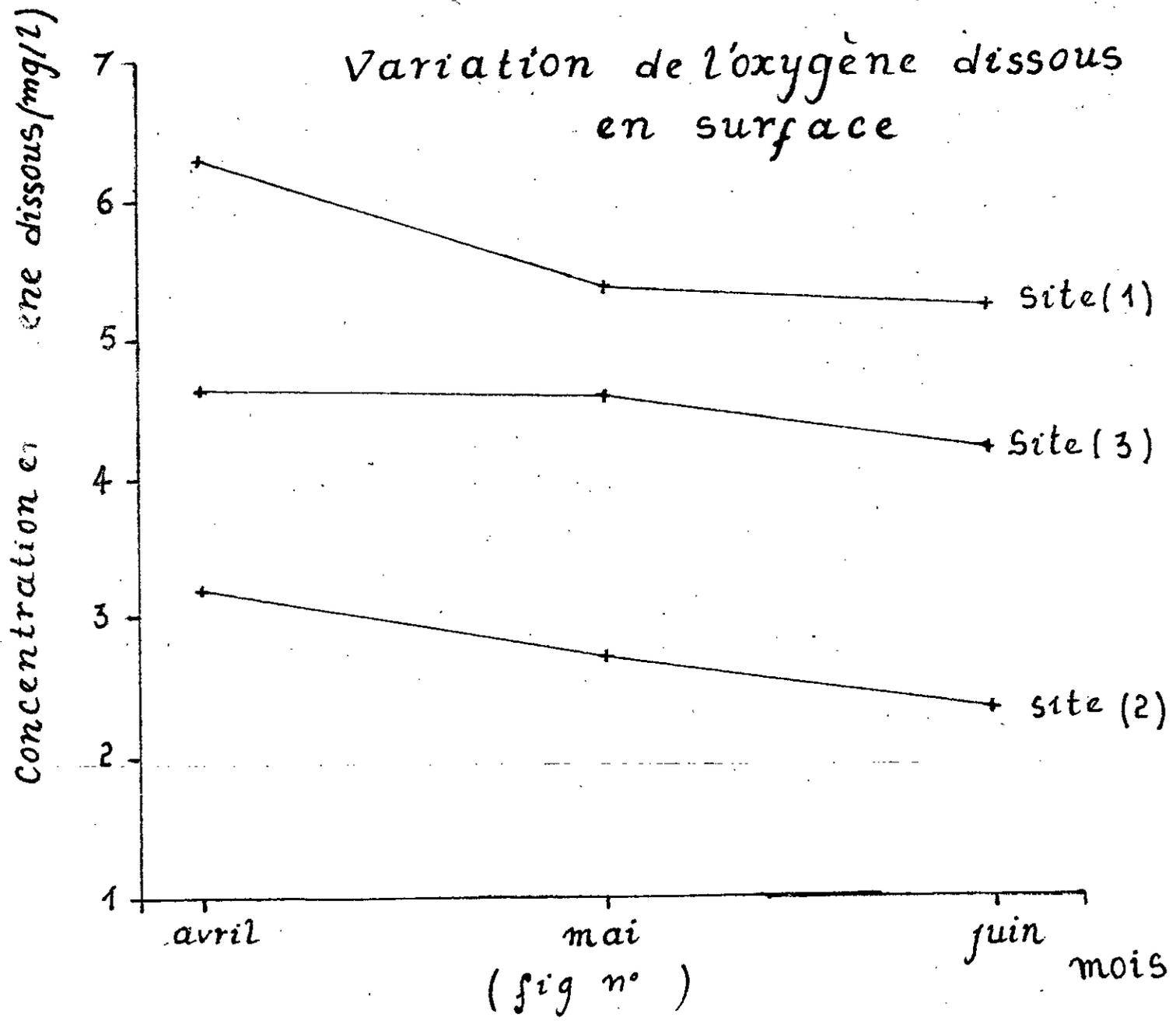
Au cours du temps par contre elle est relativement plus importante elle depend essentiellement des conditions meteorologiques, des rejets d 'eaux usees et du volume d 'eau dans le bassin.

##### III.1.2 Mesure de l 'oxygene dissous :

L 'oxygene dissous est un facteur qui gouverne la majorite des processus biologiques des systemes aquatiques.

Les mesures ont ete realisees in situ grace a un oxymetre a pile OXY87T prealablement etalonne.

# Variation de l'oxygène dissous en surface



avril:

- mer agitée
- Vent souffle dans toutes les directions. Vitesse: 20-30 km/h

mai:

- mer calme
- Vent Nord-Ouest
- Vitesse: 10-20 km/h

juin:

- mer calme
- Vent Nord-Ouest

## Resultats experimentaux :

Les teneurs en oxygene dissous sont exprimees en mg/l

Tableau N° 4

Date de prelevement	Site N° 1	Site N° 2	Site N° 3
20.04.93	6.30	3.20	4.65
22.05.93	5.38	2.72	4.59
22.06.93	5.25	2.36	4.22

L 'oxygene dissous est l 'element le plus interessant dans le pouvoir auto-epurateur de la mer. Sa teneur dans l 'eau est conditionnee, d 'une part par les mecanismes d 'echange entre l 'atmosphere et la couche superficielle de l 'eau, et d 'autre part, par des processus biologiques et chimiques.

La solubilite de l 'oxygene a la pression atmospherique est de 9 mg/l en eau pure.

En ce qui est de l 'eau du port, les concentrations maximales pour les trois sites ont ete enregistrees lors du prelevement d 'avril et ceci en raison des pluies et des vents intenses qui ont precede le jour du prelevement et qui ont permis une agitation naturelle et un echange gazeux intense entre l 'atmosphere et la surface de la mer.

Au cours du temps, les teneurs en oxygene dissous decroient parceque la solubilite de l 'oxygene quand la temperature et l 'activite biologique augmentent.

Au niveau du site N° 1, les concentrations sont relativement plus elevees, ceci est du au renouvellement des masses d 'eau qui s 'effectuent par la passe sud.

Par contre au niveau du site N° 2, zone d 'accumulation des eaux usees urbaines, des hydrocarbures et des rejets de l 'ENCG, les concentrations sont faibles.

En effet, l 'oxydation biologique des composees carbones et la nitrification de l 'azote ammoniacal provoquent un deficit en oxygene dissous. Des teneurs inferieurs a 3 mg/l compromettent serieusement toute vie marine; c 'est le cas du site N° 2 qui a long terme pourra devenir totalement anoxique.

### III.1.3 Mesure du PH

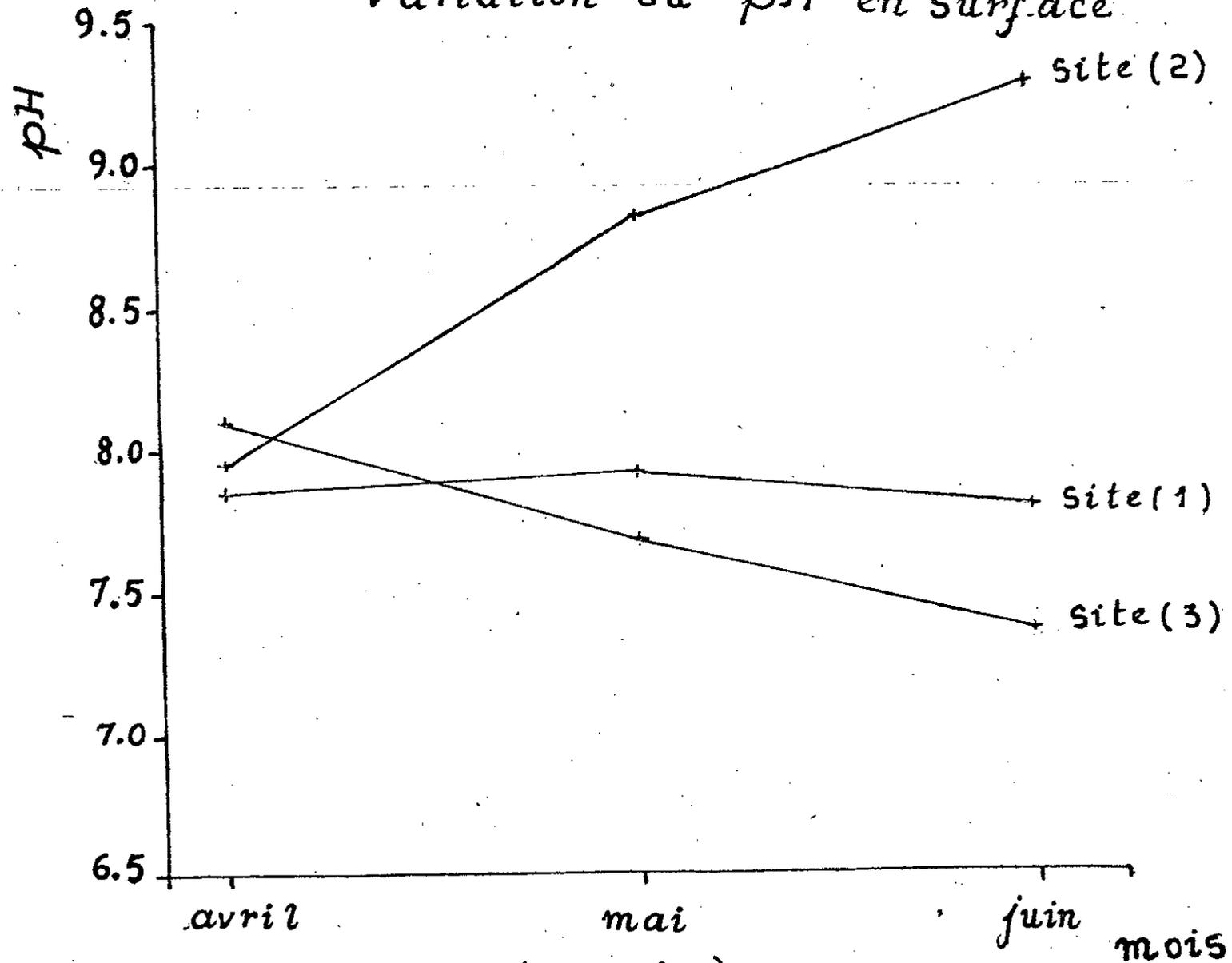
Le PH est un parametre qui rend compte de l 'acidite ou de la basicite du milieu.

Les mesures ont ete effectuees en utilisant la methode electrochimique avec electrode de verre; l 'appareil utilise est un PHmetre digital 672 TITROPROCESSOR, prealablement etalonne avec des solutions dont le PH est connu avec precision ( PH = 4,7,9)

## Resultats experimentaux :

Nous avons obtenu les valeurs de PH suivantes :

Variation du pH en surface



( fig n° )

## Resultats experimentaux :

Nous avons obtenu les valeurs de PH suivantes :

Tableau N° 5

date de prelevement	Site N° 1	Site N° 2	Site N° 3
20.04.93	7.80	7.95	8.10
22.05.93	7.91	8.83	7.70
22.06.93	7.75	9.30	7.35

Le PH de l'eau de mer est voisin de 8.2; il est principalement fixe par la presence des carbonates  $CO_2-HCO^-CO_3$

La variation de PH au niveau des trois sites de prelevement est occasionnee par certains rejets industriels et les apports d'eaux continentales.

Les PH des echantillons du site N° 2 sont eleves. Ceci est du au rejet de soude par l'UP6 de l'ENCG.

Le PH du site N° 2 diminue apres chaque prelevement; par contre le site N° 1, le moins expose a la pollution, garde un PH relativement constant.

On observe aussi que les PH enregistres en avril sont voisins pour les trois sites, alors qu'en mai et surtout en juin la difference est importante, ceci peut s'expliquer par le fait qu'en ete, les conditions de mer calme et de vents faibles favorisent la concentration de la pollution.

Notons enfin que les variations de PH influent sur l'activite des micro-organismes qui interviennent dans les processus de biodegradation.

### Note pour les graphes :

Les points sur les graphes correspondent a un spot, ou encore, une image du milieu prise a un temps donne. Les droites relient uniquement les points. La variation entre deux prelevements n'est nullement lineaire.

### III.1.4 Mesure de la demande biochimique (DBO5)

La DBO5 represente la quantite d'oxygene exprimee en mg et  $O_2/l$  qui est consommee dans les conditions de l'essai par les micro-organismes aerobies lors de la degradation de la matiere organique presente dans l'echantillon.

#### **o principe**

La DBO5 vise a reconstituer les phenomenes de degradation qui ont eu lieu dans le milieu marin.

Elle est determinee a l'aide d'un appareil appele respirometre. Les flacons contenant les echantillons sont mis en incubation pendant 5 jours a une temperature de 20 °C.

#### **o Mode operatoire**

Un volume d'echantillon est transvase dans une bouteille de 500 ml, reliee a un manometre a mercure et placee dans le respirometre

Au fur et a mesure que l 'oxygene est consomme par les micro-organismes et que le gaz carbonique forme est piege par l 'hydroxyde de potassium, la pression en oxygene dans la phase gazeuse diminue; cette depression est enregistree par le manometre a mercure.

La difference de pression au bout de 5 jours est directement proportionnelle a la DBO.

L 'echantillon est constamment agite magnetiquement pendant la duree de l 'incubation.'

#### o Expression des resultats

$$DBO5 \text{ (mg d 'O2/l)} = Hg.F$$

ou F : facteur multiplicatif correspondant au volume d 'echantillon analyse

Hg : Hauteur du mercure lue sur le manometre a mercure

#### Resultats experimentaux

Le respirometre utilise est de type BSB controler model 1020T

Les volumes d 'echantillons mis en incubation et les facteurs multiplicatifs sont :

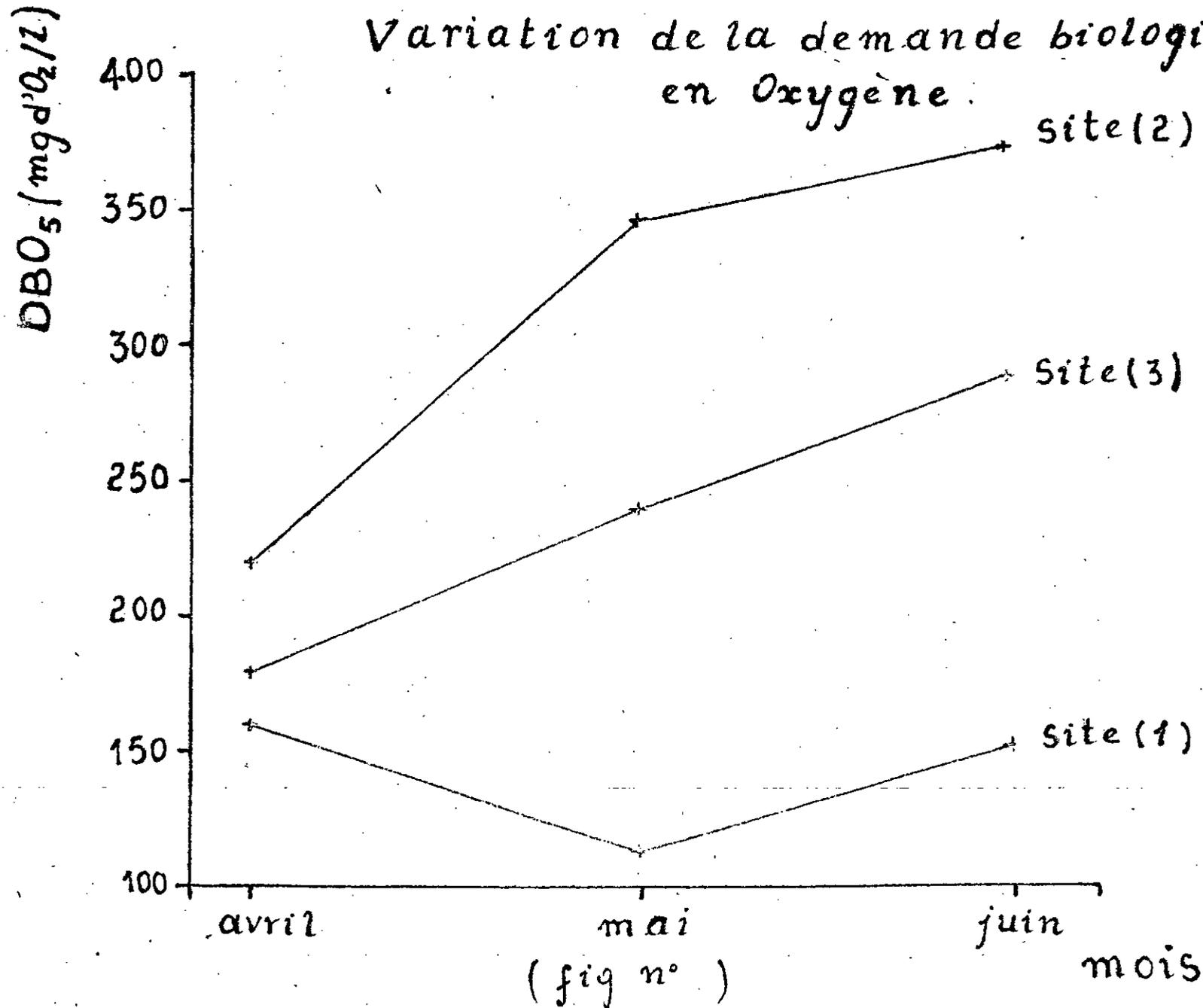
Echantillon 1 : V = 250 ml F = 5  
Echantillon 2 : V = 164 ml F = 10  
Echantillon 3 : V = 164 ml f = 10

Les valeurs de DBO5 exprimes en mg d 'O2/l des differents echantillons sont donnees ci-dessous.

Tableau N° 6

Date de prelevement	Site N°1	Site N°2	Site N°3
20.04.93	160	220	180
22.05.93	115	350	240
22.06.93	155	380	290

Variation de la demande biologique  
en Oxygène.



### III.1.5 Mesure de la demande chimique en oxygene (DCO)

La DCO represente la quantite d 'oxygene en mg d 'O<sub>2</sub>/l consommee par les matieres presentes dans l 'eau et mesuree par reduction de dichromate de potassium en milieu fortement acide et a ebullition sous reflux.

Elle est relative a l 'ensemble des matieres reductrices existantes dans l 'eau d 'origine organique ou minerale et susceptibles d 'etre oxydees chimiquement.

#### o Principe

Un echantillon est chauffe en milieu acide en presence de sulfate d 'argent, sulfate de mercure et de dichromate de potassium pendant une duree de 2 heures.

La quantite en exces de dichromate de potassium est dosee par une solution par une solution de sulfate de fer et d 'ammonium.

On a opte pour la norme americaine 5220C car c 'est une methode economique du point de vue quantite des produits chimiques utilises.

#### o Reactifs

##### \* Solution de dichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> :

Ajouter a 500 ml d 'eau distillee

- 4.913 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prealablement seche a 103 °C pendant 2 heures
- 167 ml d 'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentre
- 33.3 g de sulfate d 'argent Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Dissoudre, refroidir a temperature ambiante et completer a 1 litre

##### \* Solution d 'acide sulfurique :

- Ajouter le sulfate d 'argent Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a l 'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont les proportions sont 5.5 g d 'Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par 1 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

##### \* Solution de Ferroïne :

- Dissoudre 1.485 g de phenanthroline et 0.695 g de FeSO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O dans 100 ml d 'eau distillee

##### \* Solution de sulfate de fer et d 'ammonium (0.1 n)

- Dissoudre 39.2 g de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans de l 'eau distillee, ajouter 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentre et completer a 1 litre.

##### Verification du titre de la solution de sulfate de fer et d 'ammonium

Le titre de cette solution, conservee a l 'abri de la lumiere doit etre verifie tous les jours.

$$T = \frac{\text{Volume de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{Volume de Fe}(\text{nh}_4)_2(\text{SO}_4)_2} * 0.1$$

### o Mode operatoire

Introduire dans un ballon de ml equipe d'un refrigerant, 5 ml de l'echantillon; ajouter 3 ml de la solution de dichromate de potassium et 7 ml de la solution d'acide sulfurique.

Apres 2 heures de chauffage a 150 °C sous reflux, refroidir et titrer avec la solution de sulfate de fer et d'ammonium en presence de quelques gouttes de ferroïne.

### Expression des resultats

$$\text{DCO (mg/l)} = \frac{8000 (V_0 - V_1)}{V} * T$$

ou

- V<sub>0</sub> : Volume de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> necessaire a l'essai a blanc
- V<sub>1</sub> : Volume de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> necessaire au dosage (ml)
- V : Volume de la prise d'essai (ml)
- T : Titre de la solution de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

### Resultats experimentaux :

Les valeurs de DCO exprimes en mg d'O<sub>2</sub>/l sont les suivantes

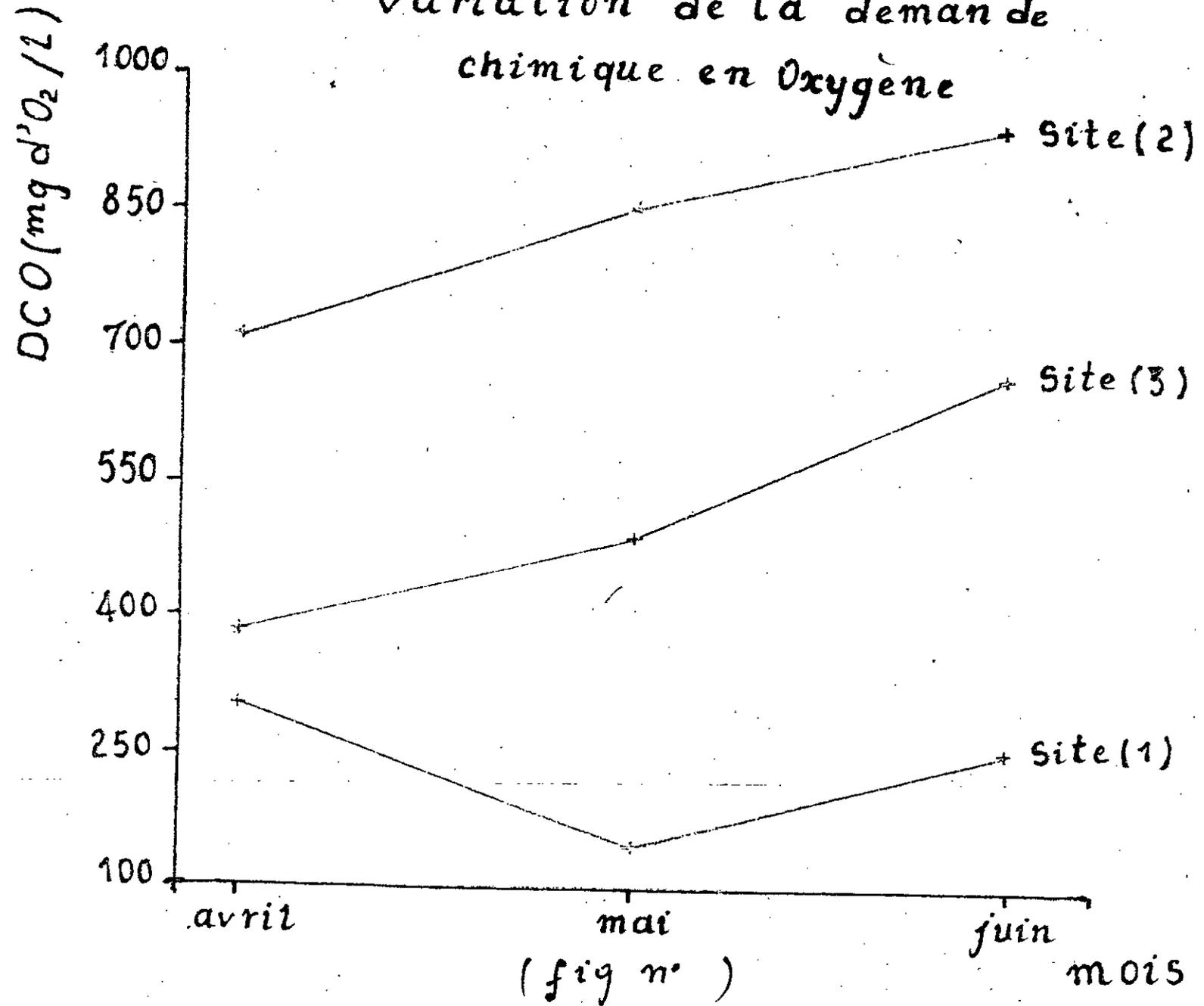
Tableau N° 7

Date de prelevement	Site N° 1	Site N° 2	Site N° 3
20.04.93	304	710	385
22.05.93	144	850	490
22.06.93	240	960	662

Note :

Pour les echantillons des sites N° 2 et N° 3 on a effectue des dillution de 2/5 parcequ'ils sont tres concentres et donc avec 5 ml de l'echantillon on n'obtient pas de virage.

Variation de la demande chimique en Oxygène



(fig n° )

mois

L'intensité des rejets industriels des installations existantes dans le bassin Mustapha et des apports d'eaux de la baie eux même sous l'influence des égouts de la partie est de la ville d'Alger et du flux de oued el Harrach sont autant de raisons qui expliquent la présence de quantités importantes de matières organiques biodégradables ou non.

Les sites N°2 et N°3 en sont les plus affectés. Les valeurs maximales de DCO et de DBO5 pour les trois mois de prélèvement sont enregistrées pour le site N°2 où les responsables du port nous ont signalé que d'importants rejets des unités de l'ENCG s'effectuent à son niveau.

Pour le site N°1 on note une décroissance de la DCO et de la DBO5 pour l'échantillon prélevé en mai du à un faible apport de matières organiques.

Pour ce qui est de la biodégradation du milieu le rapport DCO/DBO5 est compris entre 1.25 et 1.90 pour les échantillons du site N°1, entre 2.43 et 3.22 pour ceux du site N°2 et entre 2.04 et 2.28 pour ceux du site N°3.

D'après ces valeurs de DCO/DBO5 ci dessus, il ressort que le site N°1 est plus ou moins biodégradable contrairement aux sites N°2 et N°3 qui eux ne le sont pas, le rapport étant largement supérieur à 1; ceci est d'autant plus dangereux que les rejets sont permanents et sans aucun traitement préalable.

### III.1.6 Mesure des matieres en suspension

Les matieres en suspension appelees aussi seston est l'un des parametres le plus caracteristique des milieux portuaires. Elles sont composees de matieres vivantes et de matieres inertes organiques et minerales.

#### **o Principe**

La methode consiste a filter sous vide un volume d'eau de mer sur une membrane filtrante afin de retenir toutes les particules en suspension. La meme membrane est sechee et pesee avant et apres filtration. La difference en poids permet de determiner la masse seche de matiere en suspension dans le volume corespondant.

#### **o Mode operatoire**

Le filtre est lave a l'eau distillee puis seche a 105°C pendant une heure apres passage au dessicateur; ce filtre est pese a 0.1 mg pres; un volume de l'echantillon bien homogeneise est verse sur le filtre en appliquant le vide.

Des que le filtre est sec verser 10 a 20 ml d'eau distillee pour en eliminer le sel, source d'erreur par exces.

Le filtre est ensuite seche a 105 °C, refroidi et pese a 0.1 mg pres.

La concentration en MES est donnee par l'expression

$$[ \text{MES} ] \text{ mg/l} = \frac{P2 - P1}{V}$$

P1 : poids du filtre avant filtration (mg)

P2 : poids du filtre apres filtration (mg)

V : volume filtre (l)

#### **Resultats experimentaux**

Les MES des differents sites de prelevement exprimes en mg/l sont rassembles dans le tableau ci-dessous

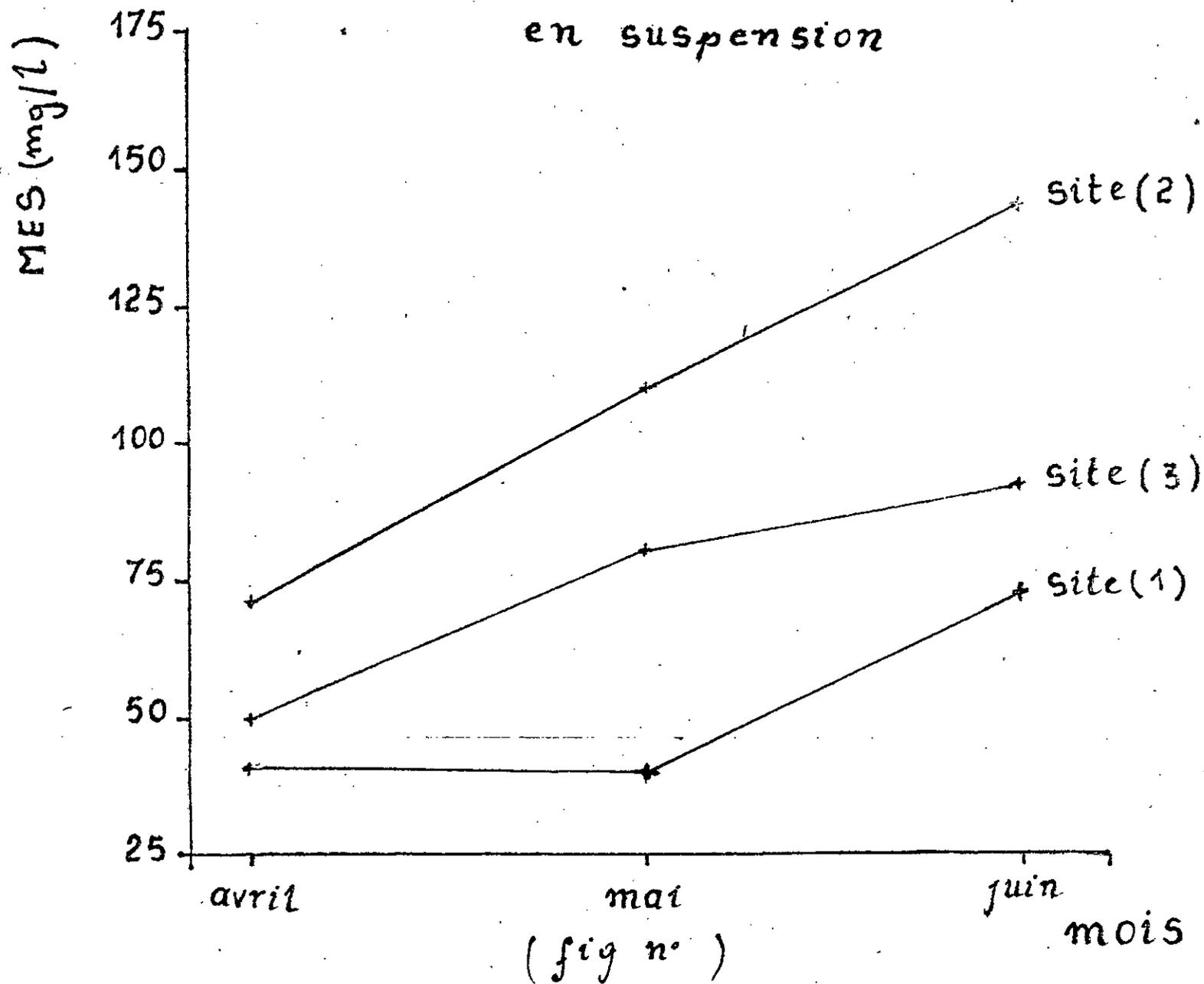
Tableau N° 8

Date de prelevement	Site N°1	Site N°2	Site N°3
20.04.93	41	71	50
22.05.93	39	112	81
22.06.93	73	145	93

Les eaux portuaires sont tres riches en matieres en suspension par suite des apports fluviaux, de l'erosion des cotes et surtout des rejets issus des activites humaines.

Les valeurs de MES obtenues varient entre 41 mg/l et 145 mg/l. elles sont minimales pour le site N°1 et maximales pour le site N°2 du fait de l'intensite des apports et des vents nord-ouest tres frequents, ainsi que des marées qui entraînent les matieres en suspension et les accumulent au niveau des quais. Ces matieres reduisent la transparence de l'eau de mer et de ce

# Variation des matières en suspension



fait, empêchent la lumière de pénétrer diminuant ainsi l'activité photosynthétique. C'est ce qui expliquerait en partie les teneurs très faibles en oxygène dissous enregistrées au niveau de ce même site.

### III.1.7 Mesure de la turbidité:

L'association américaine de la santé publique définit la turbidité comme suit :

" la turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière plutôt que sa transmission en ligne droite à travers l'échantillon".

Elle est mesurée à l'aide d'un turbidimètre LTP4 calibre avec des étalons avant utilisation.

#### **Resultats experimentaux**

Les valeurs de la turbidité sont données en unité nephelométrique (NTU)

Tableau N° 9

date de prelevement	Site N°1	Site N°2	Site N°3
20.04.93	60.3	100.8	71.5
22.05.93	99.7	159.0	115.2
22.06.93	107.5	205.9	132.4

La turbidité est fonction de la concentration, de la taille, de la forme et des coefficients de réflexion ou de réfraction des particules en suspension.

Elle est très importante dans les échantillons du site N°2.

C'est ce qui confirme l'abondance des matières en suspension.

Elle est moins importante au niveau du site N°1.

Comme les matières en suspension, la turbidité augmente en fonction du temps.

### III.2 Prelevement en profondeur

D'après les paramètres physico-chimiques mesurés lors des deux prélèvements, on constate que le site N°2 ayant entre autres les plus faibles teneurs d'oxygène dissous et les plus grandes valeurs de DBO5, de DCO et des MES est le site le plus pollué relativement aux sites N°1 et N°3; c'est donc au niveau de ce site que nous avons effectué trois prélèvements en profondeur (0, 50 et 100 cm).

Ces derniers ont été réalisés à l'aide d'un système constitué d'une barre graduée fixée sur la bouteille et une autre à l'extrémité de laquelle est fixé un bouchon de liège recouvert d'une feuille d'aluminium. Ce système permet d'ouvrir et de fermer la bouteille de prélèvement à la profondeur désirée.

#### Resultats experimentaux

Tableau n° 10

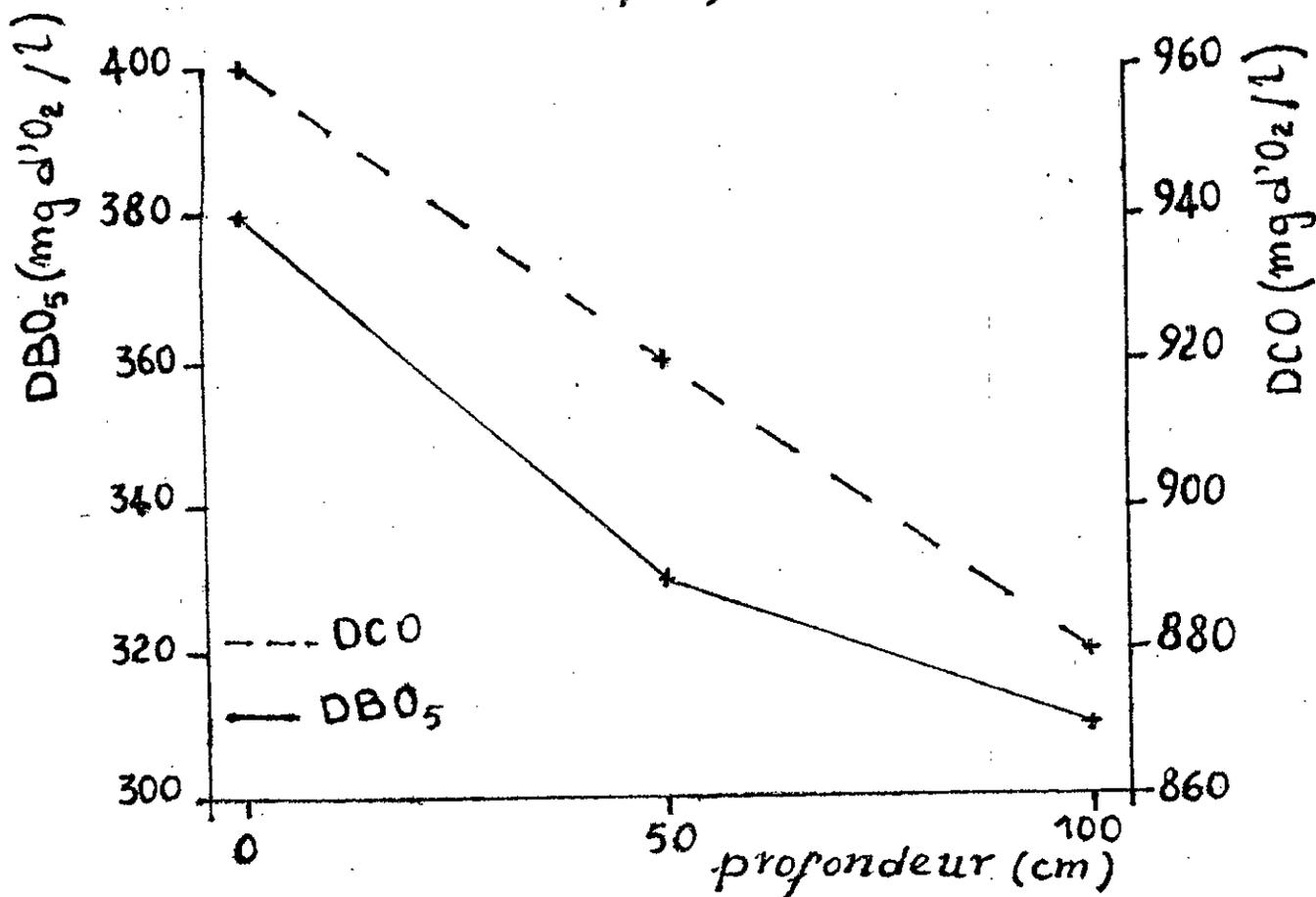
profondeur (cm)	0	50	100
temperature (°C)	25	24.5	24.5
oxygene dissous (mg/l)	2.36	2.32	2.24
pH	9.30	8.85	8.70
DBO5 (mg d'O2/l)	380	330	310
DCO (mg d'O2/l)	960	920	880
MES (mg/l)	145	130	126
Turbidite (NTU)	203.0	184.6	185.1

Ces résultats montrent que la colonne d'eau est polluée. Les teneurs en oxygène dissous diminuent en fonction de la profondeur; ceci peut être expliqué par une diminution de l'activité photosynthétique et par la présence de la couche d'hydrocarbures à la surface qui empêche la reoxygénation du milieu.

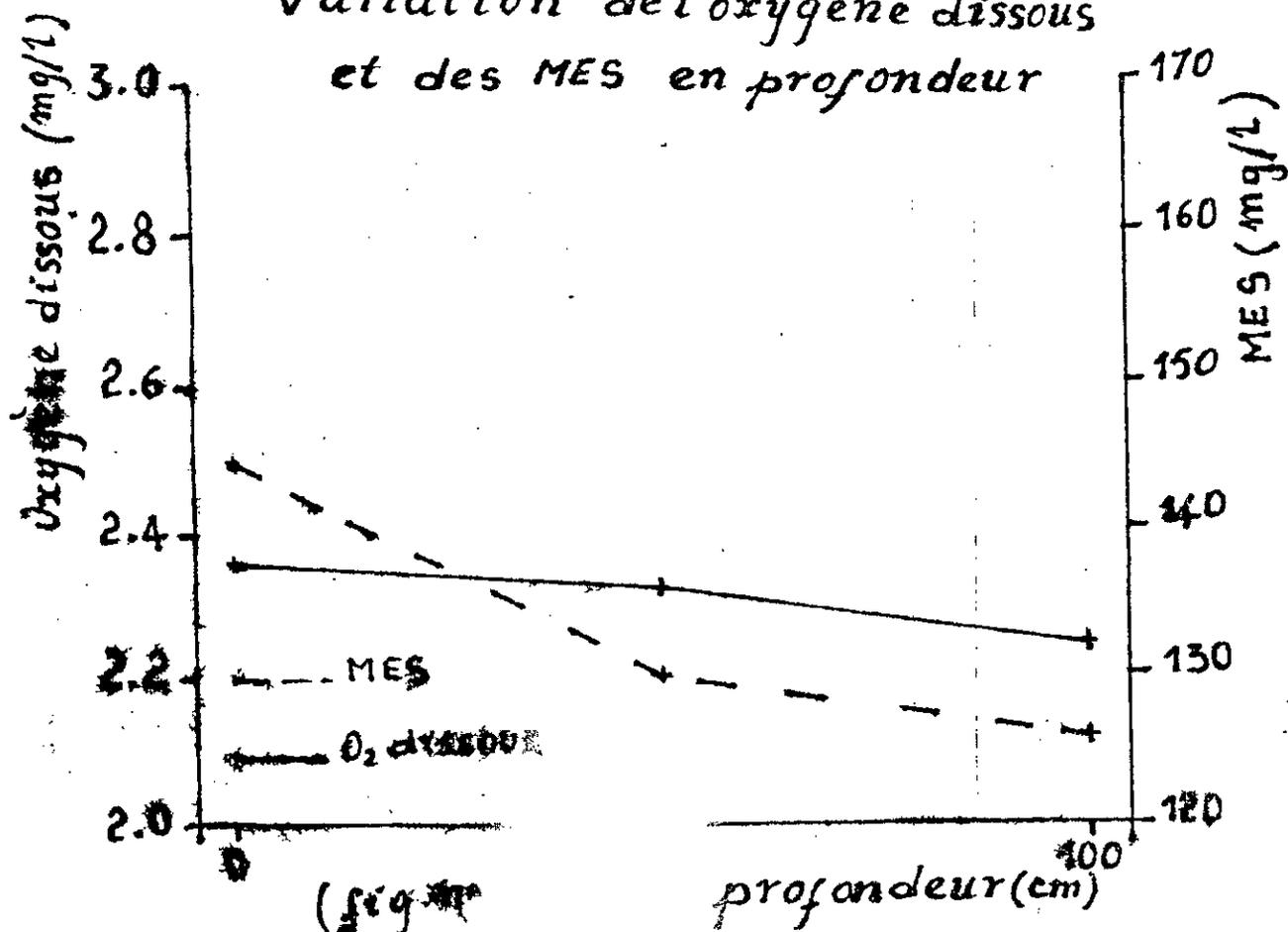
Le pH, la DBO5 et la DCO diminuent aussi en fonction de la profondeur; cette diminution est due au mélange dynamique des masses d'eau.

Quant aux matières en suspension, la présence de matières grasses et d'hydrocarbures favorise la coalescence à la surface et se trouvent donc en quantité moindre en profondeur.

### Variation de la $DBO_5$ et de la DCO en profondeur



### Variation de l'oxygène dissous et des MES en profondeur



#### IV DOSAGE DES HYDROCARBURES TOTAUX PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE.

La méthode d'estimation des hydrocarbures par infra-rouge est intéressante par sa rapidité de mise en oeuvre. Elle donne un indice global de contamination par les hydrocarbures.

On a utilisé la méthode qui s'inspire des normes expérimentales T 90-114 et T 90-203 de l'AFNOR

##### IV 1 PRINCIPE :

Les hydrocarbures sont extraits par le tétrachlore de carbone. L'extrait est purifié par chromatographie sur colonne garnie d'un agent absorbant après quoi la solution chromatographique est analysée par spectrométrie infra-rouge.

La méthode s'applique à tous les hydrocarbures extractibles au tétrachlore de carbone et susceptibles d'absorber le rayonnement infra-rouge dans la région comprise entre 2800 et 3000 cm correspondant aux vibrations de valence pour les liaisons CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.

Cette méthode s'applique essentiellement aux hydrocarbures aliphatiques et aux composés aromatiques alkylés.

##### IV 2 APPAREILLAGE :

- \* Verrerie
- \* Ampoule à décanter de 2 l
- \* Fioles de 50 ml
- \* Pipette de 20 ml
- \* Colonne de chromatographie en verre de 30 cm de hauteur et de 1 cm de diamètre intérieur munie d'un robinet.
- \* Rapies filtres sans graisse
- \* Agitateur mécanique d'ampoules
- \* Balance de précision
- \* Spectromètre infra-rouge

##### IV 3 REACTIFS

- \* Acide chlorhydrique de qualité analytique
- \* Sulfate de sodium anhydre pour analyse
- \* Tétrachlore de carbone, qualité pour spectroscopie (MERCK) la qualité est vérifiée par le spectre infra-rouge.
- \* Agent adsorbant : silice adsorbante modifiée par la présence de magnésie (Mg 15.5% -SiO<sub>2</sub> : 84% -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1%) commercialisée sous le nom de Florisil
- \* Solution étalon :
  - Hexadécane (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) "RIEDEL - DEHAEN" pour analyse pureté 99% M = 226.45 g/mole D.77.

- Toluène ( C7 H8 ) "MERCK" pour analyse  
pureté 99.5% M = 92.14 g/mole. d = 0.867.

#### IV 4 ECHANTILLONAGE:

L'échantillon est acidifié après prélèvement à un PH voisin de 2 par l'acide chlorhydrique et gardé à une température de 4°C.

#### IV 5 MODE OPERATOIRE:

##### IV 5.1 EXTRACTION

L'extraction est faite avec le tétrachlorure de carbone pour deux raisons :

- il ne possède pas de signal à 2925 cm
- la majorité des hydrocarbures sont extractibles par ce solvant. Le rendement obtenu par l'extraction est proche de 100% pour divers types d'hydrocarbures ( communication symposium international 91 ) un volume  $V_0$  de 1 litre échantillon est versé dans une ampoule à décanteur. On lui ajoute 50 ml de tétrachlorure de carbone, soit  $V_0$ .

L'ampoule est agitée vigoureusement à l'aide de l'appareil. Pendant 15 mn. On laisse décanter 10 mn et on soutire la phase organique.

##### IV 5.2 S'ÉCHAGE :

Pour éliminer les traces d'eau, l'extrait est filtré sur un papier filtre contenant 1 g de sulfate de sodium anhydre. Ce produit est purifié par passage au four à 300°C pendant une nuit.

##### IV 5.3 CONCENTRATION :

L'extrait recueilli est concentré à 5 ml environ par un jet d'azote pur. Cette opération est menée délicatement pour éviter tout risque de perte d'hydrocarbures surtout ceux qui ont point d'ébullition bas.

Une meilleure concentration serait réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C sous pression réduite, vu l'indisponibilité de cet appareil, nous étions dans l'obligation d'effectuer une concentration par un jet d'azote.

##### IV 5.4 PURIFICATION :

La purification a pour but d'éliminer les composés organiques notamment les lipides extraits en même temps que les hydrocarbures.

##### Préparation de la colonne :

On place de la laine de verre à extrémité inférieure de la colonne

#### Chromatographie du filtrat :

On introduit les 5 ml de l'extract concentré dans la colonne et on recueille l'extract purifié on poursuit l'éluision avec le  $\text{CCl}_4$  jusqu'à un volume  $V_2 = 20\text{ml}$  l'extract purifié est prêt pour la mesure par spectrométrie infra-rouge.

Note : le Florisil est activé à  $300^\circ\text{C}$  puis désactivé par addition de 5% d'eau avant son utilisation.

#### IV 5.5 ANALYSE INFRA-ROUGE :

On utilise pour effectuer les mesures un appareil de type PERKIN-ELMER 782 Infrared spectrophotomètre par référence à une courbe étalonnage.

##### \* Mode opératoire :

Une cellule constituée de deux fenêtres infra-rouge séparé par un joint et montée dans un support métallique qui s'adapte sur seringue par l'extract purifié au niveau des trous percés dans le support et l'une des fenêtre. Des bouchons en Téflon permettent d'obturer les orifices.

Une fois la cellule placée dans l'appareil, ce dernier enregistre le spectre correspondant entre 200 et 4000  $\text{cm}$ .

On déterminé ensuite les absorbants à 2925  $\text{cm}$  c'est le nombre d'onde qui correspond au vibrations de valence C-H des groupes  $\text{CH}_2$ .

##### \* Détermination des absorbants :

Le spectre infra-rouge obtenu donne la transmission en fonction des nombres d'ondes les absorbants sont obtenues par la méthode des tangentes qui consiste à lire les intensités incidente  $I_0$  et transmise  $I_T$  sur le spectre à 2924  $\text{cm}$  et à calculer l'absorbance selon la loi de BEER-LEMBERT

$$A = \log ( I_0 / I_T )$$

Voir la méthode de détermination des intensités incidente et transmise sur la spectre IR N° dans l'annexe.

#### IV 5.6 ETALONNAGE :

Le polluant du port d'Alger est très complexe sa composition exacte est inconnue.

On prendra donc comme étalon le mélange proposé par l'API ( American petroleum institut )

Il est constitué de :

- Hexadecane : 37.5 %
- Iso octane : 37.5 %
- Toluène : 25.

a Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est établie à partir de concentrations connues en mélange API et d'absorbances déterminées par la méthode des tangentes.

Tableau N° 11

Concentration (mg/l)	0	10	50	100
Absorbance	0.03	0.26	0.69	1.25

### 0 expression des resultats

La concentration C d 'hydrocarbures dans le CCL4 est determinee d 'apres la courbe d 'etalonnage.

Dans l 'echantillon preleve cette concentration est calculee a partir de cette expression :

$$[ \text{Hydrocarbures} ] \text{ (mg/l)} = C \cdot \frac{V_0}{V} \cdot \frac{V_1}{V_p}$$

avec

- C : concentration d 'hydrocarbures dans l 'extrait de CCL4
- V<sub>0</sub> : volume de CCL4 ajoute a l 'echantillon pour l 'extraction (ml)
- V<sub>p</sub> : volume de l 'extrait soumis a la purification (ml)
- V<sub>1</sub> : volume total apres purification (ml)
- V : volume d 'echantillon d 'eau de mer (l)

o Courbe d'etalonnage :

La courbe d'etalonnage est etablie a partir de concentrations connues en melange API et d'absorbances determinees par la methode des tangentes.

Tableau N° 11

Concentration (mg/l)	0	10.	50	100
Absorbance	0.03	0.26.	0.69	1.25

#### IV.5.7 Resultats experimentaux :

Le volume total de l'échantillon d'eau de mer sur lequel on a effectuée l'extraction est  $V = 1$  l,  $V_0 = 50$  ml,  $V_p = 5$  ml,  $V_1 = 20$  ml

##### IV.5.7.1 Prelevement en surface

Les concentrations d'hydrocarbures totaux extraits des échantillons prélevés en surface et exprimées en mg/l sont les suivantes :

Tableau N° 12

Date de prelevement	Site N° 1	Site N° 2	Site N° 3
20.04.93	0.90	4.80	1.45
22.05.93	0.84	5.62	1.80
22.06.93	0.70	4.00	2.10

Les hydrocarbures présentent des variations spatio-temporelles importantes selon la proximité des sources de contamination et les périodes de prélevement.

Les valeurs sont comprises entre 0.70 et 5.62 mg/l. Le site N° 2 présente les plus fortes concentrations.

On a constaté d'après l'état des navires fournis par la capitainerie un trafic plus intense de tanker avant le deuxième prélevement avec toutes les opérations de chargement, de déchargement et de déballastage au quai 36; c'est ce qui expliquerait la concentration de 5.62 mg/l relevée.

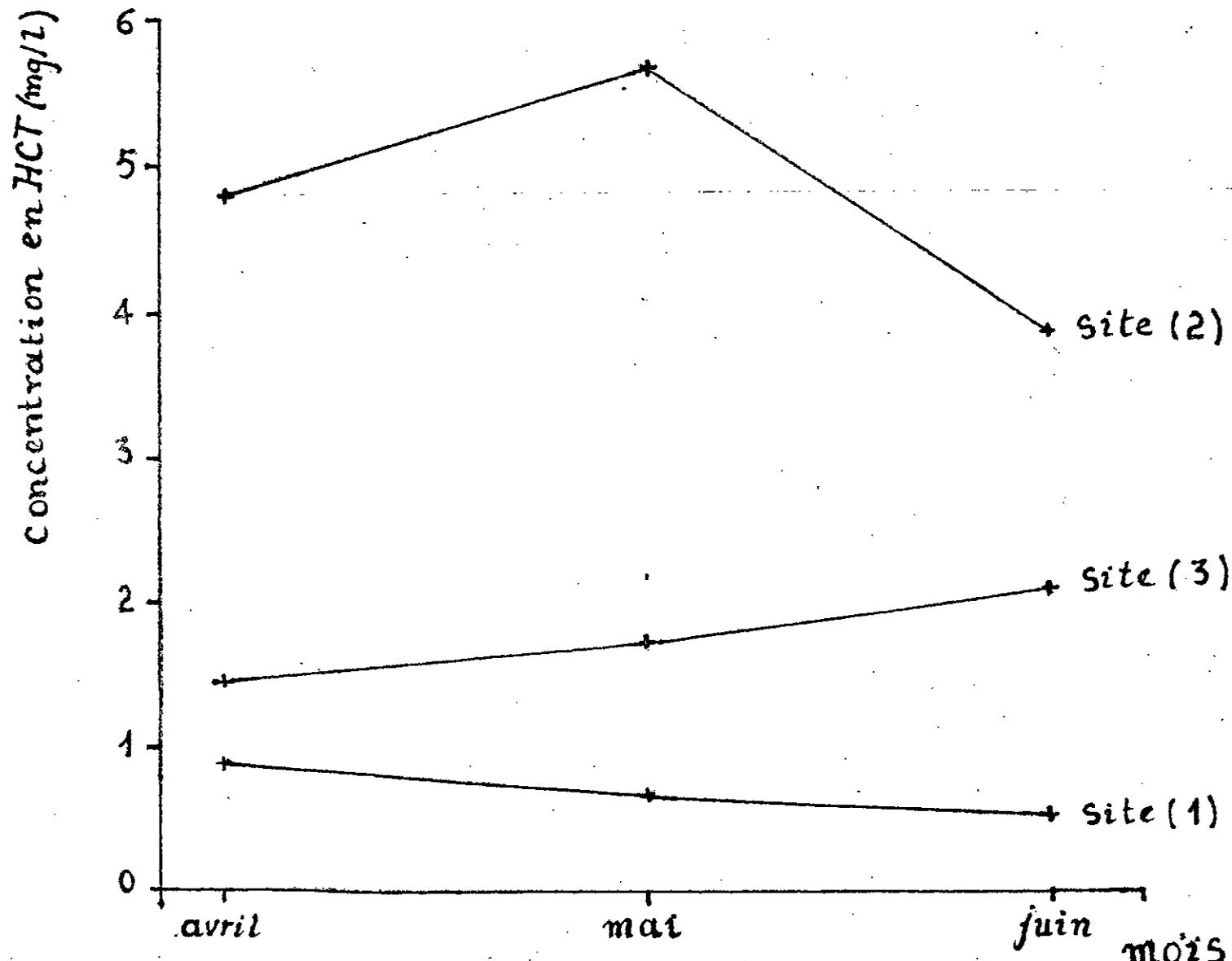
Au niveau du site N° 1 la concentration décroît; ceci est dû aux vents et courants qui, après l'apport relativement important d'hydrocarbures par oued el-harrach qui est soumis au flux de la raffinerie d'Alger.

Lors du premier prélevement, renouvellent l'eau du site et entraînent les hydrocarbures vers les zones où l'eau stagne.

Au niveau du site N° 3 la concentration augmente après chaque prélevement.

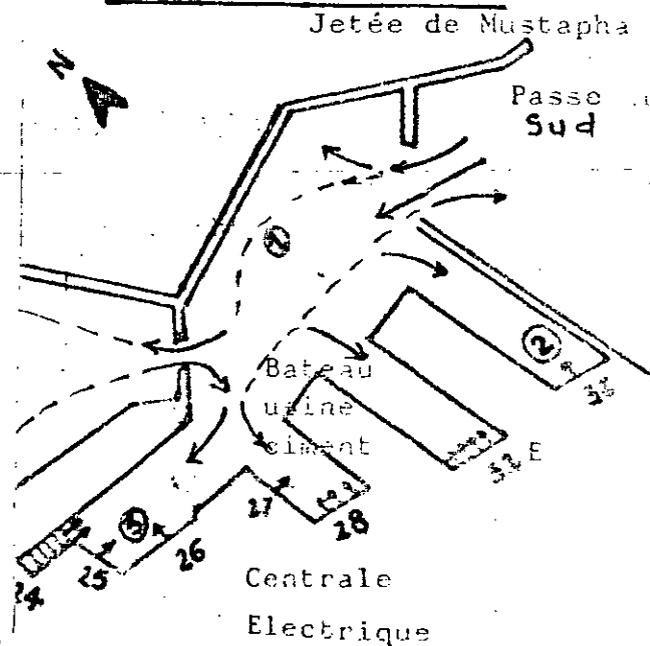
Les trois sites sont influencés par les apports des bassins du vieux port et de l'agha; Le site N° 2, ainsi que le site N° 3, constituent des zones d'accumulation d'hydrocarbures.

# Variation des teneur des Hydrocarbures totaux



( fig n° )

## Position des sites



## observations générales

### avril

- mer agitée
- vent souffle dans toutes les directions. Vitesse: 20-30 km/h

### mai

- mer calme
- Vent Nord-Ouest Vitesse: 10-20 km/h

### juin

#### IV.5.7.2 Prelevement en profondeur

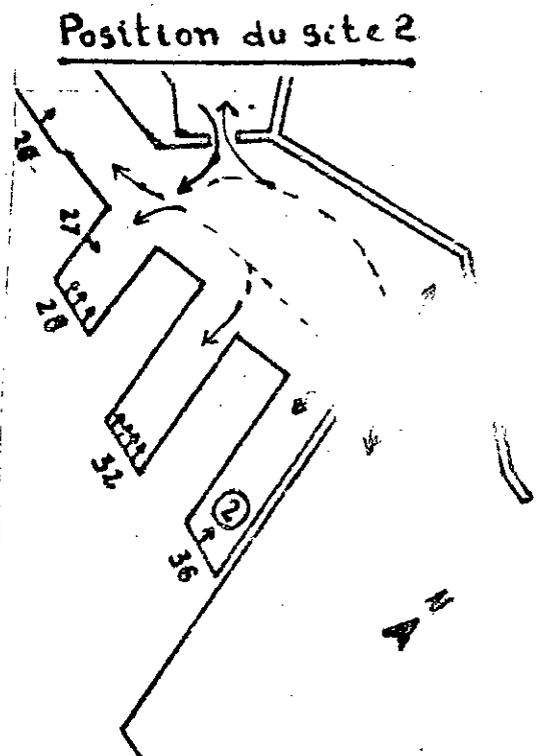
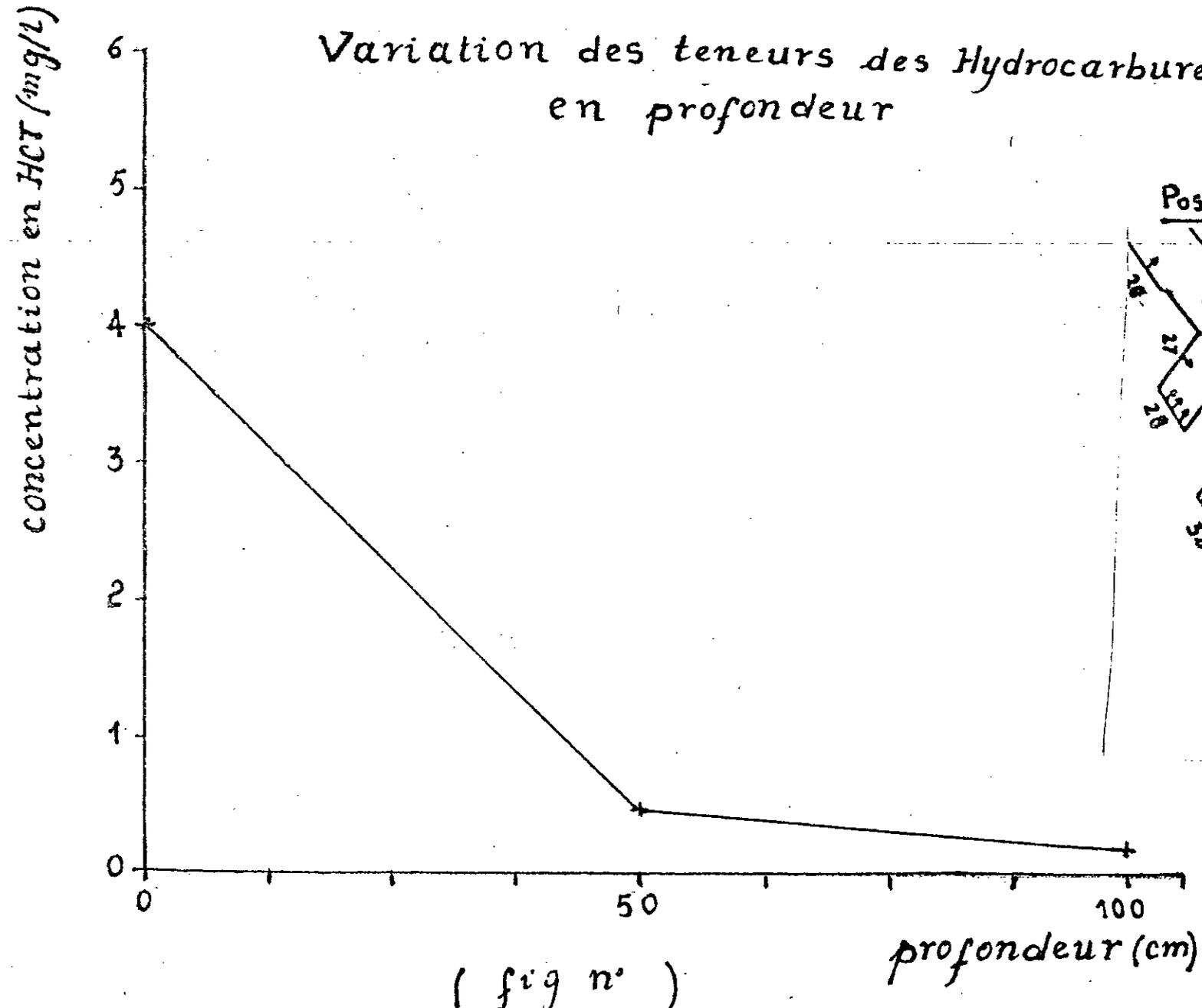
Les concentrations en hydrocarbures totaux des echantillons preleves a differantes profondeurs sont donnees par le tableau suivant :

Tableau N° 13

Profondeur (cm)	0	50	100
HCT (mg/l)	4.0	0.5	0.2

La diffusion des hydrocarbures est attribuable generalement au melange dynamique des masses d'eau, a la nature des hydrocarbures deverses et a leur evolution physique et chimique. Les teneurs observees aux differentes profondeurs montrent que la colonne d'eau est contaminee; neanmoins, cette contamination est faible relativement a la surface grace d'une part a l'evaporation tres importante en periode d'ete et d'une autre a la sedimentation favorisee par l'abondance des matieres en suspension dans ce site. Aussi, d'apres CHEBLI, il y'a un mecanisme presque conservatoire des eaux de surface. Ceci revel une grande importance dans le cas des hydrocarbures, aptes a demeurer dans les couches superficielles de la mer, et se retrouvent donc en faibles teneurs en profondeur.

# Variation des teneurs des Hydrocarbures totaux en profondeur



- observations générales:
- temps ensoleillé  
T = 28°C
  - Vent Nord-Ouest  
Vitesse 10-30 km/h

( fig n° )

## V. Dosage des hydrocarbures aromatique par spectrofluometrie

La spectrofluométrie UV, technique très sensible permet de quantifier les hydrocarbures aromatiques qui représentent un indice de pollution pétrolière.

Elle est préconisée par l'UNESCO pour la surveillance de la pollution par les hydrocarbures en mer.

### V.1 Principe

Les hydrocarbures sont extraits par du tétrachlorure de carbone. L'extrait est purifié par chromatographie d'adsorption, repris par l'hexane et analysé par spectrofluométrie UV.

### V.2 Mode opératoire

Le  $\text{Ccl}_4$ , ne convenant pas pour les analyse par fluorescence, est remplacé par l'hexane qui n'absorbe pas entre 300 et 400 nm. On prend l'extrait qui a servi a l'analyse par infra-rouge, on l'évapore à sec sous jet d'air ou d'azote purifié et on reprend par 5 ml d'hexane les hydrocarbures subissent une deuxième purification.

### V.2.1 Fractionnement :

L'extrait obtenu contient deux fractions:  
une fraction aliphatique saturée et une fraction aromatique.  
Le fractionnement permet la séparation de ces deux fractions.  
Cette opération peut être réalisée dans la colonne qui a servi à la purification.

### .Préparation de la colonne:

On introduit dans la colonne

- 5g de gel de silice (activé à 150°C pendant une nuit)
- 5g d'alumine

- 1g de sulfate de sodium anhydre  
et on fait passer respectivement:

- 10 ml d'hexane
- 10 ml d'hexane/dichlorométhane (70/30%)
- 10 ml d'hexane

On fait passer l'extrait à travers la colonne

l'éluat chromatographique est analysé par un spectrofluorimètre UV.

L'émission de fluorescence est mesurée entre 310 et 500 nm.

La fluorescence maximale se situe à 360 nm pour les dérivés du benzène et les composés aromatiques polynucléaires.

### V.3 Etalonnage

Le chrysène est préconisé comme étalon, la gamme d'étalonnage se situe généralement entre 0 et 1 µg/ml de chrysène.  
Les dilutions sont faites avec l'hexane.

Expression des résultats:

Les concentrations d'hydrocarbures aromatiques sont données par

$$[\text{hydrocarbures}] (\mu\text{g/l}) = C \frac{V_1}{V_2}$$

avec :

C: concentration d'hydrocarbures dans l'extrait purifié déterminée d'après la courbe d'étalonnage (µg/l)

V1: volume de l'extrait purifié (l)

V2: volume d'échantillon d'eau de mer (l)

On n'a pas pu quantifier les hydrocarbures aromatiques par spectrofluorimétrie à cause de la non disponibilité du chrysène. Néanmoins, pour déterminer la quantité de la fraction aromatique, nous avons utilisé les spectres obtenus par spectrométrie infra-rouge, et déterminer le rapport entre l'aire du pic enregistré entre 1450 et 1600 cm correspond aux vibrations de valence des aromatiques et l'aire du pic enregistré entre 2800 et 3000 cm à partir duquel nous avons quantifié les HCT. Le rapport donne la proportion de la fraction aromatique par rapport à celle

après calcul nous avons trouvé les teneurs des Hydrocarbures aromatiques suivantes :

Site n°1 en surface

date de prélèvement	avril	mai	juin
rapport (%)	0 8.0	10.2	10.7
HA (ug/l)	7 2	8 6	7 5

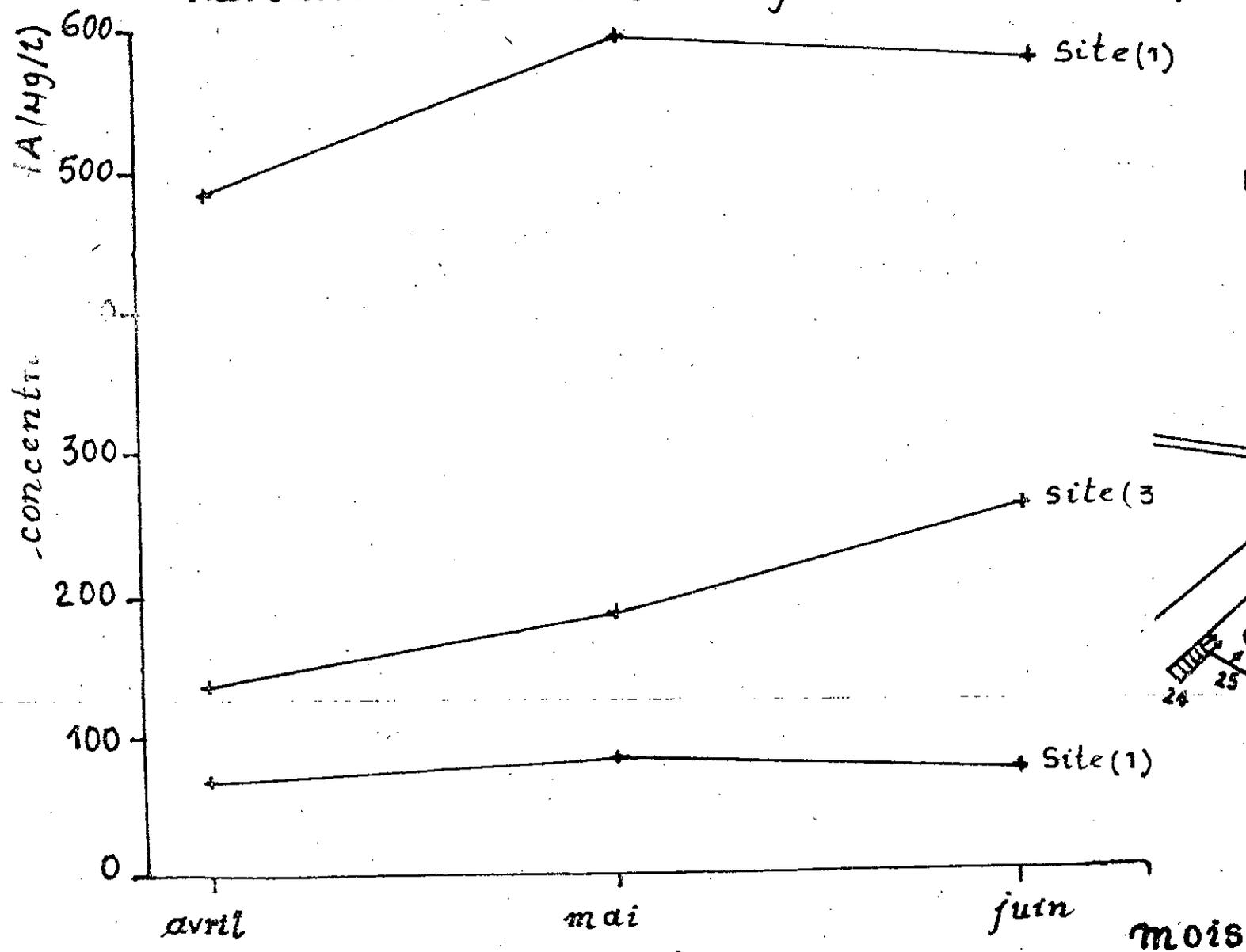
Site n°2 en surface

date de prelevement	avril	mai	juin
rapport (%)	10.1	10.6	14.6
HA (ug/l)	485	594	584

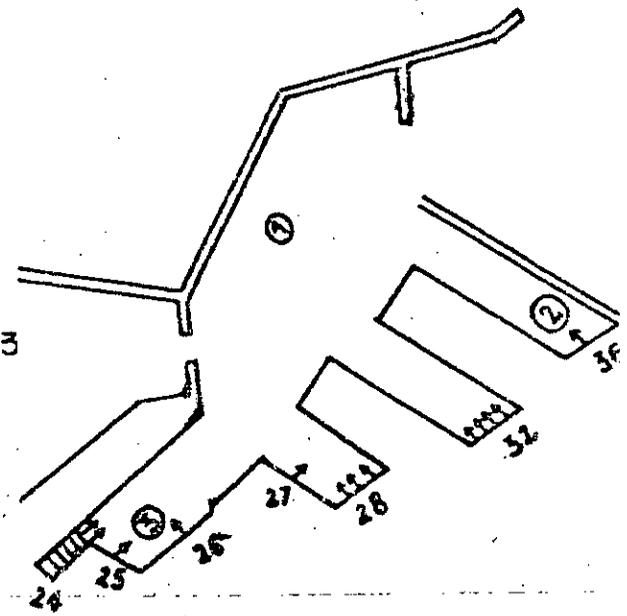
Site n°3 en surface

date de prélèvement	avril	mai	juin
rapport (%)	0 9.5	10.3	12.4
HA (ug/l)	138	185	260

# Variation des teneurs des Hydrocarbures aromatiques en surface



Position des Sites



( fig n° )

Site n°3 en profondeur

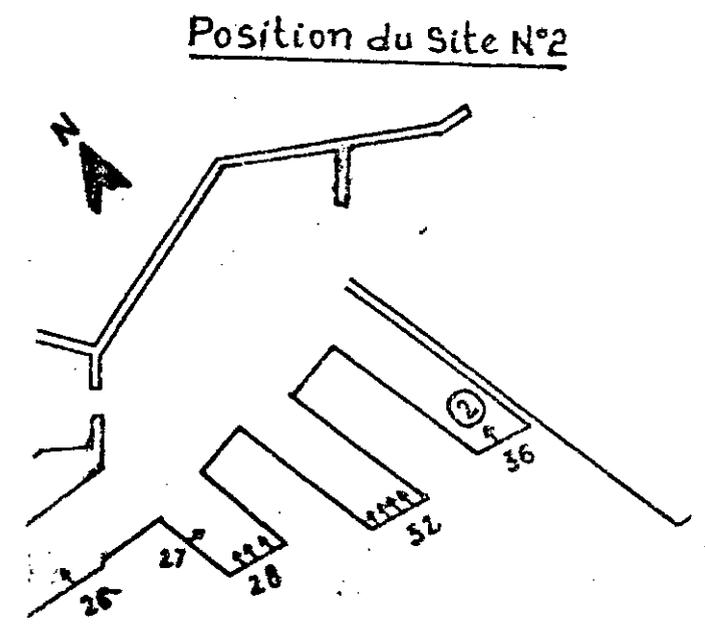
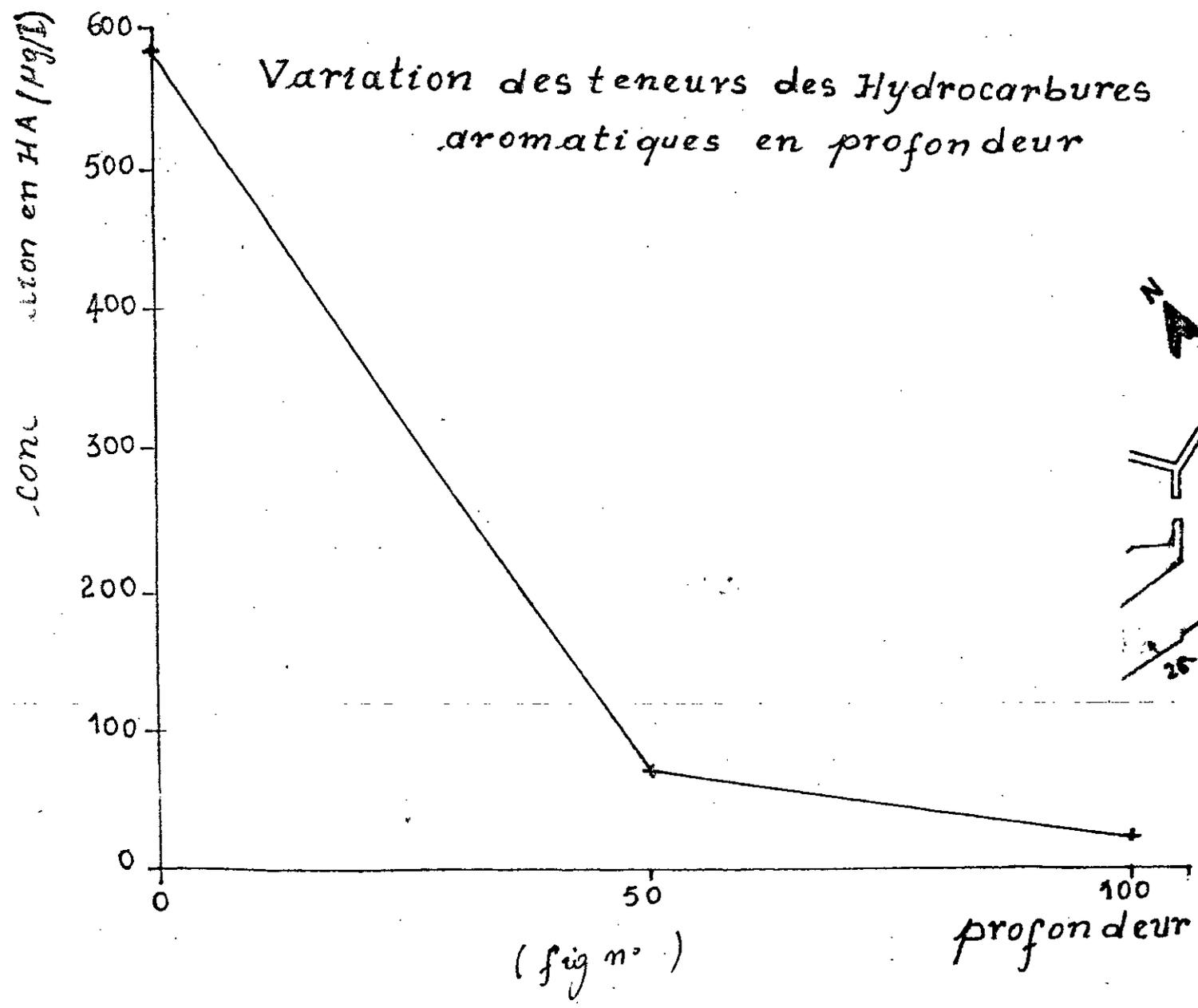
profondeur (cm)	0	50	100
rapport (%)	14.6	13.3	12.8
HA (ug/l)	58.4	66.5	25.6

On constate que même si les valeurs de concentrations en hydrocarbures aromatique ainsi déterminé ne sont aussi précises que ceux mesurées par spectrofluométrie, elles nous donnent une bonne approche des concentrations réelles.

Les concentrations varient entre 6.5 et 59.5 ug/l en surface, et 5.5 et 9.0 ug/l en profondeur.

Elles sont très élevées sachant que ROSA considère que 0.3 ug/l peut constituer un indice pollution pétrolière (communication du symposium international de la pollution marine 1991)

des concentrations supérieures à 2ug/l montre que le milieu considéré est pollué. Les valeurs déterminées dans le port d'Alger sont largement supérieures à 2ug/l et ceci est d'autant grave que les hydrocarbures aromatique sont responsables des effets toxiques des hydrocarbures.



## VI. Analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse:

Les hydrocarbures revêtent une grande diversité structurale, dans une large gamme de poids moléculaire, de degrés d'insaturation et d'aromaticité.

Nous allons procéder à l'identification de quelques hydrocarbures contenus dans les échantillons prélevés le 22.06.93.

### VI.1 Principe

L'échantillon est introduit à l'aide d'une seringue dans une colonne de chromatographie, le long de laquelle les produits, après avoir été vaporisés, migrent avec un gaz neutre à des vitesses différentes.

Les produits séparés sont alors dosés par un détecteur et sa réponse est mesurée par électromètre.

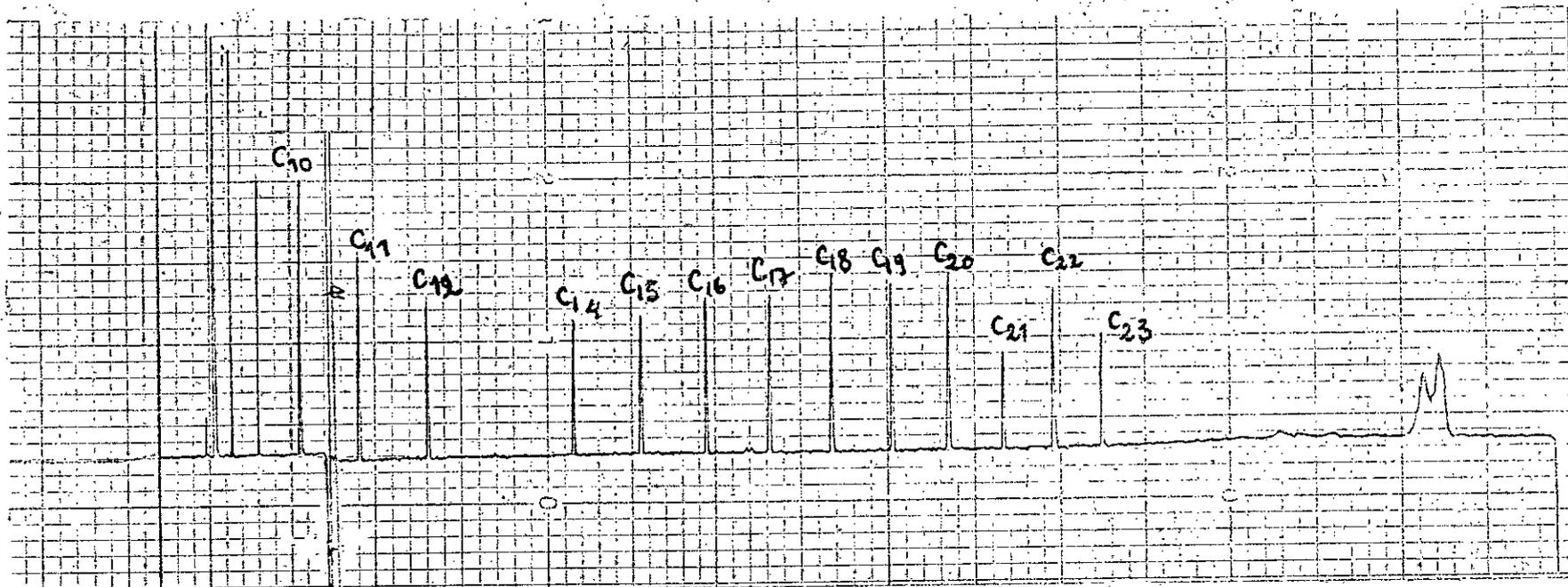
L'enregistreur formera des pics successifs représentant chacun un produit.

Les différents temps de rétention permettent de caractériser les produits par comparaison à des résultats obtenus avec des solutions étalons sous les mêmes conditions de travail (colonne, température, débit...)

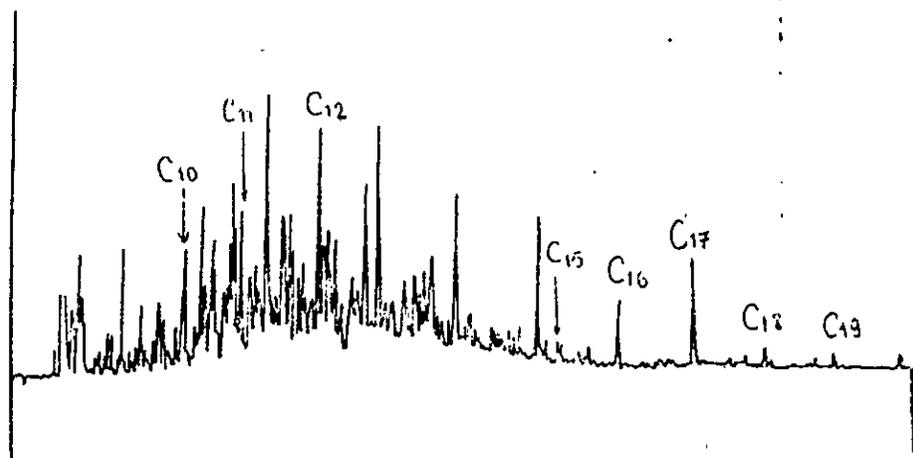
### VI.2 Appareillage et conditions opératoires:

L'appareil d'analyse utilisé est un chromatographe 5730 HP

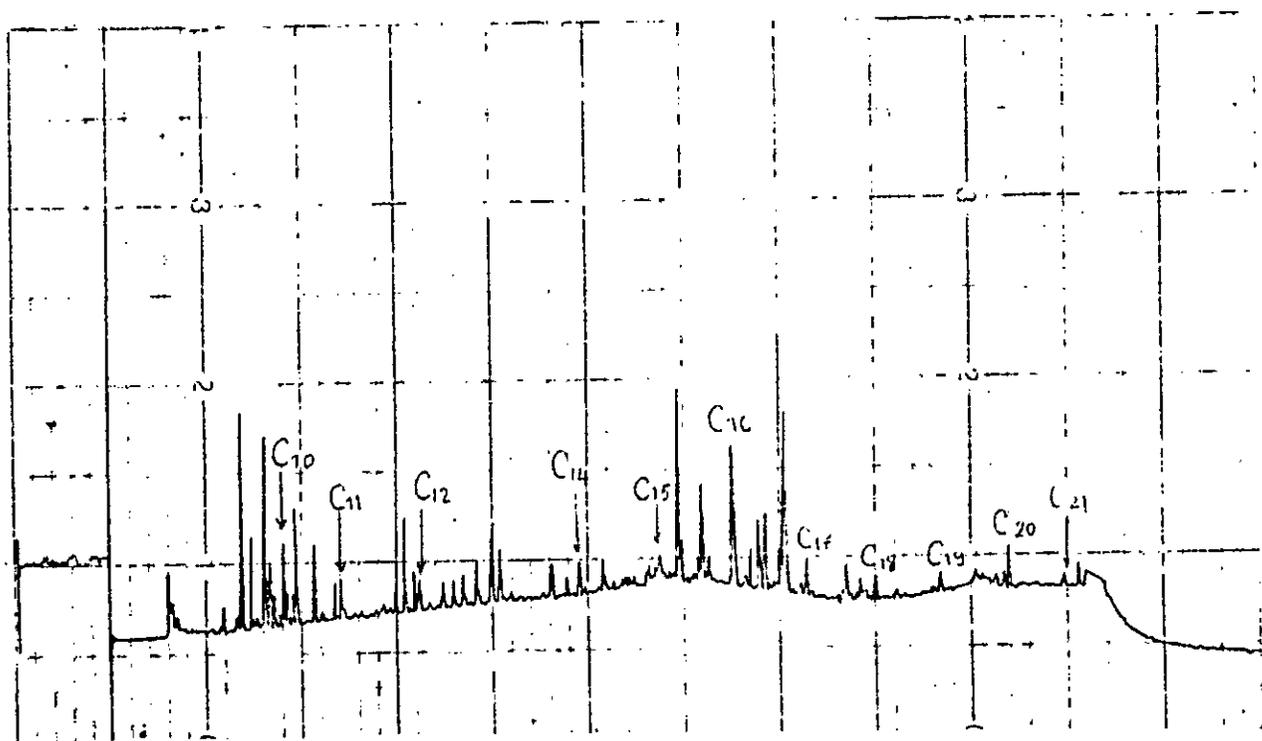
- gaz vecteur: azote u (debit  $q=1,5\text{ml/min}$ )
- système d'injection : - injecteur SPIS
  - rapport de division du flux gazeux 1/50
- colonne
  - capillaire
  - nature DB5
  - diamètre intérieur 0.25 mm
  - longueur 30 m
  - phase stationnaire silicone et 5% dephenyl
- détecteur
  - ionisation de flamme (FID)
  - le gaz de combustion est de l'air reconstitué 20.80%
- enregistreur
  - type 7130A RECORDER
- échantillons
  - solvant: tetrachlorure de carbone
  - volume 0,2ul
- température
  - injecteur 250°C
  - détecteur 300°C
- programmation de température de la colonne:
  - température initiale 70°C
  - vitesse de montée en température 8°C/min



( fig n° ) Chromatogramme du mélange étalon d'alcane



(fig n° ) Chromatogramme de l'échantillon de surface  
Site n° 1



(fig n° ) Chromatogramme de l'échantillon de surface  
Site n° 3

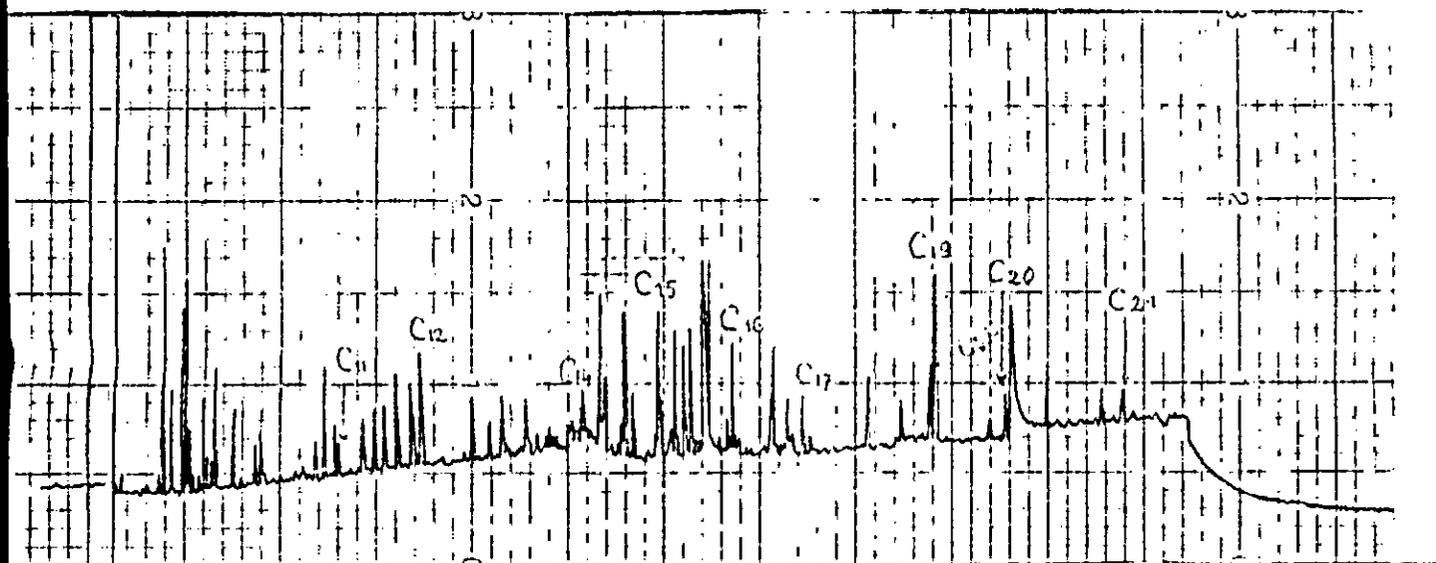


fig n° 1 ) Chromatogramme de l'échantillon de surface du site n° 2.

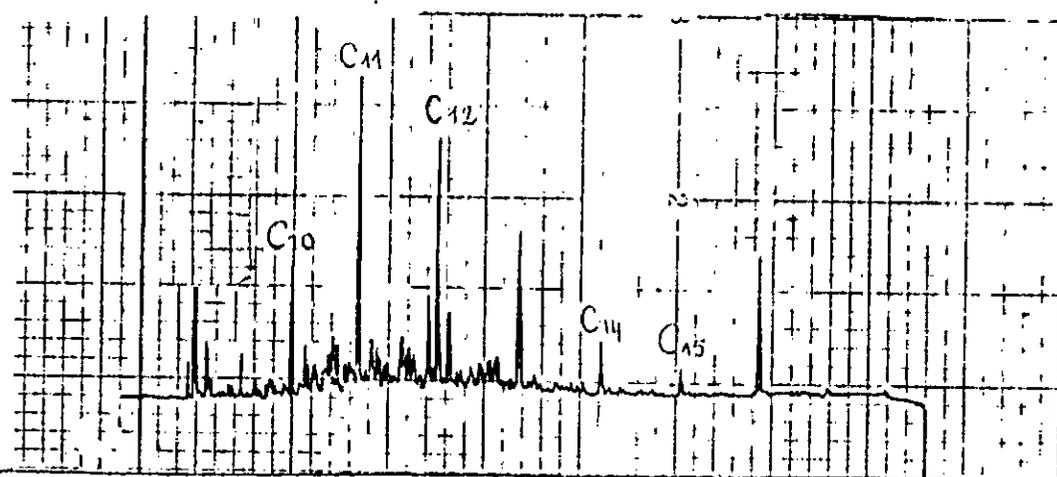
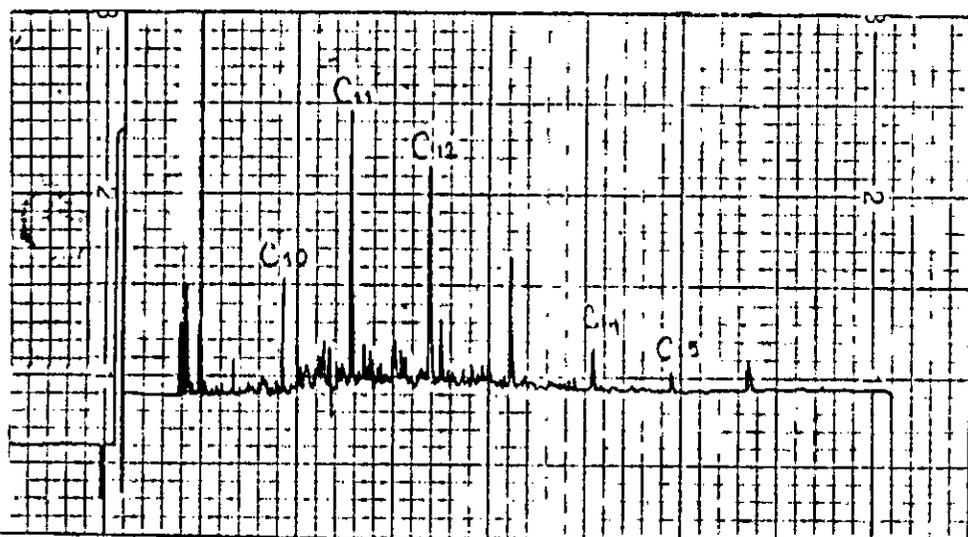


fig n° 2 ) Chromatogramme de l'échantillon du site n° 2 à 50 cm de profondeur.



( fig n° 3 ) Chromatogramme de l'échantillon du site n° 2 à 100 cm de profondeur.

### IV.3 Analyse

L'examen des chromatogrammes obtenus avec les différents échantillons prélevés en surface et en profondeur, ainsi qu'avec un mélange étalon d'alcane (C10 à C23) nous a permis d'identifier certains alcanes extraits par le CCl<sub>4</sub>.

Cette identification montre que les produits pétroliers qui ont participé à la pollution au niveau des trois sites sont des produits moyens.

En effet, nous avons réussi à identifier des composés (alcane) ayant un nombre de carbone compris entre C10 et C19 pour l'échantillon 1 et compris entre C10 et C21 pour les échantillons 2 et 3.

Pour les échantillons prélevés à 0.5 e 10.0 les chromatogrammes correspondants ne présentent pas une grande différence, néanmoins, notons qu'on ne retrouve pas certains composés dans l'échantillon prélevé en surface.

La présence dans le milieu marin de ces produits pétroliers moyens issus entre autre des opérations de déchargement et de dballastage des essences, gas-oils et fuels-oils, et contenant de fortes teneurs en composés aromatiques présentent à cause de leur toxicité des dangers graves pour les biocénoses marines aussi, elle pourrait être la cause de la mort des poissons observés au niveau du site n°2.

#### IV.5 Conclusion de l'étude expérimentale

Les valeurs obtenues des indicateurs de pollution montrent que :

- Le site n°1 profitant du renouvellement de ses eaux qui s'effectue par la passe sud est relativement le moins pollué, on enregistre à son niveau les plus grandes teneurs en oxygène dissous et les plus faibles valeurs de DBO5 et DCO.

- Le site n°2 est le plus affecté, nous avons relevé les plus fortes teneurs en hydrocarbures totaux (4.00 à 5.62 mg/l) et en hydrocarbures aromatiques (6.5 à 59.5 ug/l) ce qui risque de détruire toute la richesse faunistique et floristique du milieu. Aussi l'augmentation de la demande chimique et biologique aura tendance à rendre le site entolrophe.

Les analyses effectuées sur les échantillons prélevés en profondeur ont montré que la colonne d'eau a été contaminée par les hydrocarbures, les concentrations des HCT enregistrées sont de 0.5mg/l à 50 cm et 0.2 mg/l à 100 cm.

Les HA sont de 9.0ug/l à 50cm et de 5.5 ug/l à 100 cm.

Quant à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, elle relève que la pollution par les hydrocarbures dans les trois sites étudiés est due à des produits moyens à fortes teneurs en hydrocarbures aromatiques ce qui par leur toxicité agrave les écologiques.

L'absence en été de turbulence favorise la concentration surtout dans les zones d'accumulation, en hiver sous les conditions météorologiques et océanographiques, les hydrocarbures se dispersent et se dissolvent, ce qui a pour effet de diminuer relativement la pollution.

Le port d'Alger constitue une source très importante de pollution de la baie d'Alger, les teneurs relevées par l'I.S.M.A.L en 1989 évoluent entre 0.2 et 0.6 mg/l avec un taux d'hydrocarbures aromatiques allant de 2 à 5 ug/l.

TROISIEME PARTIE

LUTTE CONTRE LA POLLUTION MARINE  
PAR LES HYDROCARBURES

## I LES MOYENS DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

Lutter contre la pollution par les hydrocarbures c'est d'une part diminuer voire supprimer la pollution délibérée et intentionnelle due à l'usage des hydrocarbures et au transport maritime, d'autre part, prévoir les accidents susceptibles d'entraîner une pollution importante et être en mesure d'agir rapidement en vue de réduire ou d'éliminer les dommages si de tels accidents ont lieu.

Le traitement in situ des eaux soumises à une pollution chronique, cas du port d'Alger se heurte à un double handicap.

- Le travail dans le milieu marin est très difficile à cause des conditions météorologiques et océanographiques.

- Les procédés utilisés pour le traitement génèrent un autre type de pollution (chimique, biologique).

Actuellement aucun traitement in situ n'est effectué dans le port d'Alger.

Neanmoins, le traitement des rejets d'origine tellurique ainsi que les rejets effectués à partir des navires par des procédés adéquats pourra à long terme éliminer la pollution par les hydrocarbures dans le port d'Alger.

### I.1 - Traitement des rejets chargés en hydrocarbures

#### I.1.1 - rejets d'origine tellurique

Les eaux chargées en hydrocarbures issues des raffineries et des industries de produits à base d'hydrocarbures doivent être traitées. Les procédés choisis pour leur traitement doivent tenir compte de leur nature et de leur conditions de rejets.

Lorsque les hydrocarbures sont rassemblés en nappe à la surface de l'eau, on peut employer un collecteur pour les récupérer. On peut si cela n'est pas possible procéder par épandage de produits agglomérant ou dispersant : cas de déversement accidentel.

Par contre, lorsque les hydrocarbures sont dispersés dans l'eau, deux cas sont à envisager selon la taille et le type d'émulsion.

##### **\* émulsions primaires :**

dont la taille moyenne des gouttelettes émulsionnées est de 100 µm. Après avoir été soumises à une agitation, ces gouttelettes se rassemblent en une phase mixte sous l'effet de la flottabilité et coalescent progressivement.

De simples décanteurs suffiront à assurer la séparation des deux phases.

##### **\* émulsions secondaires :**

la taille moyenne des gouttes est de l'ordre de quelques microns. Ces émulsions présentent une grande stabilité et plusieurs types de traitement sont alors possibles.

##### **- Procédés physico-chimiques :**

Ce sont des procédés comme la coagulation-floculation qui donnent de bons résultats lorsque la qualité de l'effluent est constante. Mais ils produisent des boues huileuses et le coût de fonctionnement ainsi que des réactifs est élevé.

- Procédes d 'absorption sur divers matériaux :

De nombreux brevets ont été déposés proposant des produits absorbants. Le greffage de molécules hydrophobes telles que les amines aliphatiques sur des matériaux minéraux tels que sable ou brique conduit à des solides présentant une affinité très grande pour les hydrocarbures dispersés dans l 'eau. ESPINOSA ET GOMA ont démontré que les capacités d 'absorption de ces matériaux sont importantes. Ils sont utilisables en dépollution type marée noire ou en dépollution par percolation au travers de garnissages. Toutefois aucun mode de régénération de ces produits n 'est proposé.

- Procédes favorisant la coalescence des gouttelettes.

Ils reposent sur l 'emploi de résines oleophiles obtenues par fixation d 'un tensio-actif-ionique sur des résines échangeuses d 'ions de type commercial.

La séparation des deux liquides non miscibles dans un coalesceur à résine oleophile est basée sur l 'interception des microgouttes par le solide coalesceur et la fixation de ces microgouttes par le garnissage avec formation d 'un film, puis écoulement séparé des deux phases à travers le lit coalescent.

Les teneurs d 'hydrocarbures à la sortie du lit peuvent varier de 1 mg/l pour le traitement de condensats chargés en huile lourde à 10 mg/l pour une application de dépollution d 'une eau chargée en supercarburant (Aurelle, 1978).

- Procédes biologiques :

La biodegradation des produits pétroliers rejetés en mer par une raffinerie a fait l 'objet de plusieurs études. Il en ressort d 'après TAGGER, DEVEAE et LE PETIT que la concentration de l 'effluent en hydrocarbures doit atteindre un seuil supérieur à 50 mg/l pour qu 'un développement important de micro-organismes puisse se produire.

Le potentiel de dégradation de la microflore présente dans l 'eau de mer paraît s 'exercer à l 'égard de la plupart des structures moléculaires constitutives des hydrocarbures. Il est le plus élevé pour les eaux provenant des zones affectées par les rejets chroniques très chargés en hydrocarbures. Cependant, l 'existence d 'une concentration minimale au-dessous de laquelle la biodegradation est faible, est un des paramètres responsables de la lenteur du phénomène dans les conditions naturelles.

EN conclusion les eaux chargées d 'hydrocarbures issues des activités urbaines et industrielles ainsi que les résidus huileux doivent être collectés et traités par le procédé adéquat avant d 'être évacués à la mer.

Les rejets donc doivent respecter les normes tenant compte du milieu marin et de sa capacité d 'absorption.

### Normes des rejets

Le decret executif N° 93-160 du 10 juillet 1993 paru dans le journal officiel N° 46 le 14 juillet 1993, vise a reglementer les rejets d 'effluents liquides industriels dans le milieu marin.

L 'article 4 stipule que ces rejets ne peuvent etre autorises que :

- S'ils ne dépassent pas a la source les valeurs limites maximales.

- S'ils remplissent les conditions techniques qui tiennent compte notamment :

\* Du debit et du degre de pollution des eaux receptrices et de leur capacite de regeneration naturelle.

\* Des conditions d 'utilisation des eaux receptrices.

\* De la protection de la faune et de la flore et des exigences sanitaires economiques et touristiques.

\* De l 'importance et de la nature du rejet.

Valeurs limites maximales des parametres de rejet  
des installations de deversement industrielles

Parametres	Unites	Valeurs maximales
Temperatures	°C	30
PH	"	5.5 a 8.5
MES	mg/l	30
DBO5	"	40
DCO	"	120
Azote Kjeldahl	"	40
Phosphates	"	02
Cyanures	"	0.1
Aluminium	"	5
Cadmium	"	0.2
Chrome 3 +	"	3.0
Chrome 6 +	"	0.1
Fer	"	5
Manganese	"	1
Mercure	"	0.01
Nickel	"	5
Plomb	"	1
Cuivre	"	3
Zinc	"	5
Huiles et graisses	"	20
Hydrocarbures	"	20
Phenols	"	0.5
Solvants organiques	"	20
Chlore actif	"	1.0
PCB	"	0.001
Detergents	"	2
Tensio-actifs ioniques	"	10

L'article 2 du decret executif N° 93161 du 10 juillet 1993 paru dans le meme journal officiel interdit le deversement dans le milieu marin naturel des huiles et lubrifiants neufs ou usages.

### I.1.2 Rejets d 'hydrocarbures a partir des navires

Pour lutter contre les rejets d 'hydrocarbures en mer a partir des navires, le procede load and top ou encore chargement sur residu est applique depuis 1962 sur beaucoup de navires petroliers. Completes par l 'adjonction de separateurs ,ils permettent de reduire les rejets d'hydrocarbures lors du lavage des citernes ou le ballastage du navire.

Ce systeme assure le pompage des eaux des citernes chargees d 'hydrocarbures vers une ou deux citernes speciales,dont les parois sont equipees de serpontins de rechauffage des hydrocarbures plus legers que l 'eau de mer,viennent a la surface. On chauffe le melange a 60° ou 70 °C pour acclereler la decantation.

Apres la detection de la surface de separation,on pompe l 'eau a un debit de plus en plus lent pour ne pas entrainer le melange. ( VAILLANT 1973).

Le residu est incorpore a la cargaison suivante . Cette petite station d 'epuration qui equipe actuellement la majorite des petoliers de grande capacite permet de ne rejeter que les eaux tres peu polluees et de stocker les residus concentres par traitement afin de les decharger dans les terminaux et les ports de reception

Par ailleurs, certaines mesures necessaires doivent toujours etre prises pour prevenir les risques de deversement accidentel par les petroliers.

Mesures parmi lesquelles on trouve :

- respect des regles de securite de la navigation
- formation des equipages
- capacite de manoeuvre des grands navires
- respect des normes de construction des grands navires
- securite des procedures d 'exploitation
- systeme de separation des trafics
- controle des navires en passage de sortie, d 'entree ou lateral dans les eaux territoriales.

### I.2 Plan de lutte contre les pollutions accidentelles par les hydrocarbures

L 'algerie consciente des risques que constituent en partie les transports petroliers et pouvant induire des pollutions accidentelles aux consequences d 'autant plus dramatiques que l 'essentiel de notre activite economique se developpe a partir de nos cotes, a etabli un plan national d 'urgence appele "POLLUT". Ce plan s 'applique pour toute operation de lutte contre la pollution marine accidentelle occasionnee par les hydrocarbures ou toute autre substance chimique dangereuse pouvant menacer le milieu marin ou le littoral.

Il est mis en oeuvre sur les cotes, dans les eaux territoriales ou en haute mer lorsque la pollution est susceptible de menacer le territoire maritime national.

Les grandes lignes de ce plan sont donnees dans ce qui suit :

#### o L 'alerte

Les centres operationnels locaux sont charges de verifier,de confirmer et de transmettre les informations aux presidents des commissions locales.

## o Le declenchement du plan "pollut"

Sur la base des messages recus, le president de la commission Pollut correspondant decide du declenchement du plan Pollut.

## o Processus de mise en oeuvre du plan Pollut

1 -Après la verification de l 'information, en cas d 'evenement, il faudra arreter le deversement d 'hydrocarbures.

2 -Lorsque le deversement est arrete, il faut eliminer la source de pollution soit par destruction du navire, soit par son remorquage.

3 -Lorsque le deversement est arrete ou en meme temps que l 'on procede a cette action, il y 'a lieu de procede au confinement et a la recuperation de la nappe d 'hydrocarbures deversee. Cette operation n 'est possible que si les personnels et les equipements sont disponibles et si les conditions meteorologiques sont acceptables.

### A - confinement de la nappe d 'hydrocarbures (OMI,1988)

Circonscrire la nappe et limiter son extention peuvent etre assures par l 'utilisation de barrages flottants. Plusieurs types de barrages sont utilises,les plus courants etant :

#### 1 - Barrage flottant en materiaux pleins

Les avantages de ce type de barrage sont qu 'il ne necessite pas de gonflage et que sa flottabilite n 'est pas entamee par de legers dommages. Ses inconvenients sont qu 'il est encombrant a entreposer et peut se deformer pendant l 'entreposage.

#### 2 - Barrage gonflable

Le barrage est compose d 'une chambre a air ou de tubes gonflables la plupart du temps l 'air provient d 'une soufflante a basse pression, mais certains barrages gonflables sont equipes de ressorts internes et de clapets de non retour qui permettent l 'autogonflage.

Ils ont pour avantage de bien s 'adapter aux mouvements des vagues et d 'etre relativement peu encombrants a entreposer.

Par contre a moins d 'etre autogonflable, son deploiement prend du temps et des déchirures peuvent entrainer une perte de flottabilite.

#### 3 - Barrage barriere

Ce type de barrage se compose d 'une simple feuille de materiau constituant a la fois le franc-bord et la jupe,avec des flotteurs et du lest a intervalle regulier.

Ses avantages sont analogues a ceux du barrage flottant a materiau plein. Il est en outre relativement peu encombrant a entreposer. Par contre s 'il est long, il atenedance a basculer a plat sous

l 'effet du courant ou d 'un vent fort.

#### 4 - Barrage pneumatique

Ce barrage antipollution est constitue par un ecran de bulles d 'air, l 'air etant envoye sous pression au fond de l 'eau ou il est distribue par une conduite ancree sur le fond marin et percee d 'un grand nombre de trous. Les bulles d 'air, montant verticalement de bas en haut engendrent a la surface de l 'eau deux courants horizontaux opposes qui empechent ainsi la nappe d 'huile de se propager, cette methode, tres efficace n 'entrave pas les mouvements des navires. Elle est utilisee a proximite des ports.

L 'efficacite des barrages conditionne celle des procedes de recuperation.

#### B - Recuperation de la nappe d 'hydrocarbures (OMI, 1978)

La recuperation des hydrocarbures est assuree par trois types de dispositifs : les recuperateurs a aspiration, les dispositifs en materiau oleophile et les inducteurs.

##### **1 - Recuperateurs a aspiration**

Ce dispositif se compose d 'une tete d 'aspiration, d 'une pompe et d 'une citerne de stockage, et fonctionnant en pompant les hydrocarbures dans la citerne par une ouverture assez petite destinee a limiter la quantite d 'eau qui accompagne les hydrocarbures.

##### **2 - Dispositifs en materiau oleophile**

Ces dispositifs comportent un materiau oleophile sous forme de disque, de tambour, de courroie, de corde ou de brosse auxquels adherent les hydrocarbures qui seront ensuite racles dans un reservoir. Une pompe transfere les hydrocarbures du reservoir a une citerne de stockage situee sur le navire.

##### **3 - inducteurs**

Les dispositifs a induction sont generalement integres a des navires. Ce dernier se deplace dans la nappe de maniere a ce que les hydrocarbures coulent dans une zone de stockage a bord ou, l 'effet de la houle et du courant etant reduit, les hydrocarbures et l 'eau se separent mieux.

Lorsqu 'il est difficile d 'utiliser ce dispositif, les hydrocarbures deverses, on fait appel aux produits absorbants.

Trois types d 'absorbants sont generalement utilises :  
- absorbants inorganiques tels que cendre volcanique et laine de verre.

- absorbants organiques naturels tels que épis de maïs, coques de cacahuètes, paille de blé et fibres de cellulose de bois.
- absorbants synthétiques tels que fibres de polyéthylène, fibres de polypropylène, et poudre de polystyrène.

Les produits absorbants repartis sur la mer et saturés d'hydrocarbures sont ramassés et stockés ( OMI 1978).

Les dispersants utilisés sont constitués par un mélange de produits tensio-actifs dissous dans un solvant qui en favorise la pénétration dans les hydrocarbures. Les agents tensio-actifs réduisent la tension superficielle des hydrocarbures augmentant ainsi la formation de gouttelettes tout en empêchant qu'elles se regroupent. Les hydrocarbures dispersés se dégradent beaucoup plus rapidement que ceux de la nappe. Il est essentiel de n'utiliser que les produits de faible toxicité. Certaines administrations exigent également que les produits satisfassent à des essais de biodegradation (OMI, 1988).

5 - Si les deux opérations citées ci-dessus ne sont pas possibles, il y a lieu de surveiller et de suivre la nappe.

6 - Si la nappe se dirige vers la côte, il s'agira de protéger la côte, et dans ce cas, il faudra définir les zones les plus vulnérables et commencer par protéger celles-ci.

7 - Si malgré l'action citée ci-dessous ou si la protection de la côte n'est pas possible, la nappe polluera la côte, il faudra donc la nettoyer.

Cette action n'est possible que si :

- a - les personnels et équipements sont disponibles
- b - les nettoyages ne sont pas dommageables à l'environnement

8 - Si la nappe se déplace vers un pays voisin l'en informer immédiatement.

#### g Cloture du plan POLLUT

Un rapport final établi par la commission pollut est transmis aux organismes concernés. Ce rapport doit comprendre :

- l'évaluation des dégâts occasionnés et des dommages
- Les mesures adoptées pour l'indemnisation des victimes et le recouvrement des dépenses engagées par chaque organisme ayant mis en œuvre ses moyens.

## Conclusion

La pollution marine par les hydrocarbures n'est pas la plus dangereuse, néanmoins, devant les grandes charges polluantes quotidiennement déversées dans la mer, elle peut présenter un caractère endémique qu'il faut s'attacher à supprimer.

La zone portuaire d'Alger est très vulnérable à cause de sa capacité d'auto-épuration limitée, de sa fragilité écologique et des faibles volumes d'eaux dans le bassin dont le renouvellement ne s'effectue que par la passe nord et la passe sud.

Aussi, la lutte contre cette pollution est obligatoire pour qu'on puisse tirer partie de la richesse marine sans déplacer irréversiblement son équilibre écologique pour cela, il faut limiter dans toute la mesure du possible l'arrivée des hydrocarbures dans le milieu marin, d'une part, appliquer les conventions internationales ou régionales relatives à la prévention et à la lutte contre la pollution par les hydrocarbures due aux navires et d'autre part, épurer les eaux rejetées par les collectivités et les industries.

Cette épuration peut-être considérée comme réalisable mais pose souvent des problèmes financiers difficilement surmontables à l'état actuel.

On peut proposer une méthode qui consiste à racler par des dispositifs mécaniques la surface et récupérer les hydrocarbures. Dans les sites qui présentent une pollution maximale tels que les sites n°1 et n°3, cette méthode permet aussi de ne pas générer un autre type de pollution.

## B I B L I O G R A P H I E

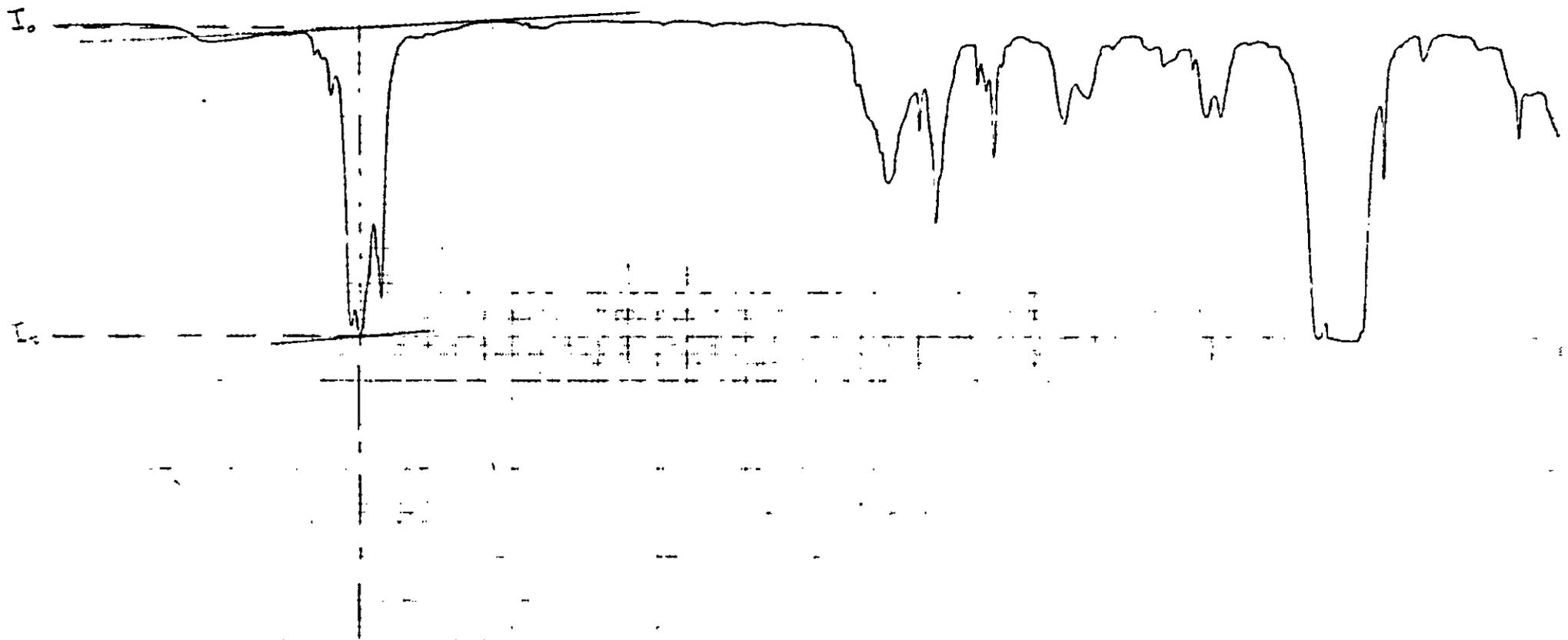
- 1 - AMINO, A.M CHAUSSEPIED. (1983) : " manuel des analyses chimiques en milieu marin"
- 2 - BAKER , M.J. (1976) : " Marine ecology and oil Pollution" The institute of petroleum Great Britain . ed. Applied science publishers.
- 3 - BERTHILLIER, A. (1972) : "La chromatographie et ses applications" ed. DUNOD
- 4 - BISHOP, P. (1983) : "Marine pollution and its control" McGraw-Hill book company
- 5 - CHEBLI, L : " La pollution en mediterranness" ed. OFU
- 6 - CHITOUR, S. (1983) : "Raffinage du petrole" Tome 1 ed OFU
- 7 - G.I.P.M (1973) groupe interministeriel des problemes de pollution de la mer : "pour une politique de lutte contre la pollution".
- 8 - LACAZE, J.C (1980) : " La pollution petroliere en milieu marin" ed MASSON
- 9 - LEFEBVRE . (1978) : "chimie des hydrocarbures".
- 10 - MELLANBY, K (1976) "Biologie de la pollution" ed vuibert
- 11 - NOUNOU, P . (1979) : "la pollution petroliere des oceans" la recherche N° 97 FEV 1979 volume 10
- 12 - OMI (1988) . Organisation maritime internationale : "manuel sur la pollution par les hydrocarbures, section IV lutte contre les deversements d 'hydrocarbures" premiere edition Londre
- 13 - OMI (1989) : " strategie pour la protection du milieu marin"
- 14 - PERES, J.M (1976) : "la pollution des eaux marines" ed GHAUTIERS VILLARDS
- 15 - RANCHET, J.P, CLEMENT. (1977) : "Dosage des hydrocarbures dans les eaux" T.M.S, 1 eau n° 1
- 16 - REBZANI-ZAHAF. (1990) : "Peuplement macrobentiques du port d 'alger" These de magister USTHB
- 17 - RODIER, J. (1984) : "L 'analyse de l 'eau" DUNOD technique 7eme edition

- 18 - SEBIH, S. (1990) : "analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau par chromatographie"  
These de doctorat es-sciences alger
- 19 - Symposium international sur la pollution des eaux marines.  
Communications. Casablanca du 20 au 22 nov 1991
- 20 - TRANCHANT, M.J (1982) : "Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse"  
MASSON , 3eme edition
- 21 - VAILLANT, J.R (1973) : "Protection de la qualite des eaux et maitrise de la pollution"  
ed EYROLLES
- 22 - "AMOCO CADIZ consequences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures". Actes du colloque international. Centre oceanographique de Bretagne 1981.
- 23 - PNUÉ. (1992) : "Plan d'action pour la mediterranee convention contre la pollution et protocole y relatif"  
ed PNUÉ ATHENES
- 24 - RAMADE. (1977) : "Ecotoxicologie" ed MASSON
- 25 - ESPINOSA, J.GOMA, G (1978) : "Epuración des eaux chargees en hydrocarbures, preparation et etudes des proprietes et materiaux" revue Water research vol 12
- 26 - AURELLE, Y. ROQUES, H. LEYGUE, G. (1978) : "elimination des hydrocarbures dans les eaux par coalescence sur resines oleophiles" revue : information chimie n° 175
- 27 - TAGGER, S. DIVEZE, L. LEPTIT, J. (1979) : "Sur l'epuration biologique d'une zone littorale marine affectee par les rejets d'hydrocarbures"  
revue : environ pollut n° 18  
ed Applied Science Publishers

ANNEXE

MICRONS

PER



3000	2500	2000	1500	1000	500		
PER	3000	(CM⁻¹)	2500	2000	1500	1000	500
SCISSA	2925	ORDINATE	SCAN NO	6	DATE	TEAM	
EXPANSION	4x	SLIT PROGRAM	3	DATE			
REMARKS	50 ppm						



NOMS DES NAVIRES	NATIONALITE	T.J.B.	NATURE CARGAISON	TONNAGE	DATE ENTREE	HEURE	DATE SORTIE	HEURE
ROBERTA D'ALESSIO	ITALIEN	19113	F.OIL	21000	31.03.1993	14H 00	01.04.1993	16H 00
BAROUDA	ALGERIEN	5659	BUTANE	3600	30.03.1993	15H 00	02.04.1993	12H 00
ZARZAITINE	"	3529	F.OIL	5200	31.03.1993	16H 00	02.04.1993	06H 30
BENAGHAZI	"	4612	BUTANE	3069	02.04.1993	15H 00	04.04.1993	09H 00
B E R G A	"	5136	BUTANE	3477	04.04.1993	13H 00	06.04.1993	17H 30
OUED. NOUMER	"	1599	BITUME	1975	07.04.1993	10H 30	09.04.1993	16H 00
MAR. PATRICIA	ESPAGNE	13597	NAFTA	18000	07.04.1993	07H 00	09.04.1993	12H 00
BENAGHAZI	ALGERIEN	4612	BUTANE	3088	07.04.1993	10H 00	09.04.1993	09H 00
S K I K D A	"	14717	G.OIL	12756	02.04.1993	08H 00	06.04.1993	17H 00
B E R G A	"	5136	BUTANE	3560	09.04.1993	11H 00	10.04.1993	10H 00
M I S K A R	TUNISIEN	10181	BUTANE	6952	24.03.1993	18H 00	28.03.1993	17H 00
OUED. GUETERINI	ALGERIEN	1577	BITUME	1305	09.04.1993	20H 00	11.04.1993	17H 00
B A R O U D A	"	5659	BUTANE	3650	11.04.1993	08H 00	14.04.1993	06H 00
RAS.MAERSK	DONAIS	16282	G.OIL	25000	11.04.1993	18H 00	13.04.1993	16H 00
BISSANZIO	ITALIEN	4569	ESSENCE	5600	17.04.1993	12H 00	19.04.1993	12H 00
OUED. NOUMER	ALGERIEN	1600	BITUME	1100	15.04.1993	18H 00	20.04.1993	13H 00
B A R O U D A	"	5659	BUTANE	3630	19.04.1993	16H 30	22.04.1993	07H 00
S T A H	"	3372	ESSENCE	4690	19.04.1993	14H 00	24.04.1993	00
B E R G A	"	5136	BUTANE	3484	22.04.1993	10H 00	24.04.1993	
O H A N E T	"	3452	G.OIL	5000	24.04.1993	10H 00	25.04.1993	
S K I K D A	"	14717	G.OIL	5660	23.04.1993	12H 00	26.04.1993	
BENAGHAZI	"	4612	BUTANE	3073	24.04.1993	17H 00	26.04.1993	
WORLD.PIZODIGY		17271	NAFTA	26000	13.04.1993	18H 00	16.04.1993	
MULTITANK.ANTARES		2401	BUTANE	260	13.04.1993	09H 30	14.04.1993	
BENAGHAZI	ALGERIEN	4612	BUTANE	3048	14.04.1993	08H 00	16.04.1993	30
B E R G A	"	5136	"	3487	16.04.1993	10H 50	18.04.1993	17H 00
FRANCA.D'ALESSIO	ITALIEN	12754	F.OIL	19000	16.04.1993	18H 30	18.04.1993	14H 30
ZARZAITINE	ALGERIEN	3529	G.OIL	5300	17.04.1993	12H 30	22.04.1993	17H 00
B A R O U D A	"	5659	BUTANE	3639	26.04.1993	12H 00	28.04.1993	16H 30
OUED. GUETERINI	"	1576	F.OIL	1200	27.04.1993	13H 30	28.04.1993	18H 45
OUED. NOUMER	"	1600	BITUME	1205	27.04.1993	11H 00	29.04.1993	13H 30
PAOLA. D'ALESSIO	ITALIEN	18171	ESSENCE	22972	27.04.1993	12H 40	30.04.1993	13H 00
BENAGHAZI	ALGERIEN	4612	BUTANE	3044	28.04.1993	20H 00	30.04.1993	14H 00

4

NOMS DES NAVIRES	NATIONALITE	T. J. B.	NATURE CARGAISON	TONNAGE	DATE ENTREE	HEURE	DATE SORTIE	HEURE
BALZOUA	ALGERIEN	5659	BUTANE	3.36	30/4/1993			
SKYDA	"	14717	G.OIL	16000	30/4/1993	17H 00	02/5/93	17H 00
BENGA	"	5136	BUTANE	3480	02/5/1993	12H 00	01/5/93	18H 00
OUED. BOUMER	"	1599	BUTANE	1500	04/5/1993	"	05/5/93	18H 00
BENHAZI	"	4612	BUTANE	3080	05/5/1993	17H 00	05/5/93	19H 00
OUED. CHESTERINI	"	1577	BUTANE	2220	07/5/1993	09H 00	07/5/93	07H 00
BARCIDA	"	5659	BUTANE	3420	07/5/1993	10H 00	04/5/93	16H 00
B E R G A	"	5136	"	3470	09/5/1993	09H 00	09/5/93	15H 00
WOLED. PROPERT	O R E C	17277	NAFTA	26000	09/5/1993	16H 30	12/5/93	07H 00
BENHAZI	ALGERIEN	4612	BUTANE	3060	09/5/1993	11H 00	12/5/1993	19H 00
OUED. CHESTERINI	"	1577	P.OIL	2000	12/5/1993	09H 00	14/5/93	07H 00
OUED. BOUMER	"	1599	BUTANE	880	13/5/1993	07H 00	14/5/93	11H 00
S P A H	"	3372	ESSENCE	4633	11/5/1993	12H 00	12/5/1993	12H 00
B E R G A	"	5136	BUTANE	3460	12/5/1993	13H 00	15/5/93	10H 00
S P A H	"	3372	ESSENCE	4800	14/5/1993	09H 00	13/5/93	07H 00
BENHAZI	"	4612	BUTANE	3050	18/5/1993	09H 30	20/5/93	18H 00
FRANCA. D'ALPICO	ITALIEN	12754	P.OIL	19000	18/5/1993	10H 00	20/5/93	09H 00
OUED. CHESTERINI	ALGERIEN	1577	"	2000	19/5/1993	12H 00	20/5/93	09H 00
ZARZAITINE	"	3529	ESSENCE	2002	20/5/1993	13H 00	21/5/93	10H 30
BARCIDA	"	5659	BUTANE	3400	04/5/1993	21H 00	21/5/93	18H 00
BENHAZI	"	4612	BUTANE	3035	21/5/1993	07H 30	22/5/93	18H 00
OUED. CHESTERINI	"	1577	BUTANE	2000	24/5/1993	22H 00	24/5/93	18H 00
M.R. SOFIA	ESPAGNE	9890	NAFTA	13000	25/5/1993	11H 00	27/5/93	08H 00
FRANCA. D'ALPICO	ITALIEN	12754	P.OIL	17000	26/5/1993	17H 00	27/5/93	18H 00
ZARZAITINE	ALGERIEN	3529	ESSENCE	4860	26/5/1993	12H 00	28/5/93	20H 00
					25/5/1993	12H 00	30/5/93	17H 30
							31/5/93	17H 45

## REGLES JURIDIQUES RELATIVES A LA PROTECTION DE LA MER CONTRE LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

Il est dans notre intention dans ce chapitre d'examiner en particulier les conventions internationales et regionales visant la protection et la lutte contre la pollution du milieu marin par les hydrocarbures, dont l'Algerie est une partie contractante.

### 1 Convention de Barcelone et protocoles y relatifs

Conscientes de la fragilite ecologique speciale a la zone mediterraneenne et de sa vulnerabilite a l'egard de la pollution qui fait peser de graves menaces sur le milieu marin, son equilibre, ses ressources, et ses utilisations.

Les parties contractantes ont adopte une convention pour la protection de la mediterranee, en signant le texte final le 16 fevrier 1976.

L'article 6 relatif a la pollution par les navires stipule que " les parties contractantes prennent toutes les mesures conformes au droit international pour prevenir, reduire et combattre la pollution de la zone de la mer mediterraneenne, causee par les rejets de navires et pour assurer la mise en oeuvre effective dans cette zone, des regles generalement admises sur le plan international a la lutte contre ce type de pollution".

Ce type de pollution est evoque en detail dans le protocole qui concerne particulierement la lutte contre la pollution par les hydrocarbures.

Neanmoins la convention a reserve l'article 9 a la cooperation en cas de pollution resultant d'une situation critique.

Dans le paragraphe 1, il signale que " les parties contractantes cooperent pour prendre les dispositions necessaires en cas de situation critique generatrice de pollution dans la zone de la mer mediterraneenne quels que soient les causes de cette situation critique, et pour reduire ou eliminer les dommages qui en resultent".

Dans le paragraphe 2 " toute partie contractante ayant connaissance d'une situation critique generatrice de pollution dans la zone de la mer mediterraneenne, informe sans delai l'organisation ainsi que, par l'intermediaire de l'organisation ou directement, toute partie contractante qui pourrait etre affectee par une telle situation critique".

Cette cooperation devrait donc se couronner par l'installation d'un reseau et d'une infrastructure scientifique et technique coordonnee pour que ces installations soient operationnelles sur l'echelle regionale.

PROTOCOLE RELATIF A LA COOPERATION EN MATIERE DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LES HYDROCARBURES ET AUTRES SUBSTANCES NUISIBLES EN CAS DE SITUATION CRITIQUE

Les parties contractantes au present protocole.

Etant parties a la convention pour la protection de la mer mediterranee contre la pollution.

Reconnaissant qu'une pollution grave des eaux de la zone de la mer mediterranee par les hydrocarbures et d'autres substances nuisibles peut creer un danger pour les etats riverains et les ecosystemes marins.

Estimant que la lutte contre cette pollution appelle la cooperation de tous les etats riverains de la mediterranee.

Ayant a l'esprit la convention internationale de 1973 pour la prevention de la pollution par les navires, la convention internationale de 1969 sur l'intervention en haute mer en cas d'accident entrainant ou pouvant entrainer une pollution par les hydrocarbures, ainsi que le protocole de 1973 sur l'intervention en haute mer en cas de pollution par des substances autres que des hydrocarbures.

Tenant compte egalement de la convention internationale de 1969 sur la responsabilite civile pour les dommages dus a la pollution par les hydrocarbures.

sont convenues de ce qui suit :

Article 1

Les parties contractantes au present protocole (ci apres denommees "les parties") cooperent pour prendre les dispositions necessaires au cas ou la presence massive, d'origine accidentelle ou resultant d'un effet cumulatif d'hydrocarbures ou d'autres substances nuisibles polluant ou risquant de polluer les eaux de la zone definie a l'article premier de la convention pour la protection de la mer mediterranee contre la pollution (ci apres denommee "la convention"), constitue un danger grave et imminent pour le milieu marin, les cotes ou les interets connexes d'une ou plusieurs parties.

article 2

Aux fins du present protocole, l'expression "interets connexes" s'entend des interets d'un etat riverain directement affecte ou menace et qui ont trait, entre autres:

- a) Aux activites maritimes cotieres, portuaires ou d'estuaires, y compris les activites des pecheries;
- b) A l'attrait historique et touristique, y compris les sports aquatiques et autres activites recreatives, de la region consideree;

c) A la sante des populations cotieres.

d) A la conservation des ressources vivantes.

### Article 3

Les parties s'efforcent de maintenir et de promouvoir, soit individuellement, soit en cooperation bilaterale ou multilaterale, leurs plans d'urgence et leurs moyens de lutte contre la pollution de la mer par les hydrocarbures et autres substances nuisibles. Ces moyens comprennent notamment les equipements, les navires, les aeronefs et les personnels necessaires aux operations en cas de situation critique.

### Article 4

Les parties developpent et mettent en oeuvre, soit individuellement soit en cooperation bilaterale ou multilaterale, une surveillance active de la zone de la mer Mediterranee afin d'avoir une connaissance aussi precise que possible des faits definis a l'article premier du present protocole.

### Article 5

En cas de jet ou de chute a la mer de substances nuisibles en colis, conteneurs, citernes mobiles, camions-citernes ou wagons-citernes, les parties s'engagent a cooperer dans la mesure du possible a leur sauvetage et a leur recuperation de maniere a reduire les risques de pollution du milieu marin.

### Article 6

1 Chaque partie s'engage a diffuser aux autres parties des informations concernant :

a) L'organisation nationale ou les autorites nationales competentes en matiere de lutte contre la pollution de la mer par les hydrocarbures et autres substances nuisibles.

b) Les autorites nationales competentes chargees de recevoir les informations concernant la pollution de la mer par les hydrocarbures et autres matieres nuisibles et de traiter des affaires d'assistance entre les parties.

c) Les methodes nouvelles en matiere de prevention de la pollution de la mer par les hydrocarbures et autres matieres nuisibles, les procedes nouveaux pour combattre la pollution et le developpement de programmes de recherches y afferents.

2 Les parties qui, le cas echeant, sont convenues d'echanger directement entre elles ces informations sont neanmoins tenues de les communiquer au centre regional. Ce dernier en assure la communication aux autres parties et, sous reserve de reciprocite, aux etats riverains de la zone de la mer mediterrannee qui ne sont pas parties au present protocole.

## Article 7

Les parties s'engagent à coordonner l'utilisation des moyens de communication dont elles disposent pour assurer avec la fiabilité et la rapidité nécessaires, la réception, la transmission et la diffusion de tous rapports et informations urgentes relatifs aux faits et situations définis à l'article premier. Le centre régional sera doté des moyens de communication qui lui permettront de participer à cet effort coordonné et notamment de remplir les fonctions qui lui sont assignées par le paragraphe 2 de l'article 10.

## Article 8

1 Chaque partie fait donner aux capitaines de navires battant son pavillon et aux pilotes d'aéronefs immatriculés sur son territoire des instructions les invitant à signaler à une partie ou au centre régional, par les voies les plus rapides et les plus adéquates, compte tenu des circonstances, et conformément à l'annexe 1 du présent protocole.

a) Tous les accidents causant ou pouvant causer une pollution des eaux de la mer par les hydrocarbures et autres substances nuisibles.

b) La présence, les caractéristiques et l'étendue des nappes d'hydrocarbures ou de substances nuisibles repérées en mer et de nature à constituer une menace grave et imminente pour le milieu marin, pour les côtes ou les intérêts connexes d'une ou plusieurs parties.

2 Les informations recueillies conformément au paragraphe 1 sont communiquées aux autres parties susceptibles d'être affectées par la pollution :

a) Soit par la partie ayant reçu ces informations directement ou de préférence, par l'intermédiaire du centre;

b) soit par le centre régional.

En cas de communication directe entre parties, le centre régional sera informé des dispositions prises par ces parties.

3 En conséquence de l'application des dispositions du paragraphe 2, les parties ne sont pas tenues à l'obligation prévue à l'article 9, paragraphe 2 de la convention.

## Article 9

1 Toute partie confrontée à une situation de la nature de celle définie à l'article premier du présent protocole doit :

a) Faire les évaluations nécessaires concernant la nature et l'importance de l'accident ou de la situation nécessitant des mesures d'urgence ou, le cas échéant, le type et la quantité approximative des hydrocarbures ou autres substances nuisibles, ainsi que la direction et la vitesse de dérive des nappes.

b) Prendre toutes les mesures susceptibles d'eliminer ou de reduire les effets resultant de la pollution.

c) Informer immediatement les autres parties, soit directement, soit par l'intermediaire du centre regional, de ces evaluations et de toute action entreprise ou prevue pour lutter contre la pollution.

d) Continuer a observer la situation aussi longtemps que possible et faire un rapport conformement a l'article 8.

2 En cas d'action pour combattre la pollution provenant d'un navire, toutes les mesures possibles devront etre prises pour sauvegarder les personnes presentes a bord et, autant que faire se peut, le navire lui meme. toute partie qui entreprend qui entreprend une telle action doit en informer l'organisation intergouvernementale consultative de la navigation maritime.

#### Article 10

1 toute partie ayant besoin d'assistance pour une operation de lutte contre la pollution par les hydrocarbures ou autres substances nuisibles polluant ou menacant de polluer ses cotes peut demander, soit directement, soit par l'intermediaire du centre regional vise a l'article 6, le concours d'autres parties, celles qui sont susceptibles d'etre egalement affectees par la pollution etant sollicitees en premier lieu. Ce concours peut comporter notamment des conseils d'experts et la fourniture ou la mise a disposition de produits, d'equipements et de moyens nautiques. Les parties ainsi sollicitees font tous les efforts possibles pour apporter leur concours.

2 Si les parties engagees dans l'operation ne peuvent s'entendre sur la conduite meme de la lutte, le centre regional peut, avec leur accord, coordonner l'activite des moyens mis en oeuvre par ces parties.

#### Article 11

L'application des dispositions pertinentes des articles 6, 7, 8, 9 et 10 du present protocole concernant le centre regional sera etendue selon qu'il conviendra aux centres sous-regionaux lors de leur creation eventuelle, compte tenu de leurs objectifs et fonctions ainsi que de leur relation avec le centre regional.

#### Article 12

1 Les reunions ordinaires des parties au present protocole se tiennent lors des reunions ordinaires des parties contractantes a la convention organisees en application de l'article 14 de la dite convention. Les parties au present protocole peuvent aussi tenir des reunions extraordinaires conformement a l'article 14 de la convection.

2 Les reunions des parties au present protocole ont notamment pour objet :

a) De veiller à l'application du présent protocole et d'examiner l'efficacité des mesures adoptées et l'opportunité de prendre d'autres dispositions, notamment sous la forme d'annexes.

b) De réviser et d'amender, le cas échéant, toute annexe au présent protocole.

c) De remplir en tant que de besoin toutes autres fonctions en application du présent protocole.

### Article 13

1 Les dispositions de la convention se rapportant à tout protocole s'appliquent à l'égard du présent protocole.

2 Le règlement intérieur et les règles financières adoptés conformément à l'article 18 de la convention s'appliquent à l'égard du présent protocole, à moins que les parties au présent protocole n'en conviennent autrement.

EN FOI DE QUOI les soussignés, dûment autorisés par les gouvernements respectifs, ont signé le présent protocole.

FAIT A BARCELONE, le 16 février 1976, en un seul exemplaire en langue anglaise, arabe, espagnole et française, les quatre textes faisant également foi.

## ANNEXE 1

Contenu du rapport a rediger en application de l'article 8 du present protocole

1 Chaque rapport donne si possible, en regle generale

a) l'identification de la source de pollution (eventuellement l'identite du navire).

b) La position geographique, l'heure et la date de l'evenement ou de l'observation.

c) L'etat du vent et de la mer dans la zone

d) Les details pertinents sur l'etat du navire si la pollution provient de celui-ci.

2 Chaque rapport donne si possible, en particulier :

a) Des renseignements detaillés sur la nature des substances nuisibles en cause, y compris leur appellation technique exacte (l'appellation commerciale ne devrait pas étre utilisée a la place de l'appellation technique exacte).

b) La quantite exacte ou approximative, la concentration ainsi que que l'etat probable des substances nuisibles rejetees ou susceptibles d'etre rejetees a la mer.

c) Le cas echeant, la description de l'emballage et des marques d'identification.

d) Le nom de l'expediteur, du destinataire et du fabricant.

3 Dans la mesure du possible, chaque rapport indique clairement si la substance nuisible rejetees ou susceptible d'etre rejetees est un hydrocarbure, une substance nocive a l'etat liquide, ou solide, ou gazeux, et si cette substance etait ou est transportee en vrac ou en colis, dans des conteneurs, des coternes mobiles ou des camions-citernes et wagons-citernes.

4 Chaque rapport doit étre complet, s'il y a lieu, par tout autre renseignement pertinent qui est demande par l'une des personnes auxquelles le rapport est adresse ou que l'auteur du rapport juge approprié.

5 Toute personne visee a l'article 8, paragraphe 1, du present protocole doit :

a) Compléter dans la mesure du possible le rapport initial, s'il y a lieu par des renseignements sur l'évolution de la situation

b) Accéder dans toute la mesure possible aux demandes de renseignements complémentaires émanant des états affectés.

## 2 CONVENTION DE LONDRES DE 1973 POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION PAR LES NAVIRES

L'Algérie a adhéré le 31 mai 88 à cette convention internationale. Son objectif consiste à mettre fin à la pollution intentionnelle du milieu marin par les hydrocarbures et à réduire au maximum les risques de déversement accidentel.

ANNEXE 1 relative à la prévention de la pollution par les hydrocarbures

La quatrième règle de l'annexe 1 est réservée à l'inspection et au contrôle des navires, avant leur mise en service et au cours de leur exploitation.

La neuvième règle traite, quant à elle, des mesures réglementaires concernant les rejets ou mélanges d'hydrocarbures en mer. Elle pose un certain nombre de conditions avant tout rejet. Il est d'abord strictement interdit, comme le formule d'ailleurs aussi la convention de Londres 1954, de verser les résidus d'hydrocarbures dans les zones spéciales et à moins de 50 miles de la terre la plus proche. Les rejets doivent se faire quand le pétrolier fait route; le taux instantané de rejets ne doit pas dépasser 60 litres par mile et la quantité totale d'hydrocarbures rejetés à la mer ne doit pas dépasser 1/15000ème de la cargaison du pétrolier et 1/30000ème pour les nouveaux tankers.

La treizième règle relative à la construction des pétroliers neufs, impose lorsque le tonnage atteint ou dépasse 70000 tonnes que les navires soient équipés de citernes à ballast séparé.

La quinzième règle est relative aux moyens appropriés qui doivent être prévus pour nettoyer les citernes à cargaison dans une citerne de décantation agréée par l'autorité. Cette règle stipule par ailleurs que la citerne de décantation doit avoir une capacité suffisante pour contenir les résidus, mais ne doit pas cependant être inférieure en volume à 3 % de la capacité de transport d'hydrocarbures du navire.

La vingtième règle oblige tous les pétroliers à tenir un registre d'hydrocarbures où les opérations suivantes sont notamment apportées :

- Rejet des eaux de ballast à l'exception de celle provenant des citernes à ballast séparé.
- Rejet des eaux de citerne de décantation.
- Élimination des résidus
- Rejets des eaux de cale qui se sont accumulées dans la tranche des machines, au port.
- Rejet de routine à la mer des eaux de cale de la tranche des machines.

L'inspection régulière des navires et le contrôle systématique des registres d'hydrocarbures conjugués au système de surveillance continue permet de lutter contre la pollution due aux hydrocarbures engendrée par les pétroliers.

En conclusion, on peut dire que si l'application des conventions était effective, on pourrait ultérieurement considérer que la pollution est considérablement réduite et elle est désormais traitée à la source.

# ERRATUM

Page 17: Ligne 48: Lire:

Cas des Individus qui nagent dans les Zones polluee, les Maladies qui en resultent sont souvent des Dermatoses et des eczemas.

L' Inhalation de composes d'Hydrocarbures telque le Bensopyrene present dans L'atmosphere provoque des Troubles respiratoires.

Page 22: Ligne 6: Lire:

Les constituants.

Page 23: Ligne 13: Lire:

Divers - ions.

Champs Electrique.

Devies.

Ligne 14: Lire:

Leur repartition.

Page 25: Ligne 05: Lire:

Hydrocarbures.

Ligne 06: Lire:

Il n'existe pas.

Ligne 10: Lire:

Avenement.

Page 39: Ligne15: Lire:

Homogeneise.

Page 42: Ligne 04: Lire:

Normes.

Ligne 08: Lire:

Adsorbant.

Ligne 13: Lire:

Cm

Page 44: Ligne 15: Lire:

Qui s'adapte sur le spectre,est remplie 'a l'aide d'une seringue.

Ligne 18 et Ligne 19: Lire:

Cm

Ligne 21 et 23: Lire:

Absorbances.

Ligne 25: Lire: 2925.

Ligne 36: Lire: Hexadecame.

Page 49: Ligne 1/2/10: Lire:  
Spectrofluorimétrie.

Page 52: Ligne 1:  
Site N 2 en Profondeur.

Ligne 6: Lire:  
Entre 72 et 594 Ug/l

Ligne 7: Lire:  
25,6 et 66,5 Ug/l

Page 54: Ligne 12: Lire:  
0,5 et 1,0 m

Page 55: Ligne 9: Lire:  
485 à 594 Ug/l

Ligne 17: Lire:  
De 66,5 Ug/l à 50 Cm  
et 25,5 Ug/l à 100 Cm

Page 64: Ligne 25: Lire:  
site N 2 et N 3.