



Faculté des Sciences Département de Chimie

Laboratoire de Recherche
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

MEMOIRE DU MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Physique et Analytique

Académique

Sujet : Investigation des taux des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) au milieu marin sur les littorales avoisinant une activité à risque

Présenté par : RACHDI KhadraSamra

Date : Mercredi 11 septembre 2013

Membres de Jury :

Noms et Prénoms	Grade	Université ABB Tlemcen
Président BELHACHEMI B.	Maître de conférences	
Examineur NEGADI A.	Maitre de conférences	
Examineur ZIANI C.	Professeur	
Encadreur BENSAOULA.A.A.	Maitre de conférences	

Année Universitaire 2012/2013

REMERCIEMENTS:

Au terme de ce travail de recherche réalisé, je tiens à remercier en premier temps mon directeur de thèse, Monsieur BENSAOULA Abdelhakim, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite, j'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui. Je remercie également le directeur de laboratoire de Spectrochimie et pharmacologie structural, Monsieur DAHMANI Benamar, pour son sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse de tous les jours. Merci à tous mes professeurs qui m'ont soutenue tous ces cinq ans d'études. Mes sincères remerciements à tous ceux qui de près ou de loin, m'ont accompagnées et soutenue pour mener à bien cette thèse.

Un Grand remerciement pour les membres de jurés :Belhachmi., Neggadi Amina et Ziani Cherif.

Un immense merci à Téma une amie très spéciale, qui m'aura énormément fait rire, m'aura soutenu dès le début et m'aura aidé dans les périodes de doute les plus difficiles et à tous mes amies Dalila, Dija, Imy, Wafea, Saliha, rabiha et à tous mes collègues de CPA.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée à Belhadj Mamiya et Baouche Rachida pour avoir accepté de m'aider dans cette recherche.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Mme Henni Saliha que dieu bénisse son âme et ces enfants Achraf, Wafea, Walid, Fouzi et nihed.

Un grand merci à toute les familles Belmokhtar, Madouri, Brahim, Malek, Benchiha, Khoumri et Tadjouri.

Mes derniers mots, je l'adresse à remercier une chère amie que j'ai passé des moments inoubliable avec qu'elle à Mme : Souade que l'on a perdue cette semaine, que dieu bénisse son âme

Mes chaleureux remerciement pensées iront vers mes frères Mustapha, Adel et ma petite sœur Soumia, ma grand-mère Aicha et surtout mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui et une pensée toute particulière à ma maman Maria qui a toujours été là pour me soutenir.

Je dédie cette thèse à mes parents.

Résumé:

La pollution par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans le milieu marin est l'un des problèmes les plus inquiétants dans la dégradation environnementale et sur la santé humaine à cause de leurs caractéristiques cancérogènes, mutagène et toxiques qui menacent la vie marine en premier lieu.

Dans notre travail, on va faire une étude sur les différentes formes des HAP existant dans le milieu marin, leur origine et leur degré d'influence négative sur l'environnement et faire une analyse pour connaître le taux de ces espèces contenu dans le milieu méditerranéen.

Dans le cadre de cette étude, on propose des solutions et des méthodes pour lutter contre cette menace et appliquer des lois de surveillance qui doivent être suivies respectivement par l'homme et qui peuvent diminuer le taux de HAP dans le milieu marin et protéger l'environnement des actes des êtres vivants eux même.

Mots clé : HAP, milieu marin, littoral, activité à risque.

Résumé : (En Anglais)

The most worrisome problems in the environmental degradation and human health due to their carcinogenic characteristics, mutagenicity and toxicity that threatens marine life in the first place.

In our work we will do a study on the different forms of existing PAHs in the marine environment, their origin and degree of negative impact on the environment and an analysis to know the rate of the species contained in the Mediterranean environment.

In this study we propose solutions and methods to fight against this threat and applied surveillance laws that must be followed respectively by the man who can reduce the levels of PAHs in the marine environment and protected the environment acts of living beings themselves.

Keywords: PAH, marine, coast, activity risks.

LISTE DES ACRONYMES:

AL : Alumine.

BEI : Banque Européenne d'Investissement

C : Concentration.

CCL₄ : Le tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone.

CIRC : le Centre International de Recherche sur le Cancer.

ETOH : Ethanol.

EPA-TSCA : Environnement Protection Agency-Toxic Substances Control Act.

CPG/SM : chromatographie gazeuse couplé avec la spectrographie de masse.

CAR/PB : Centre d'Activités Régionales du PB.

CAR/PAP : Programme d'Action Prioritaires

CAR/ASP : Activité pour les Aires Spécialement Protégés de la méditerranée

CAR/TDE : Activités Régionales de l'Environnement

FEM : Fonds pour l'Environnement Mondial.

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide.

INERIS : Institut National (français) de l'Environnement industriel et des RISques.

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer.

KOH : hydroxide de potassium.

MEDPOL : Marine Emergency Duties Pacific Oceanographic Laboratory.

METAP : Programme Environnement d'Assistance Technique pour la Méditerranée.

METAS : Méditerranée Environnement Technical Assistance Program

Na₂SO₄ : Sulfate de Sodium.

ONU : Organisation des Nations Unies.

PAM : Plan d'Action pour la Méditerranée.

PAP : Programme d'Actions Prioritaires

PART : Plan d'Action Régional de Transport.

PAS : Programme d'Action Stratégique

PB : Programme PlanBleu.

PNUE : Programme des Nation Unies pour l'Environnement.

POP : Polluants Organiques Persistants.

SMDD : Stratégie Méditerranée du Développement Durable.

UV : Ultra-Violet.

US-EPA : United States Environmental Protection Agency (Agence d'environnement des Etats Unis d'Amérique).

UE-DCE : Union Européenne Directive Cadre sur l'Eau.

LISTE DES TABLEAU:

Tableau 1 : Donne les propriétés physico-chimiques des 16 HAP définie par l'US-EPA

Tableau 2 : Critères de choix pour une méthode d'analyse des hydrocarbures.

Tableau 3: Les lieux et les positions GPS pour chaque d'échantillon.

Tableau 4: la Concentration initiale des 16 HAP dans la solution commerciale.

Tableau 5: les Concentrations C_1 et C_1' des solutions mères.

Tableau 6: les Concentrations C_2 et C_2' des solutions filles.

Tableau 7: le Mode Gradient du pompage utilisé pour l'analyse HPLC.

Tableau 8: Représente les conditions chromatographiques d'analyse.

LISTES DES FIGURES:

Figure 1 :représente les structures des 16 HAP définie par l'US-EPA

Figure 2 : Représente les principales sources de pollutions dans l'environnement aquatique

Figure3 : représente une carte Géographique qui relie les lieux de prélèvements des 6 échantillons.

Figure 4: représente le schéma d'un réfrigérant.

Figure 5: représente le schéma d'un Rota vapeur (évaporateur rotative).

Figure 6: représente le schéma d'une ampoule à décanté.

Figure 7 : Représente Schéma principale d'une chaine HPLC.

Figure 8 :Représente Schéma d'un détecteur UV.

Figure 9: les Spectre UV des 4 solutions d'étalonnage (5µg/ml, 2.5ng/ml, 0.05ng/ml, 0.025ng/ml).

Figure 10:Spectre UV d'échantillon M₁ (port de Ghazaoute, eau de surface).

Figure 11 : Spectre UV d'extrait d'échantillon analysé M₅. (Sidi Youcha-eau de surface).

Figure 12: Spectre UV d'extrait d'échantillon M₃ à Diare Ben Tate (eau de surface).

Figure 13: Spectre UV d'extrait d'échantillon B₁ (Barrage de Boughrara).

Figure 14 : Spectre UV d'extrait d'échantillon R₁ ().

Figure 15: Spectre UV d'extrait d'échantillon S₁ ().

Figure 16: Représente le chromatogramme de la solution d'étalonnage.

Figure 17:Représente le chromatogramme d'échantillon M₁.

Figure 18:Représente le chromatogramme d'échantillon M₃.

Figure 19:Représente le chromatogramme d'échantillon M₅.

Figure 20:Représente le chromatogramme d'échantillon B₁.

Figure 21:Représente le chromatogramme d'échantillon R₁.

Figure 22:Représente le chromatogramme d'échantillon S₁.

SOMMAIRE:

<u>Remerciements</u>	10
<u>Résumé</u>	
<u>Liste des acronymes</u>	
<u>Listes des Tableaux</u>	
<u>Liste des figures</u>	
<u>Sommaire</u>	
<u>Introduction Generale</u>	
Synthèse bibliographique:.....	10
I. <u>Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</u>	10I_1
<u>introduction</u> :.....	10
I. 2 <u>Nature</u> :.....	10
I.3 <u>Caractéristique physico-chimiques</u> :.....	11
I.4 <u>Propriétés et réactivité</u> :.....	12
I.5 <u>Origine</u>	13
I. 6 <u>Toxicité des HAP</u> :.....	15
I.6 <u>Effet sur la sante</u> :.....	15
I.7 <u>Effet sur l'environnement</u> :.....	16
II. <u>Comportement des HAP en milieu marin</u> :.....	
II. 1 <u>Introduction</u> :.....	17
II. 2 <u>Le processus de vieillissement des PAH dans le milieu marin</u> :.....	17
II. 3 <u>Les différentes formes de pollution dans le milieu marin provoqué par les HA</u>	19
II. 4 <u>Les effets du HAP sur le milieu marin</u> :.....	20
III. <u>Méthode d'investigation</u> :.....	20
III. 1 Les Techniques Analytiques :.....	21
III.1.1 <u>La fluorescence</u> :.....	21
III.1. 2 <u>Spectrométrie infrarouge (IR)</u> :.....	21
III.1. 3 <u>LA capacitance</u> : (analyseur hydrocarbures page 2).....	22
III.1. 4 <u>Spectrométrie Ultra-Violet (UV)</u> : (13185 page 45).....	22
III.1. 5 <u>Chromatographie en phase gazeuse</u> : (13185 page 46).....	22
III.1.6 <u>Spectrométrie de masse</u> : (13185 page 48).....	23
III. <u>Conclusion</u> :.....	23

II. <u>Impacts environnementaux marins des activités humaines sur les littoraux</u>	24
II.1 <u>Introductions</u> :.....	24
II.2 <u>Les obstacles rencontrés dans la mise en œuvre d'une protection efficace</u> :.....	25
II.3 <u>Objectifs du programme de surveillance</u> :.....	26
II.4 <u>La lutte globale-régionale contre la pollution de la mer Méditerranée</u> :.....	27
II.5 <u>Conclusion</u> :.....	35
III. <u>Echantillonnage et méthodes d'analyse</u>	
III.1 <u>Introduction</u> :.....	36
III.2 <u>Echantillonnage</u> :.....	
III.3 <u>Une Visite préliminaire</u> :.....	36
III.4 <u>Prélèvement d'échantillon et les conditions de stockage</u> :.....	36
III.5 <u>Appareillage et matériels utilisés</u> :.....	37
III.6 <u>Préparation des solvants utilisés</u> :.....	38
III.7 <u>Préparation des solutions d'étalonnages</u> :.....	39
III.7.1 <u>Les solution mères</u> :.....	40
III.7.2 <u>Les solutions filles</u> :.....	42
III.8 <u>Mode d'opérateur</u> :.....	43
III.9 <u>La méthode d'analyse</u> :.....	
III.9.1 <u>Principe de la HPLC/UV</u> :.....	44
III.9.2 <u>Appareillages et matériels utilisés</u> :.....	45
III.9.3 <u>Les conditions d'analyse</u> :.....	46
III.9.4 <u>Mode gradient</u> :.....	46
III.10. <u>Conclusion</u>	47
IV <u>Résultats et discussions</u>	Erreur ! Signet non défini.
IV.1 <u>Introduction</u> :.....	48
IV.2	
<u>Résultats</u> :.....	48
IV.2.1 <u>Les spectre d'UV</u>	49
IV.2.2 <u>Les Chromatogrammes</u> :.....	52
IV.3 <u>Discussions</u>	56
IV.4 <u>Conclusion</u> :.....	57
V. <u>Conclusions Générale</u> :.....	58
VI. <u>Prespectives</u> :.....	59
VII. <u>Bibliographie</u> :.....	60
VIII. <u>Annexes</u> :.....	64

Introduction Generale:

La pollution des eaux ont diverses origines et différentes formes dans le milieu marin tels que: des émulsions, sacs plastiques, conteneurs tombés d'un navire, nappes d'hydrocarbures, matières organiques, métaux lourds...etc.⁽¹⁾. Ces formes dépendent essentiellement des comportements des produits déversés en mer : leur volatilité, leur solubilité, leur tendance à former des émulsions et leur aptitude à se dégrader.

Les principaux problèmes de la pollution dans le milieu méditerranéen c'est son caractère semi-fermé, ainsi que leur faible profondeur qui limite considérablement les échanges des courants avec l'Atlantique voisin et ne permet pas le renouvellement complet de l'eau qu'une fois tous les soixante -dix ans seulement. ⁽²⁾. Bien que 17 stations d'épuration des eaux usées urbaines aient été construites dans la zone côtière algérienne, 5 seulement fonctionnent normalement, ce qui représente environ 25% de la capacité de traitement totale. De plus, les hydrocarbures sont l'un des problèmes les plus inquiétants pour la santé humaine notamment les HAP qui ont un caractère persistant et très toxique qui proviennent de l'urbanisation, de l'agriculture, de l'industrialisation, les rejets directs (intentionnels ou accidentels), des résidus de fioul générés par les moteurs de l'ensemble des navires déchets domestiques ,combustion des hydrocarbures ,les guerres ,les accidents lors des transports maritimes , l'extraction, l'affinage des huiles, l'utilisation d'engrais, enrichissement en sels minéraux...etc. incluent les industrielles non traitées, l'érosion côtière et la plupart des eaux usées urbaines sont directement rejetées en mer sans traitement et par le vecteur des voies fluviales, des vents et des courants d'air en basse altitudes ces polluants arrivent dans le milieu marin ⁽³⁾.

Suite à une dégradation de l'écosystème à cause d'un manque d'une coopération internationale et régionale entre les états et les êtres humains eux même pour prévenir la pollution marine et lutter contre elle dans le but d'une mer protégée durablement de

toutepollution. Les gouvernements et autres acteurs souhaitent souvent connaître l'étendue de la contamination des ressources essentielles ou l'impact de l'accident sur l'environnement marin. Cette information est importante pour déterminer si une intervention rapide sera nécessaire afin de protéger la santé humaine ou les ressources sensibles. Dans le but de faciliter la prise de décision, il est possible de mettre en place des programmes de suivi, souvent avec relevés et prélèvement d'échantillons de l'hydrocarbure, de l'eau, des sédiments ou des organismes marins, pour être soumis à une analyse chimique. La communauté internationale a pris conscience de la pollution du milieu marin par les hydrocarbures et adopté plusieurs conventions pour prévenir et minimiser ce type de pollution susceptible de porter des atteintes au milieu marin et éviter les intoxications et maladies liées à la présence d'éléments pathogènes. Donc soit dépenser peu d'argent pour faire une analyse, assurer la protection, appliquer des pompes d'injection près des littorales pour ne pas affecter le fond du milieu marin et les autres régions de la méditerranée, avant qu'il soit touché par l'homme et dépenser plus d'argent sur les assurances et les traitements des maladies provenant de cette pollution...etc.

Dans ce mémoire on va étudier et traiter avec une méthode d'analyse les HAP prélevés dans des zones aqueuses à côté d'une activité humaine. Elle contient 4 chapitres :

Chapitre(I) on a donné une vue générale sur les HAP, leur impact sur le milieu marin, l'environnement et la santé humaine, et les différentes techniques d'analyses des HAP.

Chapitre (II) on a cité les programmes d'investigation pris pour la protection de la mer Méditerranée sous forme d'historique. Chapitre (III) on a mentionné le protocole d'échantillonnage, les différentes opérations et les conditions de prélèvement d'échantillon et la représentation de la technique d'analyse utilisée. Chapitre (III) représente les résultats obtenus de nos expériences et des discussions sur les résultats.

Synthèse Bibliographie :

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

I. Généralités sur les HAP :

I.1 Introduction :

Les HAP sont l'un des dérivés des Hydrocarbures, possédant de deux à sept cycles aromatiques et sont de conformation planaire⁽⁶⁾, qui se caractérisent par une forte proportion d'hydrocarbures aromatiques ramifiés (possédant des groupes Alkyles comme substituants)⁽⁴⁾. Peuvent se retrouver partout, dans l'environnement comme l'air, sol, l'eau...etc. et même s'accumuler dans les organismes vivants au tant que contaminants et affectent la santé des êtres vivants.

I.2 Nature :

Les HAP sont créés lors de la combustion de la matière organique et peuvent contenir des hétéroatomes tels que le soufre ou les ramifications alkyles. Plus de 10 000 structures différentes peuvent exister selon le nombre et la position des cycles⁽⁵⁾. Il existe 3 types, Légers ou volatils (l'essence, kérosène, diesel pour les automobiles), Moyens/lourds (diesel marine, les huiles gazeuses, le fioul léger...etc.) et Lourds (les émulsions d'eau et d'huile, les huiles lubrifiantes lourdes...etc.). Les HAP légers se distinguent des HAP lourds par leur poids moléculaire. Ces différences jouent sur leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques qui diffèrent.⁽⁷⁾

Il y a que 16 d'entre eux ont été désignés prioritaires par l'agence de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique (L'US –EPA) (dénomination Anglaise) et par la directive cadre sur l'eau (UE-DCE) ce sont principalement des composés non-ramifiés qui présentent la classe la plus importante en raison de leur caractère.⁽⁶⁾

Figure 1 : représente les structures des 16 HAP définie par l'US-EPA

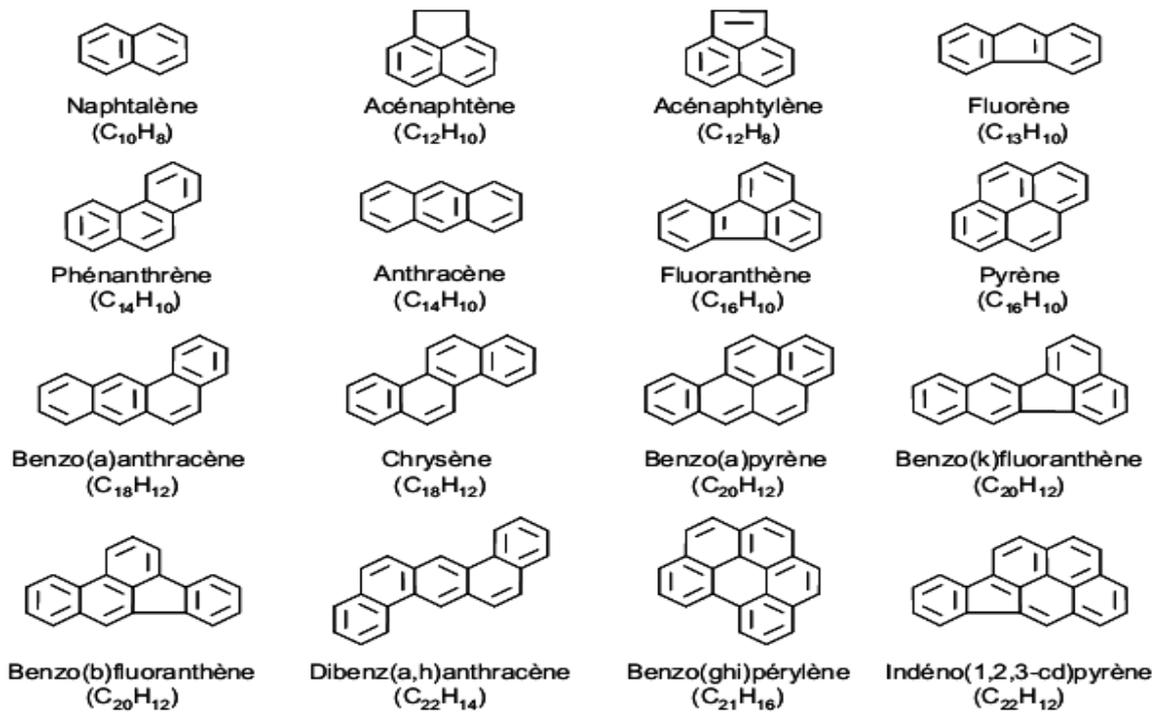


Figure 1 : représente les structures des 16 HAP définie par l'US-EPA

I .3Caractéristique physico-chimiques :

Les PAH sont des hydrocarbures (pyrogénique), Peu dégradable dans l'environnement, très toxique, persistance et semi- volatile, une très faible solubilité qui diminue avec leur poids moléculaires et une faible pression de vapeur leur confèrent une faible volatilité qui diminue avec le nombre du cycle aromatique. Ces caractéristiques donnent la tendance à s'adsorber sur les matières en suspension et à s'accumuler aussi bien dans les sédiments (plus spécifiquement sur les particules fines)⁽⁷⁾

En plus de ces paramètres classiques, les coefficients de partage sont utilisés pour décrire leur distribution dans les différents compartiments environnementaux : Kow (partage entre une phase aqueuse et une phase organique), Kd (le sédiment et l'eau), Koc (le carbone organique et l'eau)⁽⁶⁾.

Tableau 1: Donne les propriétés physico-chimiques des 16 HAP définie par l'US-EPA ⁽¹⁾, A⁽²⁾

	Nombre de cycles	Poids moléculaire (g/mol ¹)	Constante de Henry K (Pa.m ³ /mol)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l)	Température de Fusion (°C)	Tension de vapeur (Pa) à 25°C	Log Kow (sans unité) ^A
Naphtalène	2	128.2	48.9	32	80	6.5	3.37
Acénaphthylène	3	152.2	0.01	3.93	96	3.9	4.07
Acénaphtène	3	154.2	14.7	3.42	92	2.7	4.33
Fluoréne	3	166.2	9.2	1.90	216	1.7	4.18
Phénanthrène	3	178.2	2.9 (à 20°C)	1	116	9.1.10 ⁻²	4.46
Anthracène	3	178.2	5.04	0.07	101	2.7.10 ⁻²	4.45
Fluoranthène	4	202.3	1.5 (à 25°C)	0.27	111	8.10 ⁻⁴	5.33
Pyréne	4	202.3	1.1.10 ⁻³ (à 25°C)	0.16	149	9.2.10 ⁻⁵	5.32
Benzo(a)anthracène	4	228.3	0.1 (à 25°C)	0.0057	255	6.7.10 ⁻⁷	5.61
Chrysène	4	228.3	0.1 (à 25°C)	0.002	158	8.4.10 ⁻⁵	5.61
Benzo(b)fluoranthène	5	252.3	0.05 (à 25°C)	0.0010	179	6.7.10 ⁻⁵	6.57
Benzo(k)fluoranthène	5	252.3	0.069 (à 25°C)	0.0008	167	6.7.10 ⁻⁵	6.84
Benzo(a)pyrène	5	252.3	4.0.10 ⁻¹²	0.0038	217	6.7.10 ⁻⁵	6.04
Dibenzo(a,h)anthracène	5	278.3	4.8.10 ⁻³ (à 25°C)	0.0005	262	1.3.10 ⁻⁸	5.97
Benzo(g,h,i)perylène	6	276.3	2.7.10 ⁻² (à 20°C)	0.002	163	1.3.10 ⁻⁸	7.23
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	6	276.3	2.9.10 ⁻²	0.0008	222	1.3.10 ⁻⁸	7.66

I. 4 Propriétés et réactivité⁽⁸⁾

Les HAP font partie des Polluants Organiques Persistants (POP) car ils se caractérisent par les quatre propriétés suivantes :⁽⁹⁾

- **Toxicité** : elle présente un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine.
- **Persistance dans l'environnement** : ils sont généralement peu dégradés dans l'environnement naturel ou par les organismes vivants.
- **Bioaccumulation** : ces molécules s'accumulent dans les tissus vivants du fait de leur faible solubilité aqueuse et leur forte solubilité dans les lipides. De façon générale, lorsque la masse moléculaire de ces composés augmente, leur solubilité dans l'eau diminue alors que leur caractère lipophile augmente.
- **Transport longue distance** : du fait de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces composés semi-volatils peuvent se déplacer sur de longues distances et se déplacer loin des lieux d'émission, typiquement des milieux chauds vers les milieux froids. Ainsi des HAP ont été identifiés dans des échantillons de glace du Groenland.⁽¹⁰⁾

La réactivité : Les HAP peuvent réagir avec les oxydes d'azote, l'ozone, les composés soufrés, les peroxydes, les radicaux libres et se décomposer thermiquement. Les composés ainsi formés peuvent s'avérer plus dangereux que les composés initiaux.⁽¹¹⁾ Ce pendant ces réactions n'ont pas été étudiées en atmosphère réelle du fait de la variété et de la complexité des réactifs et des produits formés.

I. 5 Origine⁽⁶⁾

Les hydrocarbures dans l'environnement marin peuvent avoir trois origines principales⁽¹²⁾ :

✓ Origine pyrolytique : combustion du carburant diesel ou essence, la production et l'utilisation de goudron, de bitume, l'incinération de déchets, Les rejets industriels et domestiques. Les hautes températures auxquelles les processus pyrolytiques se réalisent favorisent la formation des HAP les plus lourds (tétra-à hepta -aromatique) et des HAP non substitués, seul les HAP non substitués persistent^(13,14) sont générés à des températures plus basses.

✓ Origine Pétrogénique : formée à l'échelle des temps géologiques à basse température (<200°C) et haute pression, sont caractérisés par une forte proportion de composés alkyles comme Les végétaux aquatiques (phytoplancton, macrophytes) et organismes hétérotrophes (zooplancton, bacterioplancton). Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement suite à des suintements naturels ou à des fuites ou déversement accidentels lors du transport de produits pétroliers.

✓ Origine diagenétique :

Les végétaux supérieurs terrestres via la matière organique d'origine des sols, résultant du drainage des bassins versants. Et trois types différents :⁽⁷⁾

- Légers ou volatils : (l'essence, kérosène, diesel pour les automobiles).
- Moyens/lourds : (diesel marine, les huiles gazeuses, le fioul léger...etc.)
- Lourds : les émulsions d'eau et d'huile, les huiles lubrifiantes lourdes...etc.

Les PAH légers se distinguent des PAH lourds par leur poids moléculaire. Ces différences jouent sur leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques qui diffèrent.⁽⁷⁾

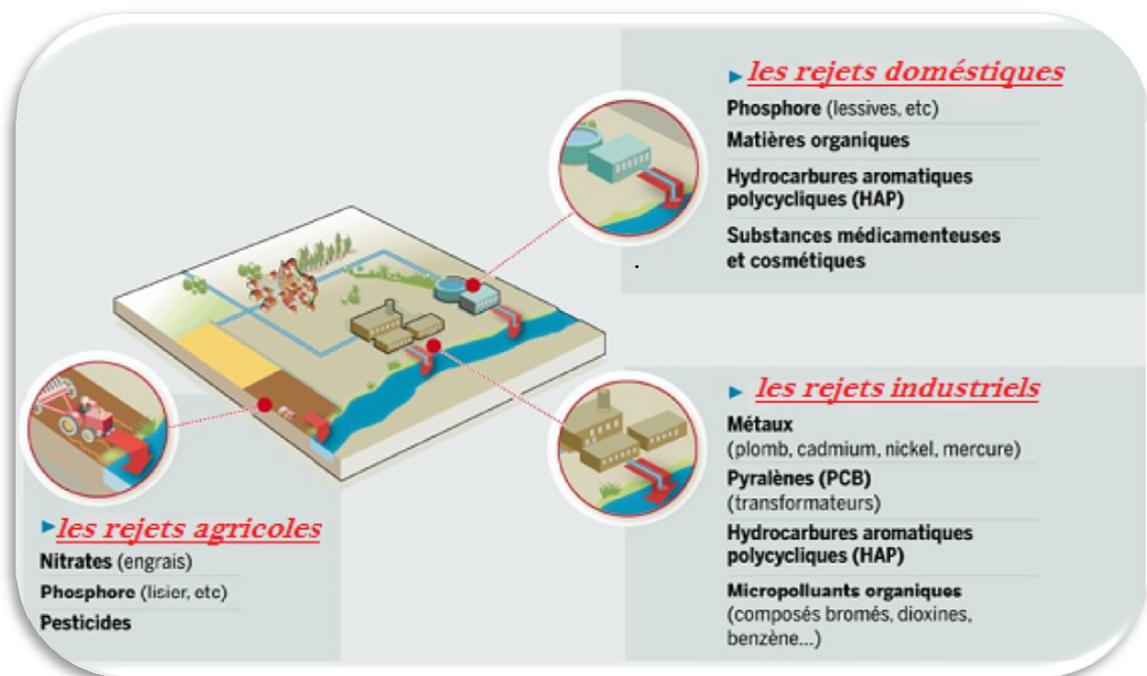


Figure 2 : Représente les principales sources de pollutions dans l'environnement aquatique

I. 6 Toxicité des HAP:

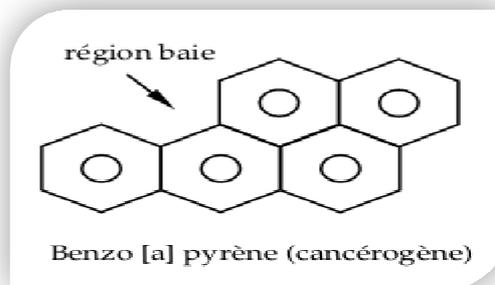
La toxicité des HAP peut être aigüe, faible ou modérée selon le composé considéré. Aux vues des concentrations auxquelles sont exposées les populations.

Les risques les plus importants liés aux HAP sont leur effet mutagène et cancérigène. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérigènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'US EPA et l'Union européenne.

Parmi les HAP, la toxicité du benzo(a)pyrène est la mieux documentée et la plus mesurée. Celui-ci a été classé comme cancérigène probable pour l'homme par le CIRC.⁽¹⁵⁾

I. 7 Effet sur la santé:⁽⁸⁾

La toxicité des HAP est très variable : certaines sont faiblement toxiques, alors que d'autres, comme le benzo(a) pyrène, sont des cancérigènes reconnus depuis plusieurs années, sa capacité à induire un cancer du poumon étant reconnue. De façon générale, pour être cancérigène, les molécules de HAP doivent posséder une région baïe être dissymétriques.



Le passage des hydrocarbures dans l'organisme humain s'effectue par inhalation, par ingestion mais également par transfert au travers de la peau. Ainsi, en milieu professionnel exposé, il était dû au passage cutané des polluants dans la sueur.

Des études épidémiologiques ont montré que certains HAP étaient responsables de cancers respiratoires, de la vessie, de la peau, des voies aérodigestives supérieures, des systèmes lymphatiques et hématopoïétiques et des voies digestives^(16,17). Il est très difficile d'attribuer ces cancers à tel ou tel HAP..

1.8 Effet sur l'environnement :

Les HAP sont quotidiennement présentés dans notre proche environnement. Ce sont principalement des composés non-ramifiés. En raison de leur pression de vapeur saturante comprise entre 10^{-10} et 10^{-1} pascals, de nombreux HAP présents dans l'atmosphère existent simultanément sous forme gazeuse et particulaire. Il apparaît que les sources de HAP sont principalement anthropiques, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, incinération déchets...) ⁽¹⁵⁾

La toxicité de plusieurs HAP est un phénomène qui est bien connu. Des recherches ont été effectuées par plusieurs groupes environnementaux tel l'EPA-TSCA (Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act) des Etats-Unis et l'IARC (Centre International de Recherche sur le Cancer). ⁽¹⁹⁾

Ils peuvent être très variés et leur toxicité va grandement varier selon leur nature. Ils sont surtout présents dans les sols ou ils peuvent être stockés ou circulés (adsorption, percolation, bioturbation),

mais ils peuvent contaminer l'air en phase vapeur, et être présents dans l'eau ou dans le biofilm. Ils peuvent passer d'un compartiment environnemental (eau, sol, air) à l'autre.⁽¹⁹⁾

II. Comportement des HAP en milieu marin

Les HAP rejetés peuvent être entraînés par ruissellement des eaux pour atteindre le milieu marin qui ont tendance à se distribuer sous forme dissoute, adsorbée sur la matière organique ou adsorbée sur les particules en suspension présentées dans l'eau^(20, 21,22,23,24). Ces propriétés dépendent de la composition des produits déversés et des conditions environnementales concernées.⁽²⁵⁾

Leur contamination est à la fois liée à la solubilité des HAP et à sa fragmentation par les vagues. Cette action mécanique forme des gouttelettes et de boulettes d'hydrocarbures de tailles variées, qui sont ensuite entraînées par les courants, formant à la surface de l'eau des nappes. Les hydrocarbures peuvent enfin interagir avec les matières en suspensions et contaminer ensuite les sédiments.⁽²⁵⁾

II. 2 Le processus de vieillissement des PAH dans le milieu marin.⁽²⁶⁾

➤ Conditions Météo- Océaniques :

Le vent et/ou ensoleillement influencent sur l'évaporation et la viscosité des HAP.

Le Houle et/ ou les Vagues influencent sur la dispersion et l'émulsification.

➤ Position géographique du déversement des HAP :

Si la position des HAP est en pleine mer ou à proximité du littoral.

➤ Etalement :

Ce phénomène dépend de la viscosité et des conditions météo-océaniques.

Conséquences :

Le fractionnement des nappes, évaporation, dispersion et dissolution compliquent les opérations de repérage et de récupération.

➤ **Evaporation :**

Ce phénomène dépend de la nature du produit, de l'étalement et des conditions météo-océaniques.

Conséquences :

Réduit le volume de polluant à la surface de l'eau

Augmente les risques d'explosion et d'incendie

➤ **Dispersion naturelle :**

Elle dépend de la nature du produit, de l'étalement et des conditions météo-océaniques.

Conséquence :

Pétroles légers : peuvent passer dans la colonne d'eau en quelques jours

Pétroles visqueux et/ ou émulsionnés : peuvent persister pendant des semaines.

➤ **Emulsification :**

Elle dépend de la nature du produit et des conditions météo-océaniques. Elle va :

Augmenter le volume de polluant, Augmenter la viscosité, ce qui complique les opérations de pompage et réduire l'efficacité de la dispersion chimique.

➤ Sédimentation :

Elle dépend de la nature du produit et des conditions environnementales.

Conséquences :

Le polluant change de compartiment (de la surface, il passe dans la colonne d'eau

La sédimentation n'est jamais totale : le polluant finira par réapparaître.

➤ Photo-Oxydation :

Elle dépend des conditions environnementales (Biodégradation)

Elle dépend de la nature du produit et des conditions environnementales (N et O₂).

Conséquences :

Le polluant devient métabolisé par les micro-organismes.

II. 3 Les différentes formes de pollution dans le milieu marin provoquées par les HAP :

(25)

➤ Les nappes :

La surface de l'eau est recouverte par les hydrocarbures, et la nappe est entraînée par les courants vers la cote.

➤ Les émulsions :

Elles se forment sous l'action de l'agitation de l'eau de mer. La nappe est dispersée et la surface polluée s'étend.

➤ Les slicks :

Présence en extrême surface (10-100 μ m) d'une couche Mono moléculaire. Les slicks peuvent être naturels ou résulter des rejets des petits moteurs (hors -bord, port de plaisance). Cette partie est un siège d'accumulation de nombreux polluants d'origine atmosphérique.

➤ **Les Goudrons :**

C'est une accumulation de résidus de dégradation des pétroles. Des boules peuvent flotter et atteindre les plages, et qui accumulent aussi d'autres types de polluants. Elles sont généralement le siège d'une activité bactérienne importante (dégradation).

II. 4 Les effets du HAP sur le milieu marin :⁽²⁵⁾

Dans le milieu marin les impacts sont plus importants à cause du comportement physique et chimique du fioul en milieu marin. Ils touchent les communautés des espèces benthiques qui vivent en contact avec les fonds marins. Impacts particulièrement élevés sur les zones littorales affectant les organismes fouisseurs et les espèces de l'estran. Sur les fonds de la plateforme continentale (profondeur d'environ 50m. à 200m), et du talus (profondeur supérieure à 200m), des concentrations de fioul inférieures à celles détectées sur le littoral peuvent se produire à terme. L'impact subi sera donc de moyen à faible, les espèces les plus atteintes étant celles associées au sédiment de ces sites.

III. Méthode d'investigation :

- ❖ La détection ou l'analyse des hydrocarbures peut s'effectuer de diverses manières, selon que les hydrocarbures sont dissous ou non dans l'eau :
- ✓ **Hydrocarbures dans l'eau :** On fait référence le plus souvent à des traces d'hydrocarbures dissous ou dispersés dans l'eau dans de très faibles proportions (quelque mg/L).

- ✓ **Hydrocarbures sur l'eau :** on fait référence aux hydrocarbures qui sont séparés de la surface de l'eau. Le contrôle des hydrocarbures sur l'eau intervient lorsque la présence de traces d'hydrocarbures est tolérée dans l'eau, mais qu'aucune accumulation à la surface ne doit être présente.⁽²⁷⁾

III. 1 Les Techniques Analytiques :

Pour identifier et analyser les hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, il existe plusieurs méthodes d'analyses, selon la nature et la quantité des hydrocarbures à analyser.

Voici les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage des HAP. (On n'a pas cité la méthode d'analyse HPLC car elle est détaillée dans le chapitre (3).

III.1.1 La fluorescence:

Les hydrocarbures à plusieurs noyaux ont la caractéristique d'être fluorescents et de permettre ainsi une autre approche analytique qui est extrêmement sensible.

Ils sont extraits des échantillons d'eau par CCl_4 sans filtration préalable. L'extrait est ensuite évaporé à sec et repris par 5 ml de pentane. L'analyse est faite sur un spectromètre avec excitation à 310 nm, mesure de l'émission à 360 nm.

Cette méthode est extrêmement sensible et permet des analyses fiables à partir de quelques mg/l d'hydrocarbures dissous ou en suspension.⁽²⁷⁾

III.1. 2 Spectrométrie 'infrarouge (IR) :

La teneur en hydrocarbure dans l'eau peut être déterminée par spectrométrie IR par mesure de l'absorption due aux vibrations (C—H) dans la zone de $(2920-2930 \text{ cm}^{-1})$.⁽²⁸⁾

L'extrait purifié est placé dans une cuve en quartz de 1 à 5 cm de trajet optique selon la sensibilité requise. L'enregistrement du spectre d'absorption entre (2920-2930 cm^{-1}) peut fournir des indications sur la nature des hydrocarbures.⁽²⁸⁾

Cette technique est utilisée pour la surveillance de la surface de l'eau. Elle est très sensible à la moindre trace d'hydrocarbures en surface.⁽²⁷⁾

III.1.3 LA capacitance :

Contrôle de la différence diélectrique entre deux liquides ou composés de forces différentes comme l'eau et les hydrocarbures. Cette technologie est adaptée pour détecter ou mesurer de grandes quantités d'hydrocarbures en suspension ou en surface.⁽²⁷⁾

III.1.4 Spectrométrie Ultra-Violet (UV):

L'utilisation de la spectrophotométrie UV, permet d'indiquer la présence d'hydrocarbures aromatiques. Sa faible sensibilité est d'environ (1 mg/l) et la difficulté de quantifier des échantillons dont le coefficient d'extinction moléculaire est inconnu, expliquent la limitation de cette méthode.⁽²⁸⁾

III.1.5 Chromatographie en phase gazeuse (CPG):

Cette technique est utilisée tant pour l'identification que pour la quantification des hydrocarbures.

Les paramètres variables de la mesure portent essentiellement sur la taille et la nature des colonnes utilisées, la nature et la proportion des phases fixes, la quantité d'échantillon injectée, la vitesse de programmation de montée en température, la nature et le débit du gaz vecteur.

Toutes ces conditions permettent d'améliorer soit l'identification des hydrocarbures par une meilleure séparation, soit la sensibilité des mesures. Malheureusement, ces deux exigences sont antagonistes et il vaut souvent mieux faire un compromis permettant de concilier les deux.⁽²⁸⁾

III.1.6 Spectrométrie de masse ⁽²⁸⁾

La spectrographie de masse couplée avec la chromatographie gazeuse (CPG/SM) est une méthode d'identification individuelle des hydrocarbures issus d'échantillons marins. Il est possible ainsi d'apprécier l'identité de certains pics chromatographiques obtenus dans des conditions précises.

- Le tableau suivant donne les caractéristiques de toutes les méthodes citées :

Tableau 2: Critères de choix pour une méthode d'analyse des hydrocarbures.

Méthodes	Sensibilité	Spécificité récents	Equipement	Qualification requises	Durée d'analyse Purification +Mesure
Spectrométrie IR	0.05mg/l moyenne	Nulle	Spectrophotomètre IR 50 000 F.	Moyenne	20 minutes
Spectrométrie UV	1mg/l Faible	Faible	Spectrophotomètre UV 50 000 F.	Moyenne	20 minutes
Spectrofluorimétrie	0.001mg/l excellente	Bonne	Spectrofluorimètre 50 000 F.	Moyenne	20 minutes
Détecteur micro-calorimétrique	Bonne	Nulle	Non disponible		
Chromatographie gazeuse	Faible	Excellent	Chromatographe 50 000 F	Chercheur expérimenté	1à5 heures
Spectrographie de masse	Moyenne	Excellent	Chromatographe	Spécialité	?

III. Conclusion :

Ce chapitre donne une information générale sur les Hydrocarbures Aromatiques polycycliques dans le milieu marin, les différentes formes et leurs influences négatives sur son entourage surtout l'être humain. Les différentes méthodes d'analyses qui permettent le dosage des HAP dans l'eau.

Impacts environnementaux marins des activités humaines sur les littoraux.

II. 1 Introductions :

Le milieu aquatique mérite une attention toute particulière, vu qu'il joue un rôle très important dans la vie humaine. De plus il est très altéré et sérieusement menacé par les activités humaines incontrôlables. ⁽²⁹⁾ La cote littorale méditerranée accueille de nombreuses activités humaines déjà citées dans Chapitre (1). Ces opinions contradictoires qui ont mené à une protection marine en Algérie qui n'a jamais été efficace et elle n'a pas pu réussir à atteindre des résultats positifs durables et (qui ne permettent pas à l'adoption de mesures rigoureuses pour lutter contre la pollution de la mer) ^{(30),(31)}

Les conventions mis pour la protection se répartissent en deux catégories :

- ✓ Les conventions qui traitent le sujet de la prévention par les hydrocarbures.
- ✓ Les conventions qui sont axées sur l'intervention, les préparations, la lutte et la coopération en matière de pollution par les hydrocarbures et sur la réparation des dommages dus aux marées noires

Certaines conventions internationales ont mentionné de manière directe ou indirecte la nécessité de protéger la mer méditerranée par la pollution des hydrocarbures. Ils jouent un rôle important dans la vie humaine ⁽³¹⁾

Cette menace permanente de dégradation de notre environnement marin littoral et de la qualité de ses ressources nous incite à faire preuve de vigilance et à nous mobiliser pour faire face à un milieu dont l'état est déjà inquiétant ,préserver sa qualité et assurer la pérennité de ses richesses naturelles⁽²⁹⁾.

D'abord nous allons citer les principaux obstacles parce qu'il en résulte une hétérogénéité entre les états méditerranéens dans la mise en œuvre des normes internationales et régionales pertinentes, puis étudier les différents protocoles de surveillance de la mer méditerranée qui sont mis en œuvre pour le protéger.

II. 2 Les obstacles rencontrés dans la mise en œuvre d'une protection efficace :⁽³¹⁾

Beaucoup de voix appellent à réviser le droit international de l'environnement afin d'être adapté aux changements internationaux contemporains et de dépasser les obstacles qui entravent l'application d'un régime efficace. Ces obstacles sont attribués aux deux raisons suivantes :

II. 2.1 La première raison :

Concerne la nature des conventions internationales (générales et spécifiques) ainsi que des conventions régionales. Ces conventions sont insuffisantes et incomplètes parce qu'elles contiennent des dispositions qui ont réduit leurs importances.

En plus, la première convention de Barcelone ne prévoit aucune disposition sur la responsabilité et l'indemnisation des dommages résultants de la violation des dispositions de la convention et ses protocoles. Elle a envoyé ce sujet aux règles du droit international. Donc les règles du droit international sur la responsabilité continueront à s'appliquer dans la région Méditerranéenne. Cette convention, qui est considérée comme un accord régional ne prend pas en compte dans ce domaine la spécificité de la mer Méditerranée.

II.2. 2 Le deuxième raison :

Porte sur la géopolitique de la méditerranée : l'inégalité entre la rive Nord riche et la rive Sud pauvre.

Cette inégalité se traduit par la disproportion du pouvoir économique entre les états du bassin du Nord de la Méditerranée ou l'union Européenne qui a le pouvoir économique et financier. En

revanche, des pays du bassin Sud sont pauvres et souffrent de l'incapacité économique et technologique nécessaire pour exécuter leurs obligations.

II. 3 Objectifs du programme de surveillance :

L'objectif général du programme est de protéger et d'assurer une utilisation des ressources côtière.

Les objectifs à long terme du programme sont les suivants :

- Proposer une démarche de développement durable de la zone côtière algéroise en harmonie avec la capacité réceptrice de l'environnement.
- Créer les conditions du système de planification et de gestion intégrée des ressources dans la zone côtière algéroise.

Les objectifs immédiats du programme consistent à :

- Identifier et élaborer des stratégies, des solutions, des outils et des actions pour contribuer au développement durable, à la protection de l'environnement et à l'utilisation rationnelle des ressources côtières.
- Appliquer les méthodes et les outils du développement durable et de la gestion intégrée des zones côtières.
- Contribuer au renforcement des capacités nationales et locales pour le développement durable, la gestion intégrée des zones côtières et la protection de l'environnement.
- Produire des résultats utilisables pour la définition et la mise en œuvre de la phase après-projet.
- Développer des approches pour la planification, la gestion et l'exécution applicable à toutes les zones.

II.4 La lutte globale-régionale contre la pollution de la mer Méditerranée :

La protection environnementale de la mer Méditerranée de la pollution est également dans les règles régionales qui visent à la réalisation d'une coopération régionale en vue de trouver une méthode coordonnée et globale pour sauvegarder l'environnement de la Méditerranée ⁽³¹⁾

Une initiative mondiale pour les mers régionales crée en 1974 dans le programme de la conférence de Nations Unies sur l'environnement, tenus à Stockholm en 1972, le programme à inciter les pays d'une même région à protéger leur milieu marin et côtier, et à conclure des conventions régionales qui ne concernent que certaines mers particulièrement menacées.⁽³¹⁾

Le conseil d'administration du PNUE, mis en place quelques mois après la conférence de Stockholm⁽³¹⁾, un Plan d'Action pour la Méditerranée (PAM) a été adopté en 1975 par 16 pays Méditerranée et la communauté européenne⁽³²⁾, pour identifier la Méditerranée parmi ses priorités. En 1976 ces même pays ont adopté la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (la convention de Barcelone), tous les Etats concernés qui ont accepté de prendre des mesures énergiques pour empêcher le développement de cette pollution et la conférence de BARCELONE a abouti à la signature d'une convention et de plusieurs protocoles qui organisent la lutte contre la pollution quelle que soit son origine et tentent d'instaurer une coopération accrue entre les pays riverains pour sauver la mer Méditerranée et également de l'intensité des activités qui s'y exercent.⁽³⁰⁾

Depuis sa création le PAM n'a cessé de souligner la nécessité d'appliquer les méthodes de gestion intégrée à la zone côtière et de planification intégrée à la protection de son environnement. Au cours de sa première décennie, le PAM s'est attaché à la surveillance continue de l'état de la mer Méditerranée et à l'intervention visant à améliorer l'état du système naturel. La plus part des sources des pollutions venant à terre a empêché d'adapter le développement à la capacité réceptrice de l'environnement ce qui appelait une planification intégrée et une gestion rationnelle permanente. C'est pourquoi la PAM a centré ses activités sur le littoral et l'application des dispositions du

protocole relatif à la pollution d'origine tellurique de la convention de Barcelone⁰. A cette fin, une première enquête sur les sources terrestres de pollution a été réalisée en 1984(UNEP/ECE)/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984).⁽³³⁾

Dans le cadre du PAM, des programmes ont été déterminés par la réunion intergouvernementale des Etats côtiers de la région Méditerranée (le programme Plan Bleu (PB) qui est une expertise et études prospectives qui visent à identifier des actions tendant à l'harmonisation du développement socio-écologique et à la sauvegarde de l'environnement dans la région Méditerranée. Et le Programme d'Actions Prioritaires (PAP) son objectif a été d'établir permanent de coopération concertée les Etats côtiers Méditerranée en vue d'adopter les mesures concrètes de planification progressive et intersectorielle, le PAP concerne notamment les secteurs suivants : sols, eaux, pêcheries, aquacultures, alimentation, énergie (technologies douces), santé, établissements humains, tourisme, catastrophes naturelles, parcs côtiers et marins, évaluation des effets de certaines activités sur l'environnement et protection des écosystèmes.⁽³¹⁾

Puis un programme coordonné de recherche, de surveillance continue et d'échanges de renseignement, et d'évaluation de l'état de la pollution et des mesures de protection (MEDPOL) a été mis en place en 1976. Aujourd'hui ce programme actuellement en sa quatrième phase, il est comme le cœur des activités menées dans le cadre du PAM.⁽³¹⁾

Le PNUE a créé des structures conjointement avec les parties contractantes pour les incidences institutionnelles et financières, et six activités régionales réparties sur l'ensemble du bassin méditerranéen, et qui couvrent un certain nombre d'activités liées pour l'essentiel à la convention et aux protocoles.⁽³¹⁾

- Centre d'activités régionales du PB (CAR/PB) à Sophia Antipolis (France).
- Centre d'activités régionales pour le Programme D'action prioritaires (CAR/PAP) à Split (Yougoslavie).

- Centre régional d'activité pour les aires spécialement protégés de la méditerranée (CAP/ASP) à Salammbô (Tunisie).
- Centre d'activités régionales de l'environnement (CAR/TDE), de Palerme (Italie)
- Centre du programme MEDPOL à Athènes.

En 1989 le PAM a lancé un programme de projet PAC à travers plusieurs pays de la Méditerranée. Ce programme a été approuvé par la 5^{ème} réunion ordinaire des parties contractantes à la convention de Barcelone, qui est tenue à Athènes en 1989. Il a été précédé par des projets pilotes que CAP/PAP a réalisés en 1988 et 1989 dans certains pays. Ses objectifs fondamentaux concernent l'instauration d'une coopération et la réalisation de projets centrés sur le développement durable de zones côtières et marines choisies, en intégrant les questions d'environnement et de développement et en utilisant des outils et méthodologies déjà développés, adaptés et mis en application par le PAM et ses Centres d'Activités Régionales.⁽³¹⁾

A partir de cette période, le CAR/PAP a été désigné en qualité de coordonnateur principale des PAC pour le compte du PAM. C'est dans ce contexte qu'il a été décidé de démarrer les actions préparatoires et la mise en œuvre progressive du troisième cycle des PAC, en approuvant montage de projet pour Malte, le Maroc, le Liban, la Slovénie et L'Algérie.

En 1990 le programme METAP (Méditerranée Environnement Technical Assistance Program) a été établi pour aider les Etats Méditerranéens à financier leurs projets. Ce programme a déterminé ses priorités qui sont concentrées sur la protection de l'environnement et le développement durable (la gestion intégrée des ressources en eau, la gestion des déchets solides et dangereux, la prévention et le contrôle de la pollution marine chimique et par les hydrocarbures et la gestion des zones côtières). Ce programme est financé par la commission Européenne, la Banque Mondiale, la Banque Européenne d' Investissement (BEI) et le PNUE.

En 1995, les Parties contractantes ont adapté le plan d'action pour la protection du milieu marin et le développement durable des zones côtières de la Méditerranée (PAM Phase II) en remplacement du plan d'action pour la Méditerranée (PAM) de 1975, des amendements ont été mis à la convention de Barcelone (Extension au niveau du plan géographique, L'application obligatoire des règlements, La prise en compte des révolutions du droit international de l'environnement) et de nombreuses modifications sont apportées aux protocoles de la convention de Barcelone pour mettre en place un système plus efficace.⁽³¹⁾

- Le protocole relatif à la coopération en matière de la lutte contre la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures et autres substances nuisibles en cas de situation critique (Barcelone, crée le 1976).
- Le protocole relatif aux opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs (Barcelone, 16 février 1976).
- le protocole relatif à la pollution d'origine tellurique (Athènes, crée le 17 mai 1980)
- Le protocole relatif aux aires spécialement protégées de la Méditerranée (Genève, crée le 3 avril 1982)
- Le protocole relatif à l'exploitation du plateau continental, du fond et du sous-sol de la mer, signé à Madrid crée le 14 octobre 1994).
- Un sixième protocole a été adopté en 1996, il s'agit du protocole relatif aux mouvements transfrontières de déchets dangereux en Méditerranée.

Les objectifs principaux de la Convention sont les suivants :⁽³²⁾

- Evaluer et maîtriser la pollution.
- Assurer la gestion durable des ressources naturelles marines et côtières.

- Intégrer l'environnement dans le développement économique et social
- Protéger le milieu marin et les zones côtières par des actions visant à prévenir et réduire la pollution et dans la mesure du possible, l'éliminer, qu'elle soit due à des activités menées à terre ou en mer.
- Protéger le patrimoine naturel et culturel.
- Renforcer la solidarité entre les états riverains de la Méditerranée
- Contribuer à améliorer la qualité de vie

En 1996 le protocole tellurique a été modifié. Les parties s'engagent à éliminer la pollution résultant de sources et activités situées à terre, et en particulier d'éliminer progressivement les apports de substances qui sont toxiques persistantes et susceptibles de bioaccumulation, en accordant la priorité aux organohalogénés et plus particulièrement aux POP (dioxines, furanes, hexa chlorobenzène, HAP...etc.).

Les POP sont également inclus dans le programme d'action mondial pour la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités terrestres. L'objectif assigné consiste à :

- Réduire et/ou éliminer les émissions et rejets de POP qui risquent de s'accumuler à des niveaux dangereux dans le milieu marin et littoral.
- Se consacrer sans délai à la découverte et à la mise sur le marché de substituts aux produits chimiques qui posent souvent des problèmes excessifs et par ailleurs incontrôlables pour la santé publique et d'environnement.
- Recourir à des procédés des productions moins polluantes et notamment aux meilleures techniques disponibles pour réduire et/ou éliminer les sous-produits dangereux tels que les PAP associés à la production. ⁽³³⁾

Les principales modifications apportées au protocole « tellurique » concernent l'extension de la zone du Protocole du bassin hydrographique de la Méditerranée, le lancement de plans d'action régionaux et nationaux pour l'application du protocole tellurique (propriété étant accordée dans l'élaboration de ces plans aux substances qui sont toxiques, persistantes et susceptibles de bioaccumulation, l'épuration et à la gestion des eaux usées), l'introduction du principe de précaution du principe du pollueur-payeur, la réalisation d'évaluation d'impact sur l'environnement et l'application des meilleures techniques disponibles et des meilleures pratiques environnementales.⁽³³⁾

En 1997, le Programme d'Action Stratégique (PAS) a été adopté, c'est une initiative orientée vers l'action, dans le cadre du programme PAM/ MED POL, qui identifie les catégories cibles prioritaires de substances et activités à éliminer ou à contrôler par les pays Méditerranée. Ce programme doit être accompli suivant un calendrier planifié pour la mise en œuvre du protocole tellurique par les pays Méditerranée dans les 25 années à venir, à compter de 2001.⁽³⁴⁾

Entre 1989 à 1993 le premier cycle des PAC s'est déroulé avec les projets de baie de Kastela (Croatie), de la baie d'Izmir (Turquie), de l'île de Rhodes (Grèce) et du littoral syrien. Le deuxième cycle a englobé le littoral albanais (1993-1995), la phase II du projet de Rhodes (1994-1996), le projet de Sfax en Tunisie (1995-1998), le projet de Fouka en Egypte (1995-1999) et le projet de la zone côtière d'Israël (1998-2000).

En 1998, Suite à l'approbation par la 10^{ème} réunion de la Convention de Barcelone, que le PAM a décidé de formuler et mettre en œuvre un Programme d'Aménagement Côtier (PAC) pour la zone côtière algéroise. Une première mission du PB/PAM s'est rendue en Algérie en 1996. Elle a donné lieu à un premier examen de la nécessité d'un projet pilote pour le développement de la zone côtière algéroise. Une deuxième mission de PB/PAM s'est rendue en Algérie en 1998 et a permis de poursuivre l'examen d'un projet PAC pour la zone côtière algéroise. Une troisième

mission du PB/PAM en 2001 dans le but d'examiner et de finaliser avec les autorités algériennes le projet d'accord relatif au PAC pour la zone côtière algéroise.

En 2001, l'accord officiel du PAC a été signé, à Alger, entre le Gouvernement algérien, représenté par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement et le PNUE, représenté par le PAM.⁽³⁵⁾

Le PAC de la zone côtière algéroise est centrée sur la coopération et l'harmonisation avec d'autres programmes, tels que ceux du Fonds pour l'Environnement Mondial (FEM), du Programme Environnement d'Assistance Technique pour la Méditerranée (METAP), les initiatives méditerranéennes de l'Union Européenne (MED/SMAP), les initiatives de gestion littorale des agences de l'ONU, etc. La coopération doit aider l'harmonisation des activités, éviter les doublons et la répétition, et tirer parti des résultats atteints un peu partout, d'autre part, le PAC de la zone côtière algéroise s'est fixé comme objectif principal d'engager un processus de développement durable de cette zone, dont les éléments fondamentaux sont :

- Le développement social et le bien-être de la population.
- La poursuite du développement des activités économiques dans l'utilisation rationnelle des ressources naturelles de la zone.
- L'arrêt de la dégradation des écosystèmes naturels.
- La prévention de processus à impacts négatifs sur l'environnement.^(rapport final page 19)

En 2002, le nouveau protocole couvre la prévention, la préparation à la lutte et la lutte contre la pollution marine. Les compétences sont aussi étendues pour traiter la prévention de la pollution par les navires, et pour traiter les autres sources de pollution telles que la pollution par les rejets d'eau usées et d'ordures des navires, le transfert d'espèces indigènes et la pollution de l'atmosphère par les navires.

En 2003, la question du développement durable a été discutée au cours du « Segment ministériel » de la XIIIème réunion des parties contractantes à la convention de Barcelone, à Catane (Italie). Les parties et observateurs ont insisté sur le besoin d'avoir une stratégie Méditerranée du développement durable (SMDD) objective et opérationnelle.

En 2005, les Etats contractants ont adopté la stratégie régionale pour la prévention et la lutte contre la pollution provenant des navires. Cette stratégie a pour objectif de poser un cadre pour la mise en œuvre du protocole relatif la coopération en matière de prévention de la pollution par les navires, en cas de situation critique, de lutte contre la pollution de la mer Méditerranée.

Une nouvelle phase de partenariat 'appelée « partenariat Euro- Méditerranéen » basée sur une coopération bilatérale, régionale, a été adoptée en 1995 par les ministres des affaires étrangères des états membres de l'union Européenne et des pays sud Méditerranéens à Barcelone. Dans le cadre du projet « Euro-méditerranéen » un Plan d'Action Régional de Transport (PART) a été mis pour la période 2007-2013 à Marrakech. Ce plan vise à encourager et à intensifier la coopération dans la région Méditerranéenne en matière de transport

II. 5 Conclusion :

Ce chapitre englobe les différents protocoles, les conventions et les programmes de surveillance soumis à la protection de la mer Méditerranée.

Echantillonnage et méthodes d'analyse.

1. Introduction:

Des techniques analytiques ont été mises au point afin de traiter et analyser les HAP dans l'eau⁽²⁸⁾

Dont l'analyse doit suivre tous les étapes minutieusement et avec prudence pour avoir des bons résultats:

2 Une visite préliminaire:

Faire une étude sur l'état du lieu de prélèvement (Vérification du lieu) afin de définir les conditions optimales lors du prélèvement (période, localisation...etc.). Et de rassembler l'information sur les substances susceptibles d'être présentes dans le lieu on étudie l'entourage environnemental du lieu.⁽³⁶⁾

- 6 sites ont été étudiés, dans des différents lieux et des différents côtés de la station-service afin de réaliser une carte géographique et suivre le flux de déversement de ces polluants et leur mobilité dans l'eau avoisinant la station la plus polluée.

Tableau 3 Les lieux et les positions GPS pour chaque d'échantillon.

Les échantillons	Lieu	Position GPC
M ₁	Port de Gazaoute (eau de surface)	N35 06 321 W001 51 471 0
M ₃	Dar-Ben Tata (eau de surface)	N35 04 710 W001 46 771 216
M ₅	Sidi Youchaa (eau de surface)	N35 07 140 W001 46 450
B ₁	Barrage de Hammam Bougherara	N34 89 142 W001 648664
R ₁	Eau Nappe de Maghniya	Niveau Centre-Ville
S ₁	Source de Sidi Youchaa (2 Km au sud de la source de Dar Ben Tata)	N35 07 8723 W001 781291

3 .Une carte géographique relier les 6 sites de prélèvement :

5 Appareillages et matériels utilisés :

- L'étuve
- Balance analytique de précision (gramme).
- Agitateur magnétique +Plaque chauffante.
- Evaporateur Rotatif sous flux d'azote.
- Concentrateur à d'azote.
- Micropipette de différentes volumes ou de volumes variables
- Chromatographe en phase liquide à haute performance.
- Détecteur UV

5.1 Matériels et verrerie :

Utilisation d'un matériel en verre nettoyé au détergent (de nature plutôt minérale), rincé à l'eau courante puis à l'eau dé ionisée et séché.

- Spatules
- Erlenmeyer de 100ml.
- Becher de différents volumes de 10 ml-1000 ml.
- Eprouvette graduée de 10ml et 50ml
- Ballon à fond rond.
- Cristalliseur.
- Réfrigérant à boules.

- Barreau magnétique.
- Ampoule à décanté de 250ml.
- Fiole à vide de 250ml.
- Entonnoir en verre.
- Papier filtre.
- Potence avec des pinces.
- Burette graduée (Colonne de purification en verre) de 50ml et robinet en Téflon.

5.2 Préparation des solvants utilisés :

- *Activation et désactivation de l'alumine (Al_2O_3):*

Chauffer l'alumine basique pendant huit heures à 150 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur.

Peser 11g d'eau distillée pour 89 g d'alumine activée. Agiter jusqu'à dispersion de tous les Agrégats et laisser reposer l'alumine ainsi désactivée au moins 16 heures avant l'emploi. Utiliser pendant maximum 15 jours.

- *Désactivation sulfate de sodium (Na_2SO_4):*

Chauffer l'hydroxyde de potassium dans un four à 600°C pendant 6 heures. Utiliser pendant maximum 15 jours.

- *Décontamination du coton (laine de verre) :*

Ajouter de l'acétone sur le coton pendant 2 heures, puis le mettre dans l'étuve pour sécher. Utiliser au maximum pendant une semaine.

6. Les Solutions d'étalonnage :

6.1 Solution d'étalonnage commercial :

Cette solution commerciale peut servir à préparer des solutions mères et des solutions filles pour l'étalonnage.

Après l'ouverture de l'ampoule, la solution est stockée dans un flacon hermétique dans un lieu froid. Avant chaque utilisation le flacon est pesé pour contrôler les pertes éventuelles de solvant.

La dernière pesée du flacon est comparée à la nouvelle pesée avant de réaliser le prélèvement.

Tableau 4: la Concentration initiale des 16 HAP dans la solution commerciale.

PAH	Concentration initiale ($\mu\text{g/ml}$)	Les Longueur d'onde max d'absorption (nm) dans UV ⁽⁴¹⁾
1. Naphthalene	500	220
2. Acenaphthylene	500	229
3. Acenaphthene	1000	229
4. Fluorene	100	261
5. Phenanthrene	40	251
6. Anthracene	20	252
7. Fluoanthene	50	236
8. Pyrene	100	240
9. Benzo(a)anthracene	50	287
10. Chrysene	50	267
11. Benzo(b)fluoranthene	20	256
12. Benzo(k)fluoranthene	20	307
13. Benzo(a)pyrene	50	296
14. Dibenzo(a,h)anthracene	200	297
15. Benzo(ghi)pyrene	80	300
16. Indeno(1,2,3-cd)pyrene	50	250

6.2 Les solutions mères:

Prélever à la micropipette $V_1=100\mu\text{l}$ et $V_1'=50\mu\text{l}$ de la solution commerciale dans une fiole jauge de $V=10\text{ml}$ et Ajouter de (l'acetonitrile ; Méthanol) (90 :10) jusqu'au trait de jauge.

Tableau 5 Les Concentrations C_1 et C_1' des solutions mères.

PAH	Concentration initiale ($\mu\text{g/ml}$)	1 ^{er} solution mère (100 μL)	2 ^{ème} solution mère (50 μL)
1. Naphthalene	500	5	2.5
2. Acenaphthylene	500	5	2.5
3. Acenaphthene	1000	10	5
4. Fluorene	100	1	0.5
5. Phenanthrene	40	0.4	0.2
6. Anthracene	20	0.2	0.1
7. Fluoanthene	50	0.5	0.25
8. Pyrene	100	1	0.5
9. Benzo(a)anthracene	50	0.5	0.25
10. Chrysene	50	0.5	0.25
11. Benzo(b)fluoranthene	20	0.2	0.1
12. Benzo(k)fluoranthene	20	0.2	0.1
13. Benzo(a)pyrene	50	0.5	0.25
14. Dibenzo(a,h)anthracene	200	2	1
15. Benzo(ghi)pyrene	80	0.8	0.4
16. Indeno(1,2,3-cd)pyrene	50	0.5	0.25

6.3 Les solutions filles :

Prélever à la micropipette $V_2=100\mu\text{l}$ et $V_2'=50\mu\text{l}$ de la 1^{er} solution mère dans une fiole jauge de $V=10\text{ml}$ et mettre au trait avec de l'acetonitrile ; Méthanol (90 :10).

Tableau 6 Les Concentrations C_2 et C_2' des solutions filles.

PAH	1 ^{er} solution mère (100 μ L)	1 ^{er} solution fille C_2 de (100 μ l)	2 ^{eme} solution fille C_2' de (50 μ l)
1. Naphthalene	5	0.05	$25 \cdot 10^{-3}$
2. Acenaphthylene	5	0.05	$25 \cdot 10^{-3}$
3. Acenaphthene	10	0.1	0.05
4. Fluorene	1	0.01	$5 \cdot 10^{-3}$
5. Phenanthrene	0.4	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
6. Anthracene	0.2	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
7. Fluoanthene	0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
8. Pyrene	1	0.01	$5 \cdot 10^{-3}$
9. Benzo(a)anthracene	0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
10. Chrysene	0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
11. Benzo(b)fluoranthene	0.2	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
12. Benzo(k)fluoranthene	0.2	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
13. Benzo(a)pyrene	0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
14. Dibenzo(a,h)anthracene	2	0.02	10^{-2}
15. Benzo(ghi)prylene	0.8	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
16. Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.5	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$

7. Mode d'opérateur :

Chaque échantillon doit passer minutieusement par les étapes d'analyses suivantes :

1) Saponification :

C'est la premier étape qu'il faut établir afin d'éliminer les interférents (la majeure des acides gras et leurs dérivés).

Introduit dans un ballon de 250ml à col unique (7.5ml) d'échantillon et un mélange de 3.6g d'une solution d'hydroxyde de potassium(KOH) et 60ml d'éthanol absolue (Et OH), fermer le ballon par un bouchon connecté à un réfrigérant à gaz et chauffer au bain-marie pendant 4h.

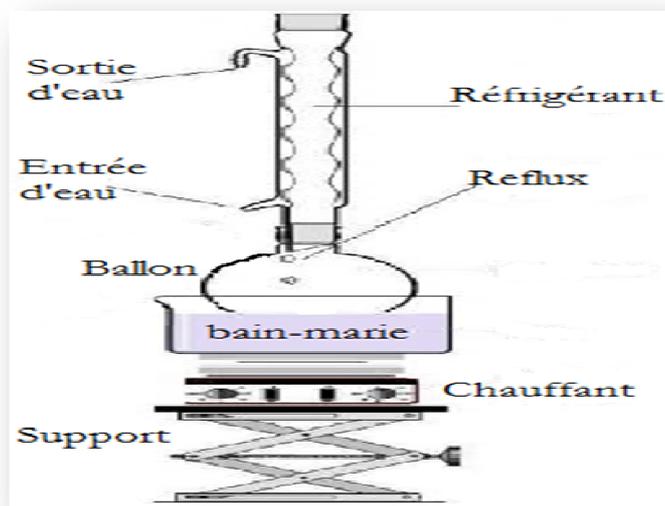


Figure 4: représente le schéma d'un réfrigérant.

2) Extraction:

C'est la 2^{ème} étape qu'il faut réaliser afin de séparer la phase aqueuse et la phase organique de notre échantillon après l'ajout d'un solvant organique car l'eau n'est pas un solvant compatible avec les techniques analytiques utilisées pour doser les HAP⁽⁴⁰⁾.

Peser un erlenmeyer au trébuchet, Verser l'extrait saponifié dans l'erlenmeyer et repeser. Ajouter 50 ml de cyclohexane et transvaser dans l'erlenmeyer. Ajouter un barreau magnétique et boucher la bouteille. Rincer le ballon avec quelques millilitres du cyclohexane.

Agiter pendant 1 heure sur plaque magnétique de façon à avoir une bonne dispersion du solvant dans l'échantillon.

Transvaser l'extrait agité et ajouter 50ml d'eau distillée dans une ampoule à décanter de 250ml et laisser décanter toute une nuit. Séparer (évacuer) la phase aqueuse dans un erlenmeyer..

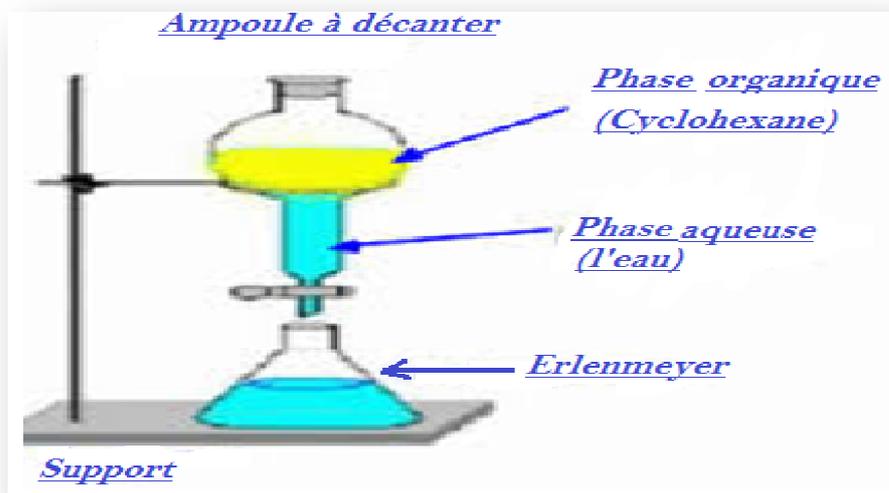


Figure 5: représente le schéma d'une Ampoule à décanter.

Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 désactivé et récupérer dans un tube de réduction. Rincer l'ampoule et le sulfate avec quelques millilitres du cyclohexane. Evaporer l'extrait obtenu dans un évaporateur rotatif à une température de 80.7°C . continuer à évaporer jusqu'à 2ml.

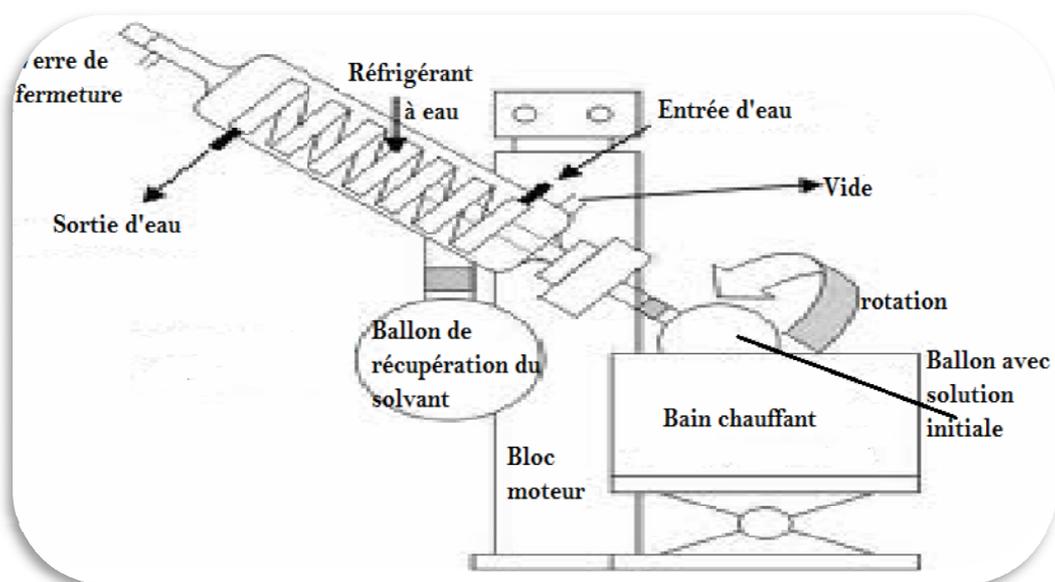


Figure 6: représente le schéma d'un Rota-Vapeur (évaporateur rotative).

3) Purification:⁽³⁸⁾

Faire glisser un petit tampon de laine de verre (ou coton) décontaminé jusqu'à l'extrémité de la colonne de purification (burette graduée).

Remplir la colonne de purification avec 5g d'alumine désactivée en tapotant légèrement puis avec 1cm de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Rincer la colonne avec environ 10ml de cyclohexane. Lorsque le ménisque du solvant affleure la surface du sulfate de sodium, ajouter l'extrait à la pipette Pasteur.

Rincer le tube ayant contenu l'extrait avec quelques millilitres du cyclohexane et transférer sur la colonne. Eluer avec 40 ml de cyclohexane et laisser s'évacuer.

4) Concentration:

Concentrer l'extrait purifié dans un concentrateur. L'extrait purifié jusqu'à 0.5 ml.

8. La méthode d'analyse:

On a choisi la méthode d'analyse la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à un détecteur UV pour analyser les HAP en phase liquide.

8.1 Principe de la HPLC/UV.⁽³⁹⁾

Cette méthode d'analyse est une méthode qui sépare efficacement les isomères et d'isoler les HAP de leur dérivés méthyles basée sur l'hydrophobicité des molécules d'un mélange de composés. L'échantillon à analyser est poussé par phase mobile constituée par un solvant (eau, méthanol ou l'acétonitrile) dans une colonne remplie d'une phase stationnaire composée de grains solides très fins. Le débit d'éluant est assuré par une pompe à haute pression. Les divers composés de l'échantillon sont séparés l'un de l'autre en raison de leurs diverses affinités à l'égard des deux phases (stationnaire et mobile). A la sortie de la colonne les composés sont détectés à l'aide d'un détecteur UV. Basés sur la mesure de la longueur d'onde des composés.

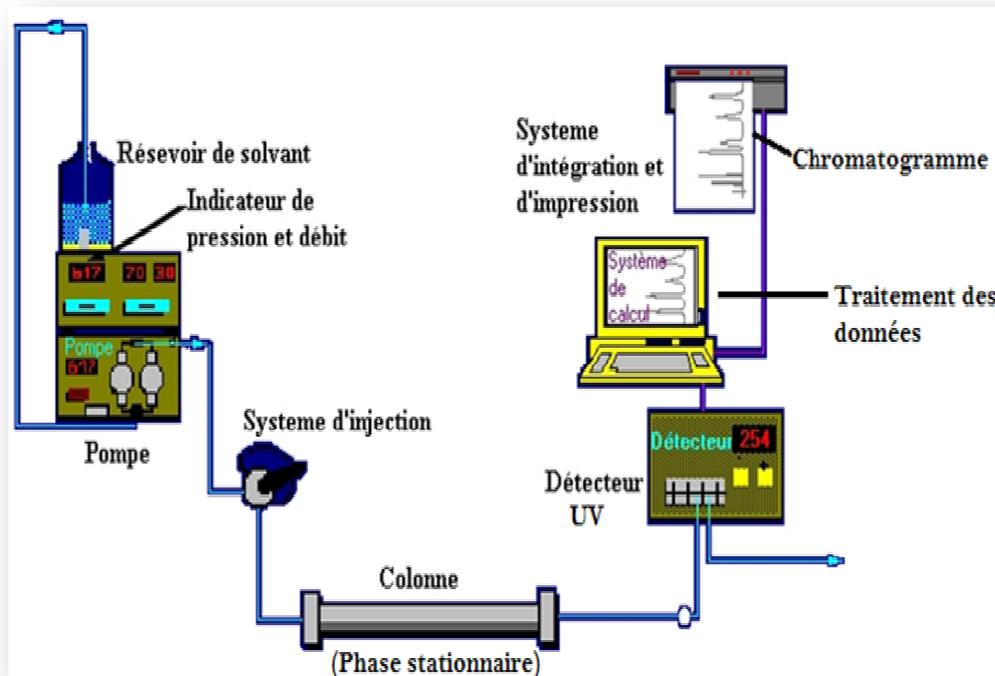


Figure 7 : Représente Schéma principale d'une chaîne HPLC.

8.2 Appareillages et matériels utilisés :

La chromatographie en phase liquide à haute performance comprend également :

Réservoir de solvant : ou on met la phase mobile.

Un système de pompage : appareil permettant de réaliser un gradient d'élution binaire ou microprocesseur.

Injecteur : dispositif d'injection automatique d'échantillon.

Colonne de séparation avec une colonne de garde, remplie de phase C18 : Spécifique pour l'analyse des HAP.

Un thermostat de colonne : le lieu de la phase stationnaire capable de maintenir une température constante.

Détecteur : pour détecter et traiter les données après intégration.

Enregistreur : donne les résultats sous forme de chromatogramme.

Le choix du Détecteur UV:

Le détecteur est un système traitant les données après intégration à longueur d'onde d'excitation et d'émission variables (capable de programmer au moins 6 paires de longueurs d'onde) est peu sensible à la fluctuation de débit et de température et un grand nombre de solvant ont une bonne transparence dans UV.



Figure 8 :présente Schéma d'un détecteur UV.

8.3 Les conditions d'analyse :

Phase stationnaire : silice greffée C₁₈.

Phase mobile: Methanol ;Acétonitrile.

- Le temps d'analyse :31 minutes.
- Volume injecté : 20 µl.
- Débit : 1ml/min.
- Température de la colonne : 25° C.
- La longueur d'onde du détecteur UV :354nm

8.4 Mode gradient :

Tableau 7 Le Mode Gradient du pompage utilisé pour l'analyse HPLC.

Température	Pompe D (Méthanol)
2	60
15	0
30	0
31	60

8.5 Dosage :

Rincer la boucle avec de l'éthanol pure 3 fois puis fermer la boucle. C'est un test pour assurer l'équilibre du chromatogramme.

Injecter les étalons et obtenir leur chromatogramme.

Injecter les échantillons suivant les mêmes conditions analytiques et obtenir le chromatogramme de chaque échantillon. Après chaque injection d'échantillon il faut un nouveau rinçage. À partir des chromatogrammes d'étalonnages déjà établies et les longueurs d'ondes des 16 HAP, estimer les HAP qui existent dans chaque chromatogramme d'échantillon.

9. Conclusion :

La préparation d'échantillons est l'étape la plus importante et la plus précieuse dans l'analyse et toute impureté trouvée dans les résultats d'extrait due à une erreur secondaire au cours d'analyse.

HPLC sous détecteur UV est l'une des méthodes les plus efficace pour analyser et séparer efficacement les isomères, et d'isoler les HAP de leur dérivé méthyle.

Résultats et discussions

4-1 Introduction :

.Ce chapitre présente les résultats d'analyse obtenue sur le traitement d'eau dans des différentes régions de Tlemcen, cette analyse est faite afin d'identifier et connaître la nature des HAP contenant dans l'eau a analysé. Les spectres UV et les chromatogrammes de chaque échantillons analysé et les comparer avec celui de l'étalon.

4-2 Résultats :

4. 2 .1 Les spectres UV :

➤ Les solutions d'étalonnages :

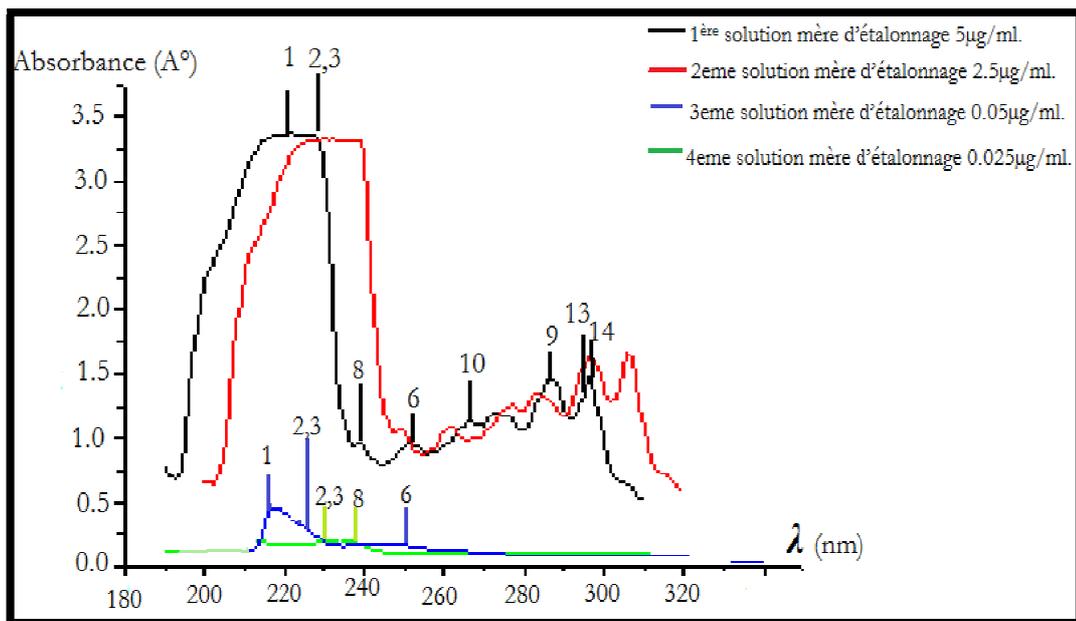


Figure 9:es Spectre UV des 4 solutions d'étalonnage (5µg/ml, 2.5ng/ml, 0.05ng/ml, 0.025ng/ml).

- ❖ D'après les 4 spectres d'étalonnage obtenu, on remarque que les deux spectres des solutions d'étalonnages de (5ng/ml et 2.5ng/ml) sont presque identiques, contient 14 HAP. Pour la 3eme solution d'étalonnage de 0.05ng/ml, contient 4 HAP et pour la 4eme solution d'étalonnage de 0.025ng/ml, contient que 3 HAP.

➤ Les échantillons d'analyse :

❖ 1^{er} échantillon (M_1) prélevé dans le port de Ghazaoute, eau de surface)

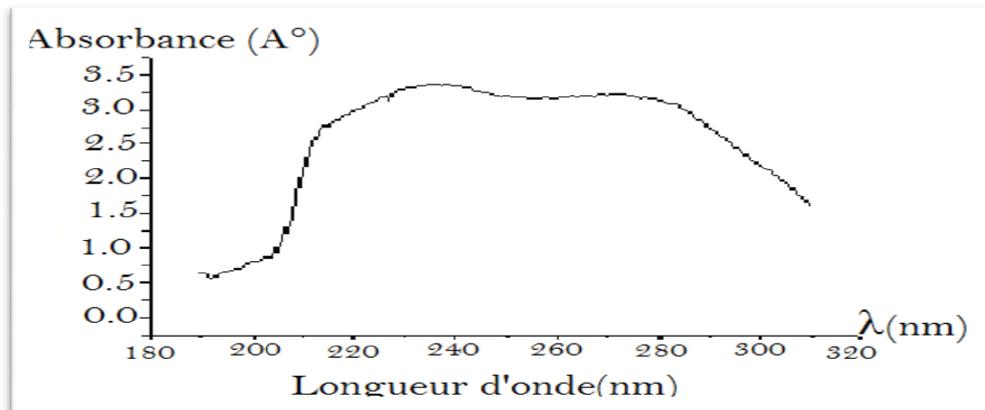


Figure 10. Spectre UV d'échantillon M_1 (port de Ghazaoute, eau de surface).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un pic large entre [220nm-310nm] avec une absorbance de $3A^\circ$, ce qui indique la présence des 16 HAP (1,2,3, 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16) dans le port de Ghazouate.

❖ 2^{eme} échantillon M_5 , prélevé à Sidi Youcha –eau de surface

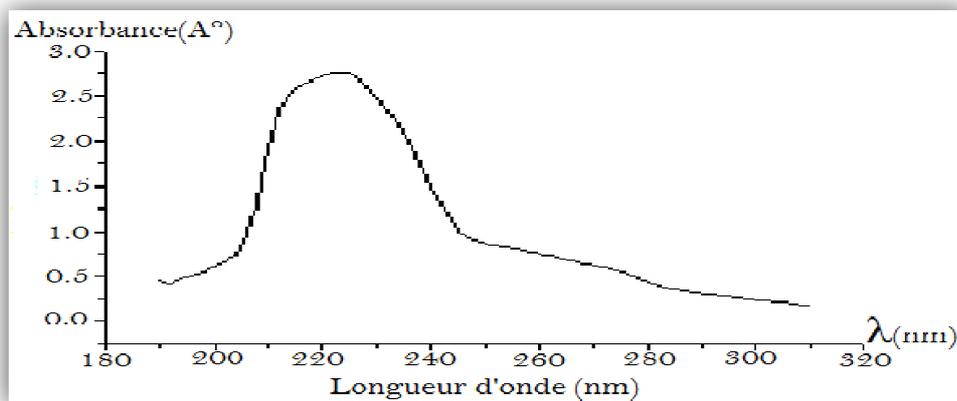


Figure 11. Spectre UV d'extrait d'échantillon analysé M_5 . (Sidi Youcha-eau de surface).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a une identification du spectre entre [210nm-240nm], ce correspond au HAP (1, 2, 3, 8) dans la région de Sidi Youcha.

❖ *3eme échantillon(M₃)prélevéàdare Ben tate (eau de surface).*

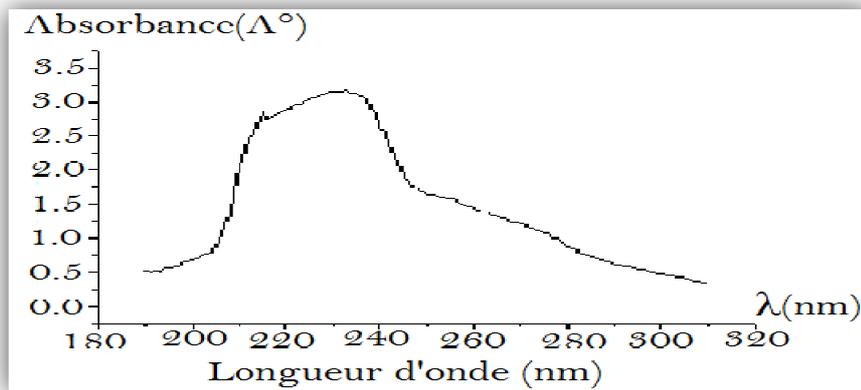


Figure 12.Spectre UV d'extrait d'échantillon M₃ à Dare Ben Tate(eau de surface).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a une identification du spectre entre [210nm-240nm], ce qui correspond au HAP (1, 2, 3).

❖ *4eme échantillon(B₁) prélevé à Barrage Boughrara.*

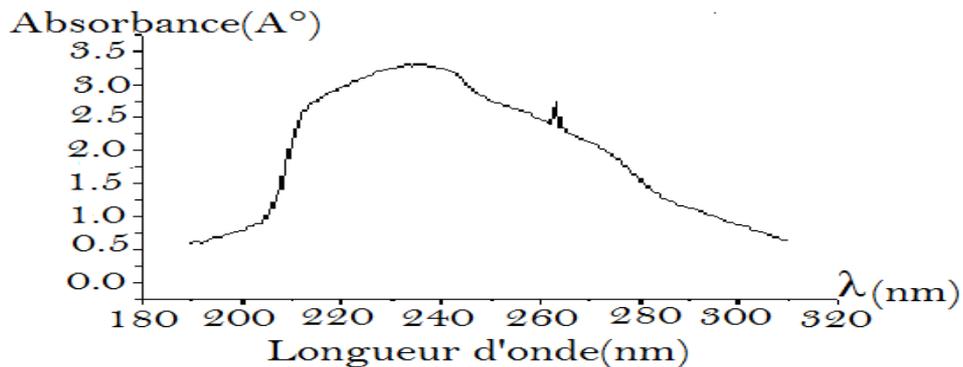


Figure 13.Spectre UV d'extrait d'échantillon B₁(Barrage deHammam Boughrara).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un pic large entre [230nm-280nm] avec une absorbance de $3A^\circ$, ce qui correspond au HAP (4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 16).

❖ *5eme échantillon R₁ prélevé à Maghniya (eau de nappe)*

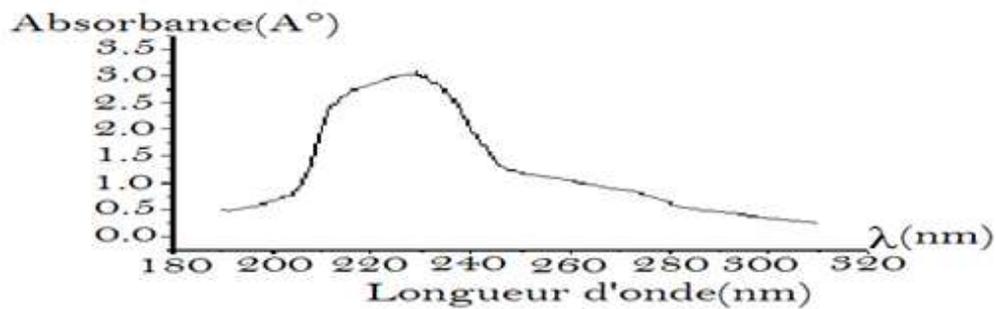


Figure 14. Spectre UV d'extrait d'échantillon R₁(eau de nappe de maghniya).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a une identification du spectre entre [210nm-240nm], ce qui correspond au HAP (1, 2, 3).

❖ *6eme échantillon (S₁) prélevé au source de sidi youchaa .*

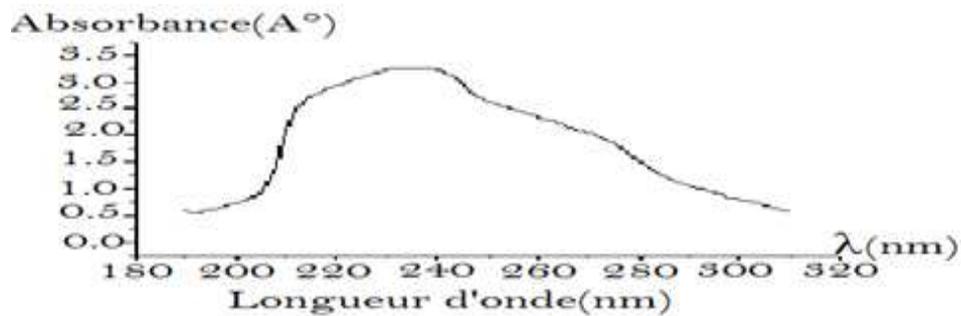


Figure 15. Spectre UV d'extrait d'échantillon S₁(source de sidi youchaa).

Comparaison avec le spectre d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un pic large entre [230nm-280nm] avec une absorbance de $3A^\circ$, ce qui indique la présence des HAP qui se trouve dans cet intervalle(1,2,3,7,8,10,11,16).

4.2. 2 Les chromatogrammes :

➤ La solution d'étalonnage :

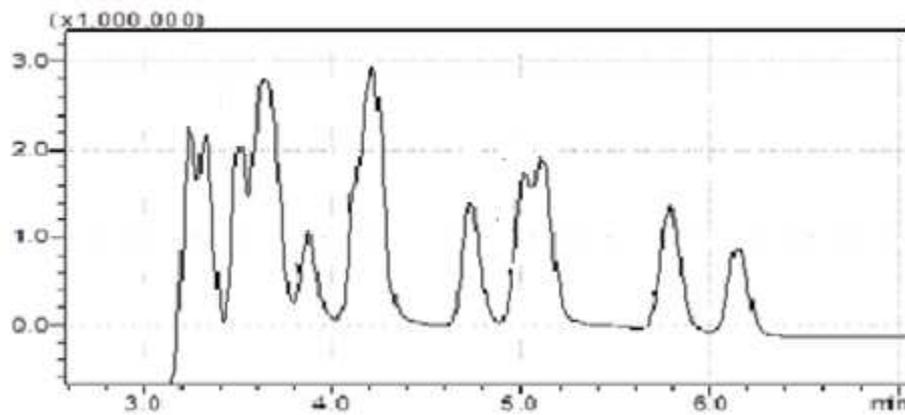


Figure 16: Représente le chromatogramme de la solution d'étalonnage.

✓ On remarque qu'il y a que 11 pics qui apparaissent dans la solution d'étalonnage qui ne sont pas bien séparés l'un de l'autre.

➤ Les extraits d'échantillons analysés :

Les conditions chromatographiques d'analyses des échantillons sont :

Tableau 8 : Représente les conditions chromatographiques d'analyse.

Débit (ml/mn)	Temps d'analyse (mn)	Température (°C)	Pression
1	31	25	111

❖ 1eme échantillon M_1 , prélever dans le port de Ghazaoute, eau de surface).

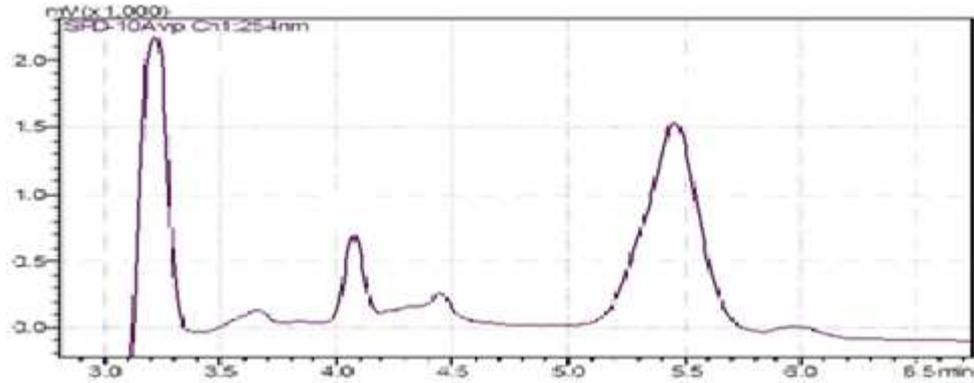


Figure 17. Représente le chromatogramme d'échantillon M_1 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a 3 pics à 3.35mn, 4.1mn, 5.45mn, les deux premier pic sont identiques a celui de la solution d'étalonnage mais 5.45mn n'existe pas dans le chromatogramme d'étalonnage. Ce qui indique qu'il y a des solutés autres que les 16 HAP ou à une erreur secondaire dans l'analyse.

❖ 2eme échantillon (M_3) prélever à Oude Oume Ben tahe(eau de surface).

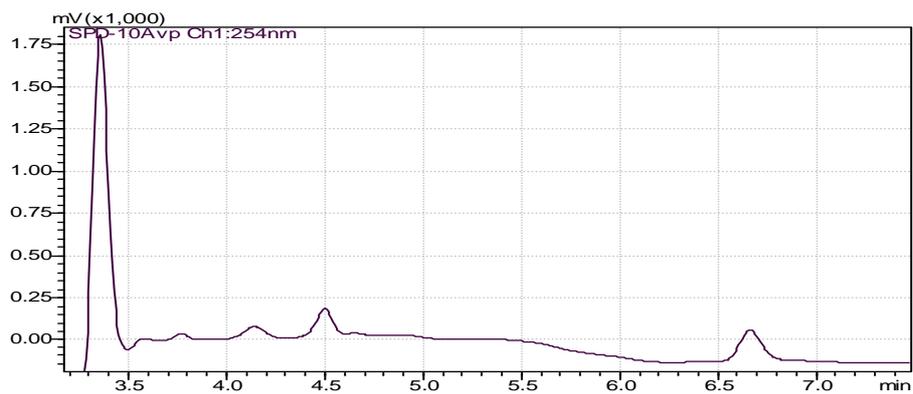


Figure 18. Représente le chromatogramme d'échantillon M_3 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un seul pic à 3.35 mn qui est identique à celui de la solution d'étalonnage.

❖ 3eme échantillon (M_3) prélevé à Sidi Youcha –eau de surface.

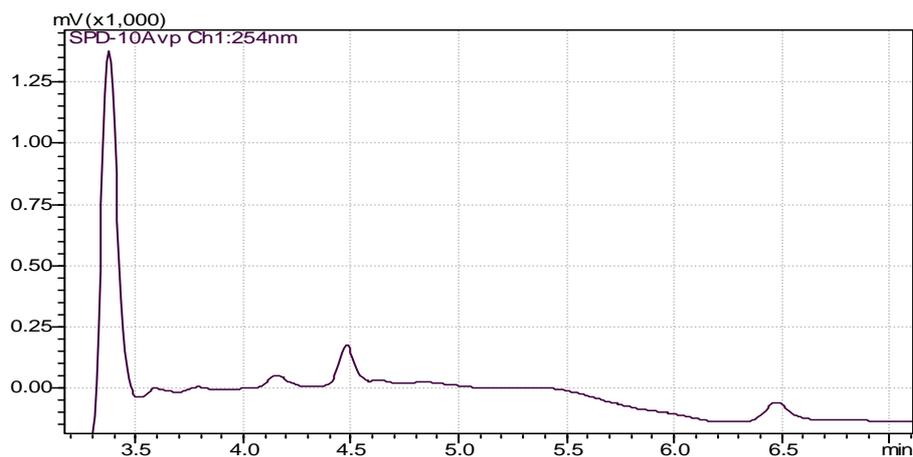


Figure 19: Représente le chromatogramme d'échantillon M_3 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un seul pic à 3.35 mn qui est identique à celui de la solution d'étalonnage.

❖ 4eme échantillon B_1 prélevé à Barrage de Hammam Bouhrara.

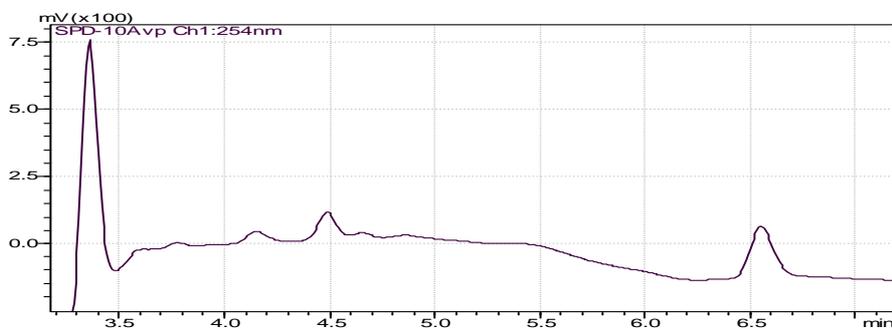


Figure 20: Représente le chromatogramme d'échantillon B_1 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un seul pic à 3.35 mn qui est identique à celui de la solution d'étalonnage

- ❖ 5eme échantillon R_1 prélevé à Lala-Maghniya (Eau Nappe de ; Niveau centre-ville).

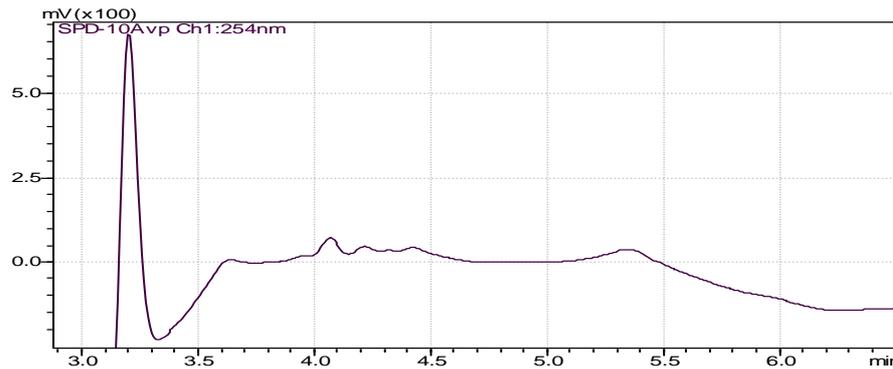


Figure 21: Représente le chromatogramme d'échantillon R_1 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un seul pic à 3.35 mn qui est identique à celui de la solution d'étalonnage.

- ❖ 6eme échantillon S_1 prélevé à 2 Km au sud de la source de Dar Ben Tata (Source de Sidi Youchaa)

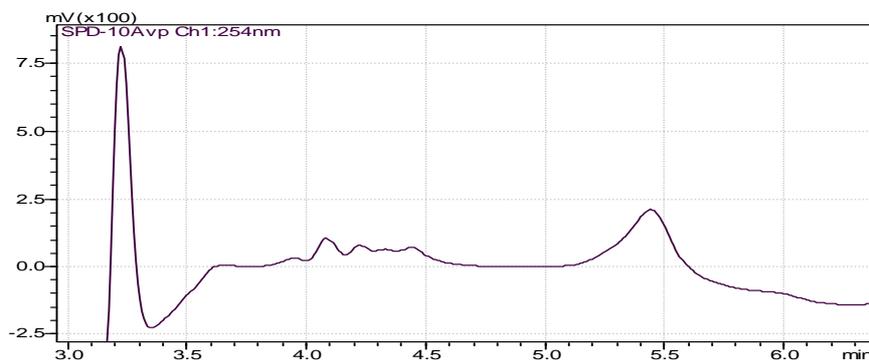


Figure 22: Représente le chromatogramme d'échantillon S_1 .

Comparaison avec le chromatogramme de la solution d'étalonnage :

On remarque qu'il y a un seul pic à 3.35 mn qui est identique à celui de la solution d'étalonnage.

4.3 Discussion :

La comparaison des résultats des échantillons se fait avec le spectre de la solution d'étalonnage.

Dans l'UV, après comparaison on voit qu'il y a des pics qui sont presque identiques à l'étalon mais avec une faible résolution, tel que les échantillons M₃, B₁ et S₁ mais chaque pic a une intensité d'absorbance différente par rapport à l'autre M₃=3.1643A°, B₁=3.2815A°, S₁=3.2449A°. Les spectres des échantillons R₁ et M₅ sont aussi presque identiques mais avec une intensité d'absorbance moins faible R₁=3.0154A° et M₅=2.759A°, à l'exception du spectre d'échantillon M₁ qui contient une large gamme de longueur d'onde avec une grande intensité d'absorbance qui égale à 3.3488A°.

Dans HPLC, d'après le chromatogramme de la solution mère commerciale, il y a 16 pics avec une très bonne résolution qui indiquent la présence de 16 HAP, mais on remarque qu'il y a que 11 pics qui apparaissent dans le chromatogramme de la solution d'étalonnage avec une très faible résolution, ce qui est dû à une erreur secondaire dans le temps de rétention entre les pics et au changement des conditions chromatographiques d'analyse.

On remarque qu'il y a un seul pic intense qui apparaît dans les chromatogrammes des échantillons M₃, M₅, B₁, R₁, S₁. Mais le chromatogramme d'échantillon M₁ contient 3 pics intenses.

D'après ces résultats on déduit que parmi les endroits étudiés le Port de Ghazaoute-eau de surface est le lieu le plus pollué par les HAP.

4.4 Conclusion :

L'analyse de cette étude est basé sur la méthode comparative entre l'étalon et les échantillons a analysé. D'après les résultats de notre analyse ont à bien montre la présence des HAP dans des différentes régions de Tlemcen.

Dans notre cas la région étudier la plus pollué par les HAP est le Port de Ghazaoute qui est affecté par des déférentes sources des Hydrocarbures, les autres régions sont moins infectées par ces polluants.

Conclusion Générale:

L'objectif de cette étude était, d'une part le développement des méthodes analytiques, apprendre à gérer une recherche d'étude et maîtriser les manipulations au laboratoire avec toutes les précautions nécessaires de sécurité. En vue l'identification des Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'eau.

L'étude de la partie théorique de ce travail menée à révéler que les HAP sont des contaminants toxique persistants dans l'environnement, ils présentent des risques pour la santé des organismes vivant qui y sont exposés et peuvent se bioaccumuler à long terme dans la chaîne alimentaire.

L'étude a montré que la mer Méditerranée était réellement menacée par la densité des pollutions des HAP (accidentelle et opérationnelle, transport maritime) qui conduit à l'augmentation de la dangerosité sur l'écosystème et la biodiversité de ce bassin semi-fermé., il apparaît qu'il est sérieusement menacé et leur grand menace le développement des activités humaines qui est devenue incontrôlables et irrespectueuses.

Aussi l'étude a montré la préoccupation de la communauté internationale qui a fait des efforts pour protéger le milieu marin en adoptant plusieurs conventions allant d'un régime de prévention de la pollution jusqu'au régime de la responsabilité pour chaque être humain, compte, nous pouvons dire que les complications, que nous avons étudiées dans le chapitre 3, ont empêché la réalisation d'une protection efficace dans la mer Méditerranéenne.

Perspective:

Tout d'abord il nous semble important de suivre la recherche de Cette étude préliminaire qui a été limitée sur l'étude qualitative de la pollution des HAP en milieu marin , pour réaliser l'étude quantitative complémentaire et pour connaître les concentrations des HAP dans les différentes régions de Tlemcen et suivre le flux de déversement de ces polluant avec d'autres méthodes d'analytiques et d'autre sites de prélèvements.

Espérons avoir beaucoup de temps, plus d'expériences avec du matériels adéquats, pour mieux approfondir la recherche et avoir une très bonne résolution.

Références Bibliographiques :

- 1) Environnement littoral et marin (mai 2011), Chapitre v : pollutions et qualité du milieu marin (page 105).
- 2) A titre d'exemple voici une évaluation globale du bilan hydrique de la Méditerranée, travaux de SVEDRUP, cités par J.-A. GULLAND in « Fishes ressources of the océans », FAO, Fisheries Technical paper, n°97.(page 1).
- 3) La pollution marine (page3).
- 4) Les contaminants organiques: Quels risques pour le monde vivant, Auteurs : Alain Abarnou, Thierry Burgeot, Marc Chevreuil, François Le Boulenger, Véronique loizeau, Agnès Madoulet-Jaouen, Christophe Minier.(page6).
- 5) NEFF j.M., polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment-sources, fates and biological affects. Applied Science Publishers LTD, Essex, England, 1979, ISBN 0-85334-832-4.
- 6) Présence et sources des Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique dans le Bassin d'Arcachon (Thèse de doctorat présenté par : Alexia CRESPO à L'université BORDAUX 1), (page 35-41).
- 7) Qualité de l'eau et contamination : Contamination par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'estuaire de la Seine, (page 1-29).
- 8) Qualité de l'air (Participation au programme pilote de surveillance des hydrocarbures Aromatiques Polycycliques en Septembre 2004, (page7-8).
- 9) ADEME, Dossier de press Dioxines et Pollutants Organiques Persistants, Journées techniques nationales, 10 et 11 mars 2004.
- 10) Masclat p., Hoyau V. jaffrezo j.L. et Legand M., >Evidence of the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland, Analisis 23, 250 quoted in (2).
- 11) LCSQA, leoz-Garziandia E., Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP), Ineris, décembre 2000.
- 12) Institut National de l'Environnement industriel et des RISques(INERIS), Brigon J.-M., Soleille S.,2006. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : les HAP.
- 13) Laflamme R.E,Hites R.A. ; 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 42(3) :289-303.
- 14) McRae C., Sun C-G., McMillan C. f.,Snape C. E., Fallick A. E.,2000. Sourcing coal combustion-derived PAH in the environment. ACS Division of Fuel Chemistry, San Francisco 45.
- 15) Caractéristique physico-chimique des HAP, (page 1-9).

- 16)** INSERM, Métabolisme et mécanisme d'action des principales substances cancérogène d'origine professionnelle, 2000.
- 17)** Rapport du ministère de la santé : Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé :pour suivre le réduction des risques, juin 2000.
- 18)** Byczkowski J.Z et Kulkarni A.P., Lipid peroxydation and benzo(a)pyrene derivation cooxygenation by environnemental pollutants, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1990, 45, 633.
- 19)** Les Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (Techniques du milieu naturel, protection de l'environnement, présenté par : Maxime Hébert Remis à Annette Huot, professeure). (page 3).
- 20)** Thèse de doctorat à l'université BORDEAUX 1 par Olivier MAZEAS « Evaluatin de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolites de HAP. (page 38-129)
- 21)** Neff JM, 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. London, Applied Sciences Publishers.
- 22)** Gardner WS, Lee RF, Tenore KR and Smith LW, 1979. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments: importance of microbes and polychaete worms. Water Air Soil Pollut., 11 : 339.
- 23)** Knezovich JP, Harrison FL and Wilhelm RG, 1987.The bioavailability of sediment-sorbed organic chemical: a review. Water Air Soil Pollut.,32: 233-45.
- 24)** Landrum PF and Robbins JA, 1990.Bioavalibility of sediment-associatied contaminants to benthic invertebrates. In Sediments: Chemistry And Toxicity of In-place Pollutants (Bando R, Giesy JP Jr and Muntau H, eds), 237_263. Lewsi Publishers, Inc, Anm Arbor.
- 25)** Le comportement des Hydrocarbures déverse dans le milieu Marin.(page 11)
- 26)** Détecteur d'hydrocarbures Ajay et Chemtronic (ANAEL, Analyseur En Ligne).(page2).
- 27)** Etude critique des techniques d'analyse Utilisées pour la mesure des pollutions en milieu marin, présenté par :Claude ALZIEU et Pierre Michel, Mantes, Juillet 1975).(page 36-44-47).
- 28)** Thèse de doctorat : Pollution tellurique du littoral nord-ouest du Maroc entre Tanger et Tétouan : caractérisation, Impact sur l'Environnement et proposition de Solutions, présenté par : Mohammed BLINDA à l'université Mohammed V). (page 17-18).
- 29)** Thèse de doctorat: L'Algérie et le droit des pêches maritimes, présenté par : ABDELAMDJID Boushaba à l'université de mentouri (Constantine). (page44).
- 30)** Thèse de doctorat de l'université de Paris-Est (la pollution de la mer méditerranée par les Hydrocarbures liée au trafic maritime) présenté par Mohammed ALBAKJAJI. page (36-100-101-102-194).
- 31)** Convention de Barcelone et Plan d'Action pour la Méditerranée(PAM).(page 1)

- 32)** Etat du milieu marin et littoral de la région méditerranéenne (PNUE_Athènes, 1996).(page 42-62-94).
- 33)** Problèmes Prioritaire pour l'environnement Méditerranéen (Rapport AEE/n°4/2006).(page 14).
- 34)** Programme d'Aménagement Côtier (PAC) « Zone côtier Algéroise » (rapport final intégré).(page 18).
- 35)** Cahier des charges technique des opérations de prélèvement et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau. (INERIS-DRC-CHEN-25580-P03-MCo/02.0603 version 1.4-25 juillet 2002. (page 4-5).
- 36)** Commission océanographique intergouvernementale (Manuel sur la surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures pétrolières dissous ou dispersés dans l'eau de mer et sur les plages).(page 4-6).
- 37)** Institut scientifique de service public Année 2010 (E-III-3.1 V1- Dosage des (HAP) par HPMC dans les eaux. (page4-5).
- 38)** (thèse de doctorat de l'université de Toulouse présenté par Petro Ivanov PENCHEV le 20/07/2010 sous-titre (étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions). Etude de stabilité d'un matériau eau avec des concentrations proches des NQE (métaux, HAP) en vue de l'organisation d'un essai collaboratif. Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essai Document DMSI/5 le 2009/02/01.
- 39)** Emissions de sources fixes, norme Française NFISO11338-2 Mars 2004, indice de classement : X43-400-2 (Détermination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sous forme gazeuse et particulaire) page 20.

Reference des Figures :

Figure 1 : Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénudé annulaire.

Figure 2 : www.lemonde.fr, IFEN (Institut Français de l'Environnement), Décembre 2007. Les pesticides dans les eaux dans KOUZAYHA Abir page 27.

Reference des Tableaux :

Tableau 1 : Thèse « Relations (Biodisponibilité- Genotoxicite- Ecotoxicité) des HAP dans les sols de friches industrielles, présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur ès sciences Le 20/04/2010 par Marc BONNARD.

Tableau 2 : Etude critique des techniques d'analyse Utilisées pour la mesure des pollutions en milieu marin, présenté par : Claude ALZIEU et Pierre Michel, Mantes, Juillet 1975).(page 51).

Annexes :

FDSM (Fiches de données de sécurité des matériaux) :

I. Éthanol :

OU (alcool éthylique), c'est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, c'est un liquide volatil, incolore, polaire, inflammable et miscible à l'eau en toute proportions, et l'un des plus anciennes drogues récréatives.

1. Propriétés Chimiques :

Tableau : Propriétés chimiques d'éthanol.

Nom IUPAC	Éthanol
Formules brute	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Masse molaire	46.06844 g/mol
Moment dipolaire	1.66 debye(D)
Diamètre moléculaire	0.469 nm^3

2. Propriétés Physiques :

Tableau : Propriétés physique d'éthanol.

T° fusion	-117°C
T° ébullition	79°C
Densité	0.789 g/cm^3
Paramètre se Solubilité	$11.2 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$
Pression de vapeur saturante	à 20°C 5.8 kPa
T° d'auto inflammation	423 à 425°C
Limites d'explosivité dans l'air	inférieure : 3.3 vol% Supérieure : 19 vol%

3. Les dangers:



Facilement inflammable

Inhalation : ébriété, nausée, vomissements.

Peau : aucun effet.

Yeux : dangereux.

4. Des précaution ::

✓ Pas de flammes nues

- ✓ Pas d'étincelles et interdiction de fumer.
- ✓ Pas de contact avec les agents oxydants.
- ✓ Système fermé de ventilation.
- ✓ Équipement électrique antidéflagrant et d'éclairage.
- ✓ N'utilisez pas d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler.
- ✓ Utiliser des outils antidéflagrants.

II. Hydroxyde de potassium :

Hydroxyde de potassium ou simplement la potasse, sa formule brute KOH, c'est un composé corrosif, basique et hygroscopique.

1) Propriétés Chimiques :

Tableau : Propriétés chimique du KOH.

Nom IUPAC	Hydroxyde de potassium
Masse molaire	56.1056 g/mol
Moment dipolaire	7.415 debye(D)

2) Propriétés Physiques :

Tableau : Propriétés physique du KOH

T° fusion	380°C
T° ébullition	1324°C
Masse volumique	2.04 g/cm ³
Solubilité : dans l'eau	à 25°C 1100g/l
Pression de vapeur saturante	à 719°C 1.3 kPa
T° d'auto inflammation	423 à 425°C

3) Les dangers:



Corrosif



Toxique

Ingestion : nocif.

Peau : provoque de graves brûlures.

Yeux : dangereux.

4) Les précautions :

- ✓ Eviter le contact avec la peau et les yeux.

- ✓ Mettre à la disposition du personnel des gants, des écrans faciaux et des lunettes de sécurité.

III. **Cyclohexane** : C'est un hydrocarbure cyclique non éthylénique de la famille de (mono)cyclohexane de formule brute C_6H_{12} .

1) **Propriétés Chimiques :**

Tableau : Propriétés physiques de Cyclohexane

Nom IUPAC	Cyclohexane
Masse molaire	84.1595 g/mol

2) **Propriétés Physiques :**

Tableau : Propriétés physique de Cyclohexane

T° fusion	6.47°C
T° ébullition	80.75°C
Masse volumique	0.7786 g/cm ³
Solubilité	dans l'eau nulle Miscible avec l'huile d'olive
Pression de vapeur saturante	à 20°C 12.7 kPa
T° d'auto inflammation	260°C

3) **Les dangers:**



Nocif



facilement inflammable



dangereux pour



l'environnement
irritant, sensibilisant, narcotique

Sensibilisant, cancérigène, mutagène.



Toxique,

4) **Les précautions :**

- ✓ Eviter le rejet dans l'environnement.
- ✓ Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes, ne pas fumer.
- ✓ Porter des gants de protection/des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux / du visage.

IV. **Alumine :**

Alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 , est un composé naturel qui existe à l'état naturel dans la bauxite sous forme l'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

1) *Propriétés Chimiques :*

Tableau : Propriétés physique d'Alumine

Non IUPAC	Alumine
Masse molaire	101.96 g/mol

2) *Propriétés Physiques :*

Tableau : Propriétés physique d'Alumine.

T° fusion	2 054°C
T° ébullition	3000°C
Masse volumique	3.95 g/cm ³
Solubilité	lentement soluble dans les solutions aqueuses alcalines, pratiquement insolubles dans les solvants organiques non polaires, l'éther diéthylique, l'éthanol (95%), l'eau
Masse volumique	3.97 g/cm ³
Pression de vapeur saturante	à 158°C 133.3 kPa
T° d'auto inflammation	260°C

3) *Les dangers:*



Nocif



Sensibilisant, cancérigène, mutagène

V. *Sulfate de sodium :*

Connu sous le nom de sel de Glauber ou mirabilite, c'est un composé chimique curant fermé d'un ion sulfate et de deux ions sodium, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule brute Na_2SO_4 .

1) *Propriétés Chimiques :*

Tableau : Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

Nom IUPAC	Sulfate de Sodium
Masse molaire	142.04 g/mol

2) Propriétés Physiques :

Tableau : Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

T° fusion	884°C
T° ébullition	1 429°C
Masse volumique	2.68 g/cm ³
Pression de vapeur saturante	à 20°C 12.7 kPa.
T° d'auto inflammation	260°C

3) Les dangers:



Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique

4) Les précautions :

- ✓ Porter des gants de protection/des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux / du visage.

VI. Acétonitrile :

C'est le nitrile organique le plus simple, est très souvent utilisé en tant que solvant, c'est un liquide incolore, d'odeur sucrée, est de formule brute C₂H₃N.

5) Propriétés Chimiques :

Tableau : Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

Nom IUPAC	Acétonitrile
Masse molaire	41.05 g/mol

6) Propriétés Physiques :

Tableau : Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

T° fusion	-64°C
T° ébullition	82°C (760mmHg)
Masse volumique	0.8 g/cm ³
Pression de vapeur saturante	à 20°C 9.7 kPa.
T° d'auto inflammation	524°C

7) Les dangers:



Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique



Facilement



inflammable.

Toxique.

Inhalation :Toxique, peut être mortelle.

Peau :assèchement

Yeux :dangereux, rend aveugle.

8) Les précautions :

- ✓ Porter des gants de protection/des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux / du visage.

VII. Méthanol:

C'est le plus simple des Alcool, c'est un liquide léger, volatile, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoutante, de formule brute CH_3OH .

9) Propriétés Chimiques :

Tableau :Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

Nom IUPAC	Méthanol
Masse molaire	32.04 g/mol

10) Propriétés Physiques :

Tableau :Propriétés physique de la Sulfate de Sodium.

T° fusion	-98°C
T° ébullition	65°C
Masse volumique	0.7910 g/cm ³
Pression de vapeur saturante	A 20°C :12.3kPa.
T° d'auto inflammation	464°C

11) Les dangers:



Facilement inflammable.

Inhalation :Toxique, peut être mortelle.

Peau :assèchement

Yeux :dangereux, rend aveugle



Toxique.

12) Les précautions :

- ✓ Porter des gants de protection/des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux / du visage.

