

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Supérieure Vétérinaire



Domaine : Sciences de la nature et de la vie  
Filière : Sciences vétérinaires

# Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master

en

Médecine vétérinaire

**THEME**

**Recherche physico-chimique des traces de certains métaux lourds dans la sardine « *Sardina Pilchardus* » pêché sur les baie d'Alger et Bousmail**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> MOUSSAOUI Dihia  
M<sup>elle</sup> SMAIL Yasmine

Soutenu publiquement, le 20 Décembre 2020 devant le jury :

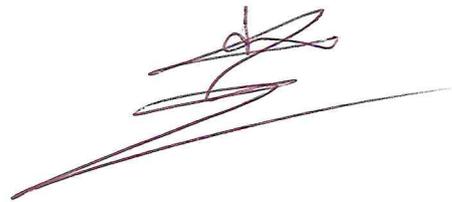
Mme TAIBI Messaouda	Maître de conférences A (ENSV)	Président (e)
Mme MARNICHE Faiza	Professeure (ENSV)	Examineur (trice)
Mme HACHEMI Amina	Maître de conférences B (ENSV)	Promotrice

2019-2020

## Déclaration sur l'honneur

Je soussignée, MOUSSAOUI Dihia, déclare être pleinement consciente que le plagiat de documents ou d'une partie d'un document publiés sous toute forme de support, y compris l'internet, constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée. En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées pour écrire ce mémoire.

Signature

A handwritten signature in red ink, consisting of several overlapping, fluid strokes that form a stylized name.

## Déclaration sur l'honneur

Je soussignée, SMAIL Yasmine, déclare être pleinement consciente que le plagiat de documents ou d'une partie d'un document publiés sous toute forme de support, y compris l'internet, constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée. En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées pour écrire ce mémoire.

Signature

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'SMAIL YASMIN', written in a cursive style with a horizontal line underneath.

# Remerciements

Ce travail est l'aboutissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices ; nos remerciements vont au Bon Dieu qui nous a maintenues en sécurité et en santé pour mener à bien cette année d'étude. Et à plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toutes nos reconnaissances.

Nous voudrions tout d'abord adresser toute notre gratitude à **Dr HACHEMI Amina**, pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accordant la réalisation de ce projet de recherche. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui nous ont permis de mener ce projet de recherche le mieux que possible.

Nous désirons remercier l'ensemble du personnel de l'ENSSMAL, en particulier **Mr MEZZOUER** de nous avoir aimablement accueilli au sein de l'école.

Nous remercions vivement **Mr BOUDJELLOUL** Directeur du laboratoire d'analyse de l'ENSSMAL de SIDI FREDJ, pour le temps qu'il nous a fourni et pour son amabilité, sa sympathie et sa disponibilité et sa grande contribution à la réalisation d'une grande partie de notre partie expérimentale « La Lyophilisation ».

Nous tenons à remercier sincèrement **Dr KElfAT** de nous avoir aidés à réaliser la dernière étape de notre partie expérimentale « LA SAA ».

Nous voudrions également être reconnaissantes à **Pr. MARNICHE** professeur de Zoologie au sein de l'ENSV de nous avoir bien aidé et dirigé pour la réalisation de la dissection des poissons.

Nos sincères remerciements s'adressent également aux membres du jury **Dr TAIBI** et **Dr MAGHNICHE** pour le temps et la patience qu'ils ont consacrés à examiner notre document ainsi que pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de ce jury.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à notre famille et tous nos proches et amis, qui nous ont accompagnés, aidés, soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

# Dédicaces

## À ma très chère mère,

Pour la femme qui m'as donné la vie, la femme qui toujours été là à mes côtés. Ton amour m'a comblé, tes prières m'ont toujours soutenu durant ma vie. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de donner pour moi depuis ma naissance durant mon enfance et même étant adulte tes conseils et ta bienveillance m'ont toujours raccompagné pour faire de moi la femme que je suis aujourd'hui. Je prie Dieu pour qu'il t'accorde santé et bonheur et que ton sourire restera toujours dessiné sur ton beau visage.

## À mon très cher père

Pour l'homme de ma vie, ma source de force et de confiance. L'homme qui m'a comblé avec son amour. L'homme qui a veillé à ce que je vive comme une princesse ; qui a veillé à ce que je construis une personnalité forte et indépendante qui puisse affronter toutes les difficultés de ce monde. Je ne saurais jamais exprimer mon amour et ma reconnaissance envers toi. Que Dieu t'accorde santé, force et bonheur.

## À mes petits frères et sœur

Yanis, Sabrina, Mahdi

Vous étiez toujours la source de bruit à la maison, la source de dérangement mais dont je ne peux jamais m'en passer. Merci d'être là, votre présence me comble et j'espère être un exemple pour vous. Je vous souhaite réussite et bonheur.

## À ma grand-mère

Tu ne sauras lire mes mots, mais saches que quelque part en moi je te saurai toujours reconnaissante pour ton amour, affections et surtout tes prières. Tes conseils seront à jamais gravés dans ma tête. Puisse Dieu te prêter longue vie et santé.

## À mes amies

Yasmina, Razika, Sabrina, Warda, Yasmine, Wiza

Vous êtes de loin les meilleures amies du monde, des amies qui m'ont toujours soutenue même dans les moments les plus difficiles même quand j'étais insupportable. Merci de faire partie de ma vie, que Dieu puisse réaliser vos rêves qui vous sont les plus chers. Je vous souhaite le bonheur, la santé et la réussite. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués et le fruit de votre soutien.

« Merci de faire partie de ma vie »

**DIHIA**

# Dédicaces

Je dédie cet ouvrage :

## **A ma famille**

Qui m'a tant soutenu et m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

A toi mon très cher père, ceci est ma profonde gratitude pour ton affection, ta bienveillance et ton soutien qui me couvrent et ta présence à mes côtés qui a toujours été ma source de force pour affronter tout obstacle. Que ce mémoire soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

A ma mère qui doit ma vie, ma réussite, à celle qui a souffert sans me laisser souffrir, et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

## **A mes frères et sœurs**

Qui m'ont encouragé, tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.

Et particulièrement à ma chère amie avant d'être binôme **Dhia MOUSSAOUI**, celle avec qui j'ai partagé tous les moments de la réalisation de ce modeste travail, pour tous ses efforts, son soutien et son courage qui nous ont permis d'amener à terme notre mémoire ;

A tous mes amis et toute personne chère au cœur, à ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail et qui m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et la vivacité.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

**YASMINE**



## TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	<i>I</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>II</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>IV</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>V</i>
<i>Liste des photos</i>	<i>VII</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>VIII</i>
<i>Résumé(s)</i>	

## INTRODUCTION GENERALE

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : La pollution métallique

<b>I. Définition des métaux lourds</b>	<b>3</b>
<b>II. Source des métaux lourds dans la mer</b>	<b>4</b>
<b>III. Situation générale des métaux lourds en méditerranée</b>	<b>6</b>
<b>IV. Comportement des métaux lourds et biodisponibilité</b>	<b>7</b>
<b>V. Cycle biogéochimique des métaux lourds</b>	<b>7</b>
<b>VI. Les effets biochimiques des métaux lourds</b>	<b>10</b>
1- La bioaccumulation	11
2- La bioconcentration	11
3- La bioamplification	11
<b>VII. Toxicité des métaux lourds</b>	<b>11</b>
<b>VIII. Présentation des métaux lourds</b>	<b>12</b>
<b>IX. Processus modifiant la toxicité des métaux lourds</b>	<b>16</b>

### Chapitre II : Outils de diagnostic des métaux lourds

<b>I. Types de spectroscopies</b>	<b>18</b>
<b>I.1. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)</b>	<b>19</b>
<b>I.1.1. Principe de la SAA</b>	<b>20</b>
<b>I.1.2. Appareillage</b>	<b>21</b>
<b>I.1.3. Applications</b>	<b>26</b>
<b>I.1.4. Avantages et limitations</b>	<b>26</b>
<b>I.2. La spectroscopie atomique d'émission (SEA)</b>	<b>27</b>

I.2.1. Principe	27
I.2.2. Appareillage	28
I.3. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP- MS)	30
I.3.1. Principe de la méthode	31
I.3.2. Principe de l'analyse	32
I.4. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif	33
I.4.1. Principe de l'émission atomique	34
I.4.2. Principe de l'ICP-AES	34
I.4.3. Avantages de la technique	35
I.5. La Spectroscopie de fluorescence atomique	36
I.5.1. Principe	36
I.5.2. Les principaux types de fluorescence atomique	37
I.5.3. Les inconvénients	38

### Chapitre III : L'impact des métaux lourds

III.1. Effets des métaux lourds sur la santé	39
III.1.1. Cadmium	39
III.1.2. Arsenic	42
III.1.3. Plomb	42
III.1.4. Mercure	43
III.2. Effets des métaux lourds sur l'environnement	45
III.3. Impacts des métaux lourds sur la faune	47

### Chapitre IV : Etude de l'espèce

I.1. L'espèce	48
I.2. Position systématique de <i>Sardina pilchardus</i>	49
I.3. Description	49
I.4. Distribution géographique	50
I.5 Régime alimentaire	51
I.6. La croissance	51
I.7. La reproduction	51

### Chapitre V : Matériel et méthode

I. Durée d'étude	53
II. L'échantillonnage	53
• Baie de Bousmail	53



• Baie d'Alger	54
III. Matériel de laboratoire	58
• Echantillonnage	59
• Traitement des échantillons	59
VI. Résultats	64
VII. Discussion	73
Conclusion et perspectives	

# *Liste des tableaux*

<i>Tableau 01 :</i>	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux	<b>05</b>
<i>Tableau 02 :</i>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	<b>06</b>
<i>Tableau 03 :</i>	Effets des métaux sur la santé humaine	<b>44</b>
<i>Tableau 04 :</i>	Répartition des échantillons par date et site de prélèvement	<b>59</b>
<i>Tableau 5 :</i>	Normes admises par la réglementation Algérienne	<b>65</b>

# Liste des figures

<b>Figure 1 :</b>	<i>Cycle géochimique simplifié des métaux lourds</i>	<b>4</b>
<b>Figure 2 :</b>	<i>Transfert des polluants</i>	<b>9</b>
<b>Figure 3 :</b>	<i>Classification des méthodes spectrales</i>	<b>19</b>
<b>Figure 4 :</b>	<i>Spectromètre d'absorption atomique - AA-7000 Series</i>	<b>19</b>
<b>Figure 5 :</b>	<i>L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique</i>	<b>21</b>
<b>Figure 6 :</b>	<i>Schéma d'une lampe à cathode creuse</i>	<b>22</b>
<b>Figure 7 :</b>	<i>Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme</i>	<b>24</b>
<b>Figure 8 :</b>	<i>Schéma d'un Four graphite présent dans les spectromètres d'absorption atomique</i>	<b>25</b>
<b>Figure 9 :</b>	<i>Principe de la spectrométrie d'émission atomique</i>	<b>28</b>
<b>Figure 10 :</b>	<i>Conception de base d'un spectrophotomètre d'émission atomique</i>	<b>28</b>
<b>Figure 11 :</b>	<i>Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange. (Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange</i>	<b>29</b>
<b>Figure 12 :</b>	<i>ICP-MS Couplage inductif Spectromètre de masse à plasma (AGILENT T., 2016)</i>	<b>31</b>
<b>Figure 13 :</b>	<i>schéma de principe de l'Agilent 7500ce.</i>	<b>32</b>
<b>Figure 14 :</b>	<i>Un spectromètre ICP-AES.</i>	<b>33</b>
<b>Figure 15 :</b>	<i>Principe de l'appareil ICP-AES</i>	<b>35</b>
<b>Figure 16 :</b>	<i>Spectromètre à fluorescence</i>	<b>36</b>
<b>Figure 17 :</b>	<i>schéma d'un spectrophotomètre a fluorescence atomique</i>	<b>37</b>
<b>Figure 18 :</b>	<i>Sardina Pilchardus</i>	<b>49</b>
<b>Figure 19 :</b>	<i>Sardina pilchardus selon Walbum.</i>	<b>50</b>
<b>Figure 20 :</b>	<i>Port de Bouharoun</i>	<b>54</b>
<b>Figure 21 :</b>	<i>Présentation du port de Bouharoun</i>	<b>55</b>
<b>Figure 22 :</b>	<i>Le port d'Alger</i>	<b>56</b>
<b>Figure 23 :</b>	<i>Port de la Madrague</i>	<b>57</b>
<b>Figure 24 :</b>	<i>Le port de Cherchell</i>	<b>57</b>

<b>Figure 25 :</b>	<i>Teneur moyenne en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en <math>\mu\text{g/Kg}</math> au niveau du muscle et des viscères de <i>Sardina Pilchardus</i> prélevé au niveau du port d'Alger.</i>	<b>65</b>
<b>Figure 26 :</b>	<i>Teneur moyenne en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en <math>\mu\text{g/Kg}</math> au niveau du muscle et des viscères de <i>Sardina Pilchardus</i> prélevé au niveau du port de Bouharoun</i>	<b>66</b>
<b>Figure 27 :</b>	<i>Teneur moyenne en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en <math>\mu\text{g/Kg}</math> au niveau du muscle et des viscères de <i>Sardina Pilchardus</i> prélevé au niveau du port de Cherchell.</i>	<b>67</b>
<b>Figure 28 :</b>	<i>Teneur moyenne en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en <math>\mu\text{g/Kg}</math> au niveau du muscle et des viscères de <i>Sardina Pilchardus</i> prélevé au niveau du port de la Madrague.</i>	<b>68</b>
<b>Figure 29</b>	<i>Comparaison des teneurs métalliques (chair) au niveau des quatre ports étudiés.</i>	<b>69</b>
<b>Figure 30</b>	<i>Comparaison des teneurs en Plomb dans la chair (mg/kg) dans les quatre ports</i>	<b>70</b>
<b>Figure 31</b>	<i>Comparaison des teneurs métalliques (viscères) au niveau des quatre ports étudiés.</i>	<b>71</b>
<b>Figure 32</b>	<i>Comparaison des teneurs en Plomb dans les viscères (mg/kg) dans les quatre ports</i>	<b>71</b>
<b>Figure 33</b>	<i>Comparaison des teneurs en Cadmium dans les viscères (mg/kg) dans les quatre ports</i>	<b>72</b>

# *Liste des Photos*

<b><i>Photo 1 :</i></b>	<i>Lyophilisateur type Christ-Beta 1-8</i>	<b>58</b>
<b><i>Photo 2 :</i></b>	<i>Echantillon de la sardine après la sélection</i>	<b>60</b>
<b><i>Photo 3 :</i></b>	<i>Mesure de la longueur de la sardine</i>	<b>60</b>
<b><i>Photo 4 :</i></b>	<i>Pesée des échantillons</i>	<b>61</b>
<b><i>Photo 5 :</i></b>	<i>Dissection de la sardine et mise en évidence des viscères</i>	<b>61</b>
<b><i>Photo 6 :</i></b>	<i>Filet de chair et masse viscérale après la dissection</i>	<b>62</b>
<b><i>Photo 7 :</i></b>	<i>Pesée de la chair et masse viscérale</i>	<b>62</b>

# Liste des abréviations

<i>Pb</i>	Plomb	3
<i>Hg</i>	Mercure	3
<i>Zn</i>	Zinc	3
<i>Cd</i>	Cadmium	3
<i>Cu</i>	Cuivre	3
<i>Cr</i>	Chrome	3
<i>g/m<sup>3</sup></i>	Gramme par mètre cube	3
<i>As</i>	Arsenic	3
<i>Mn</i>	Manganèse	4
<i>Sn</i>	Eteint	4
<i>Ni</i>	Nickel	4
<i>MT</i>	Métaux traces	7
<i>ph</i>	Potentiel d'oxydoréduction	8
<i>FC</i>	Le facteur de concentration	11
<i>NA29</i>	Cuivre	14
<i>Mg/l</i>	Milligramme par litre	14
<i>Mg/Kg</i>	Milligramme par kilogramme	14
<i>XRF</i>	X-ray fluorescence spectrometry	18
<i>SAA</i>	Spectroscopie d'absorption atomique	19
<i>Ppm</i>	Partie par milliards	19
<i>HCL</i>	Lampe a cathode creuse	21
<i>AA</i>	Absorption atomique	21
<i>Ar</i>	Argon	22
<i>Al</i>	aluminium	26
<i>Ca</i>	Calcium	26
<i>Sr</i>	Strontium	26
<i>Fe</i>	Fer	26

<b><i>Vit B12</i></b>	Vitamine B12	26
<b><i>UV</i></b>	Rayonnement électromagnétiques	27
<b><i>SEA</i></b>	Spectroscopie d'émission atomique	27
<b><i>SEF</i></b>	Spectroscopie à émission de flamme	29
<b><i>K</i></b>	potassium	30
<b><i>Li</i></b>	Lithium	30
<b><i>ICP-MS</i></b>	Inductively coupled plasma mass spectrometry	31
<b><i>ICP</i></b>	Plasma à couplage inductif	31
<b><i>MS</i></b>	Spectromètre de masse	31
<b><i>ICP-AES</i></b>	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif	33
<b><i>Min</i></b>	minutes	33
<b>°C</b>	Degré Celsius	33
<b><i>K</i></b>	kelvin	34
<b><i>eV</i></b>	Electrons-volts	34
<b><i>g</i></b>	gramme	35
<b><i>AFS</i></b>	Spectroscopie à fluorescence atomique	36
<b><i>Ba</i></b>	Baryum	36
<b><i>HG</i></b>	Mercure	38
<b><i>CV</i></b>	Vapeur froide	38
<b><i>nm</i></b>	Nanomètre	39
<b><i>CdO</i></b>	Oxyde de cadmium	40
<b><i>SNC</i></b>	Système nerveux central	40
<b><i>PNP</i></b>	Polyneuropathie périphérique	40
<b><i>MND</i></b>	Maladie du motoneurone	40
<b><i>SMND</i></b>	Maladie sporadique du motoneurone	40
<b><i>CIRC</i></b>	Centre international de recherche sur le cancer	41
<b><i>ROS</i></b>	Reactive oxygen species	42

<b><i>FAO</i></b>	Organisation pour l'alimentation et l'agriculture	<b>49</b>
<b><i>USTHB</i></b>	Université des sciences et technologies Houari Boumedién	<b>52</b>
<b><i>M<sup>2</sup></i></b>	Mètre carré	<b>54</b>
<b><i>Km</i></b>	Kilomètre	<b>55</b>
<b><i>NNE SSW</i></b>	Nord, nord-west ; sud, sud-west	<b>56</b>
<b><i>ESSMAL</i></b>	Ecole nationale supérieure des sciences de la mer et l'aménagement du territoire	<b>58</b>
<b><i>CRAPC</i></b>	Centre de recherche scientifique et technique en analyse physico-chimique	<b>58</b>
<b><i>Cm</i></b>	Centimètre	<b>60</b>
<b><i>g</i></b>	Gramme	<b>61</b>
<b><i>mbar</i></b>	Millibar	<b>63</b>
<b><i>M<sup>3</sup>/j</i></b>	Mètre cube/ jour	<b>76</b>

## Résumé

La sardine est une composante importante du régime alimentaire des algériens, du fait de sa richesse en protéines de haute qualité, de vitamines et oligo-éléments, et surtout fournissant une source d'énergie saine.

La présente étude est une évaluation de la salubrité de la sardine, en estimant sa teneur en métaux lourds. Les baies de Bousmail et d'Alger ont fait l'objet de ce travail à travers l'analyse du Cd, Cu, Hg, Zn et Pb au niveau de la chair et des viscères de la *Sardina Pilchardus*. L'échantillonnage a été réalisé entre octobre et novembre 2020. Ces échantillons ont subi une Lyophilisation, pour être ensuite analysés avec un spectromètre d'absorption atomique.

Nos résultats montrent une teneur élevée du plomb au niveau des quatre ports par rapport aux autres métaux qui restent inférieurs aux normes réglementaires nationales, la teneur la plus élevée étant 1.26 mg/kg au niveau du port de Bouharoun puis le port d'Alger (0.95mg/kg) puis celui de Cherchell (0.82mg/kg) et enfin le port de la Madrague (1.07mg/kg).

**Mots clés :** sardine, métaux lourds, salubrité, ports, *sardina Pilchardus*.

## Abstract

Fish have been acknowledged as an integral component of a well-balanced diet, providing healthy source of energy, high quality proteins vitamins and a wide range of other important nutrients.

This study is an assessment of the safety of sardines, estimating its heavy metal content. The berries of Bousmail, from Algiers were the subject of this work through the analysis of the CD, Cu, Hg, Zn and Pb at the pulp and viscera of the *Sardina Pilchardus*. The sampling was conducted between October and November 2020. These samples underwent Lyophilization, and then analyzed with an atomic absorption spectrometer.

Our results show a high lead content at the four ports compared to other metals that remain below the national regulatory standards, with the highest content being 1.26 mg/kg at the port of Bouharoun and then the port of Algiers (0.95mg/kg) then that of Cherchell (0.82mg/kg) and finally the wearing of the Madrague (1.07mg/kg).

**Key words:** *sardina pilchardus*, heavy metals, safety, ports, pollution.

الملخص:

يعد السمك من اهم مكونات السلسلة الغذائية لدى الانسان وذلك لاحتوائه على عدة عناصر أساسية في راتبه الغذائي نذكر منها: البروتينات، الجلوسيدات، الدسم والفيتامينات.

الهدف من هذه الدراسة هو البحث في صلاحية استهلاك سمكة السردين من خلال تعبير نسبة المعادن الثقيلة في لحم وأحشاء هذه الأخيرة.

و في هذا الصدد قمنا باختبار كل من خليج منطقة بوسماعيل و الجزائر العاصمة و تعبير كل من الرصاص، الزنك، الكاديوم، الزئبق و النحاس.

بعد الحصول على العينات، قمنا بعملية التجفيف بالتجميد ثم تحليلها بمطيافية الامتصاص الذري.

أشارت النتائج المتحصل عليها وجود نسبة عالية من الرصاص في الموانئ الأربعة مقارنة بالمعادن الأخرى التي تظل دون المعايير التنظيمية الوطنية، وسجل أعلى محتوى في ميناء بوهارون بنسبة 1.26 ملغ/كغ ثم ميناء الجزائر (0.95 ملغ/كغ) ثم ميناء شرشال (0.82 ملغ/كغ) وأخيرًا ميناء الجميلة (1.07 ملغ/كغ).

**الكلمات المفتاحية:** سمكة السردين، المعادن الثقيلة، صلاحية الاستهلاك.

# Introduction

**L**e poisson a été reconnu comme faisant partie intégrante d'une alimentation bien équilibrée, fournissant une source d'énergie saine, des protéines de haute qualité, des vitamines et un large éventail d'autres nutriments importants (**PIENIAK et al. 2010**). En outre, le poisson est une source importante d'acides gras polyinsaturés oméga-3 dont les avantages pour réduire le risque des maladies coronariennes et du développement neurologique normal chez les enfants ont été largement documentés (**OLMEDO et al. 2013**)

Contrairement aux avantages potentiels pour la santé de l'apport alimentaire de poisson, les polluants chimiques contenus dans ces produits sont apparus comme un sujet de préoccupation, en particulier pour les consommateurs fréquents de poisson (**DOMINGO, 2007 ; DOREA, 2008 ; MARTORELL et al. 2011**)

En effet, les poissons accumulent les métaux lourds des aliments, de l'eau et des sédiments. Cette accumulation de contenu toxique dans les poissons peut altérer leur valeur nutritive attribuée. (**EI-MOSELHY et al., 2014**)

Certains de ces éléments comme le mercure, l'arsenic, le cadmium, le plomb et l'étain n'ont pas de rôle connu dans les systèmes biologiques. Ce sont des traces naturelles du milieu aquatique, mais leurs niveaux ont augmenté en raison des activités industrielles, agricoles et minières. Des concentrations de métaux même faibles peuvent menacer la santé des organismes aquatiques et terrestres, y compris l'homme (**SARMIENTO et al., 2011**)

L'exposition chronique au mercure Hg est nocive pour la santé humaine, en particulier pour les fœtus et les enfants aux premiers stades de développement (**CHAHID, 2014**) L'exposition chronique au Pb est délétère pour le système hématologique, le SNC et le système rénal. Une exposition à long terme au Cd altère le fonctionnement normal des reins (**JINADASA et al., 2010**). De ce fait la pollution marine des écosystèmes est un problème mondial, et la situation est aggravée par la capacité de ces écosystèmes à concentrer et accumuler certains métaux et concentrer des niveaux très élevés de ces contaminants, dépassant parfois les limites autorisées (**JINADASA et al., 2010**) c'est ce qu'on appelle la bioaccumulation.

Dans ce contexte, ce présent travail vise à réaliser une évaluation de la pollution marine au niveau de quatre ports algériens (port d'Alger centre et la Madrague au niveau d'Alger et le port de Bouharoun et Cherchell à Tipaza). Pour cela, nous avons choisi d'évaluer les teneurs de certains métaux lourds (le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium) trouvés dans les produits de pêche notamment la *Sardina Pilchardus* appelée communément la sardine, connue par sa forte demande en consommation par la population algérienne. En outre, le suivi des teneurs de ces substances nous a permis ; d'identifier et de localiser les stations ou les zones de pêche les plus polluées et de connaître les niveaux de risques.

L'objectif principal de ce travail est l'évaluation physico-chimique de l'état de salubrité des produits de pêche notamment la sardine, et de ce fait évaluer tout risque potentiel sur la santé humaine.

Notre travail s'étale sur deux parties ; une partie bibliographique avec 5 chapitres :

- ✚ Le premier chapitre recouvre les généralités sur les métaux lourds, en mettant l'accent sur la pollution métallique, ses propriétés et une étude de quelques-uns.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques de dosage des métaux lourds.
- ✚ Le troisième couvre de façon assez large les effets des métaux lourds sur la santé humaine.
- ✚ Le quatrième sera consacré à la présentation de l'espèce étudiée "*la Sardina Pilchardus*", sa biologie, sa croissance ainsi que son régime alimentaire et sa croissance, etc.

Et une partie expérimentale ; scindée en 2 chapitres :

- ✚ Le premier chapitre qui touche les méthodologiques et matériels d'étude : La récolte des échantillons, la dissection, la lyophilisation.
- ✚ Le deuxième chapitre : L'analyse des échantillons proprement dite ; suivie par les résultats et discussion obtenus.

Et finir par une conclusion générale et recommandations.



## Chapitre I. \_

# Pollution métallique

Le milieu marin se trouve en premier lieu, parmi les biotopes naturels les plus susceptibles d'être touchés par la pollution. En effet, les apports atmosphériques, les déversements volontaires ou accidentels, les rejets fluviaux des activités agro-industrielles et urbains, font de l'océan un réceptacle naturel et des côtes une zone particulièrement vulnérable. Ces rejets riches en métaux toxiques constituent un danger pour les ressources marines, la santé humaine, etc.

### I. Définition des métaux lourds

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie (**GEFFARD, 2001**).

L'ensemble des métaux et métalloïdes présentent un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As) et le cadmium (Cd). D'autres comme le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le chrome (Cr), pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes (**BOULKRAH, 2008**).

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. Physiquement, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/m<sup>3</sup>. (**HUYNH, 2009**).

En Toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En Nutrition et en Agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

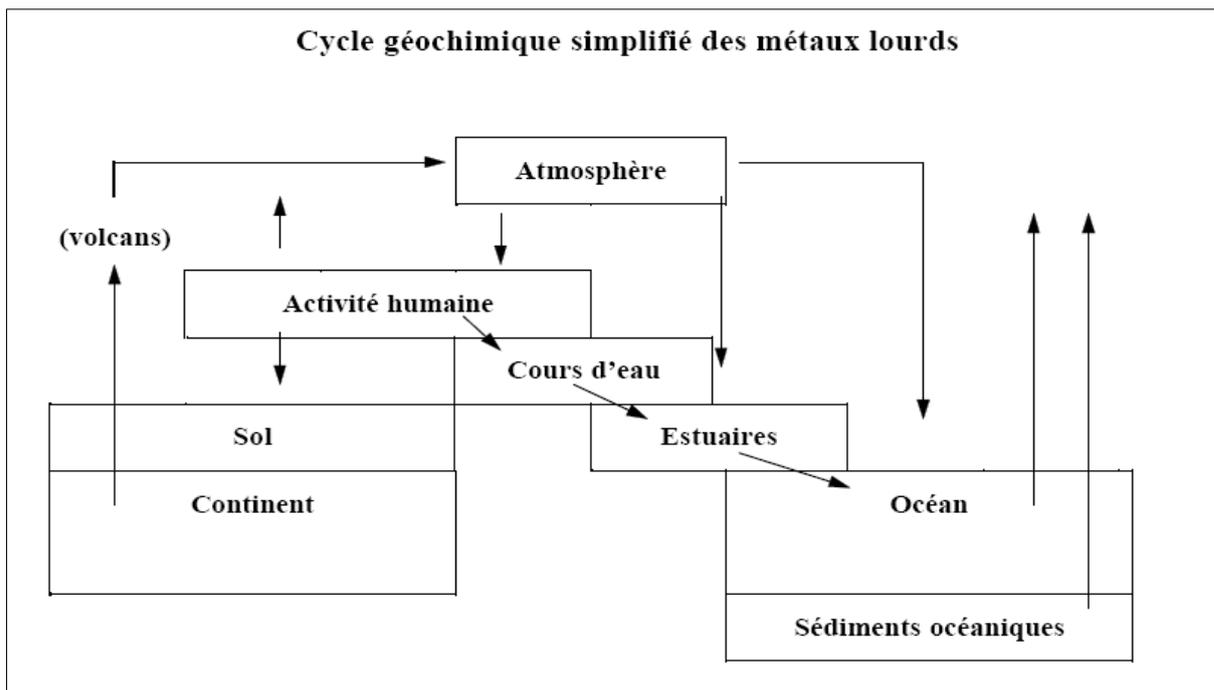


Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le zinc (Zn), le manganèse (Mn), nickel (Ni), et l'étain (Sn) (BOULKRAH, 2008).

## II. Sources des métaux lourds dans la mer

### 1. Sources naturelles

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface (MIQUEL, 2001). Les formations géologiques, le sol, les océans et l'atmosphère sont les sources des éléments traces (figure 1).



**Figure 1** : cycle géochimique simplifié des métaux lourds (MIQUEL, 2001)



## 2. Sources anthropique

Les propriétés physiques des métaux lourds les plus intéressantes sont : la conduction de chaleur, l'électricité, la dureté, la malléabilité et alliage. Les sources anthropogènes responsables de l'augmentation des flux de métaux (tableau 1) sont : la pétrochimie, l'énergie fossile, centrales électriques, trafic routier, déchets urbains (**BOULKRAH, 2008**).

Elément	Flux lié à l'Homme/Flux naturel
Cadmium	1.897
Mercure	27.500
Chrome	1.610
Arsenic	2.786
Plomb	34.583

**Tableau 1 : rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds (BINEY et al. 1992)**

L'origine de ces éléments peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricoles (tableau 2). Parmi les sources anthropogènes nous citons :

- Effluents d'extractions minières et pétrochimiques
- Effluents industriels, domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, exemple des pesticides (**BINEY et al., 1992**).



Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peinture	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (Pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétique	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

**Tableau 2 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (BINEY et al. 1998)**

### III. Situation générale des métaux lourds en méditerranée

La Méditerranée est une mer particulière. Elle possède des caractéristiques marquées la distinguant des grands océans mondiaux. C'est une mer quasi fermée qui représente en surface moins de 1 % de l'océan. Elle est bordée par 21 pays riverains (400 millions d'habitants). Ses eaux pauvres en nutriments abritent une grande diversité biologique avec environ 30 % d'espèces endémiques. Du fait d'un déficit de précipitations, c'est un bassin de concentration alimenté par des eaux de surface atlantiques. (CADIOUI et ROMANA, 2009).

La Méditerranée constitue un véritable laboratoire pour l'observation des grandes tendances affectant le milieu marin étant donné qu'elle fait l'objet de très fortes pressions liées à l'activité humaine et résultant de la croissance des populations riveraines, du trafic maritime, du tourisme et du développement de l'industrialisation. (CADIOUI et ROMANA, 2009).

Les premières mesures fiables d'éléments traces, réalisées en 1983, ont montré des profils verticaux très différents en Méditerranée de ceux mesurés dans les océans Atlantique et Pacifique (RUIZ-PINO et al., 1991). Dans ces deux océans, pour le zinc et le cadmium, par exemple, les profils verticaux s'apparentaient à ceux des éléments nutritifs, à savoir de très faibles concentrations en surface et une augmentation progressive en profondeur. En revanche en Méditerranée, ces métaux traces sont plus concentrés dans les couches supérieures que dans les couches inférieures où ils restent en quantité relativement stable. Ces profils particuliers en Méditerranée ont été interprétés par un état non stationnaire, les apports superficiels étant plus

forts que le transfert vertical par l'activité biologique et les mouvements hydrologiques (**CASAS, 2005**).

#### **IV. Comportement des métaux lourds et biodisponibilité**

Les métaux traces (MT) sont considérés comme des polluants dangereux du milieu marin en raison de leur persistance, de leur toxicité et leur tendance à se concentrer dans les organismes aquatiques (**IKEM et EGIEBOR, 2005**).

Les MT en milieu aquatique sont réparties entre leurs quatre phases environnementales : dissoute, colloïdale, particulaire et sédimentaire. Les métaux associés aux sédiments et à l'eau présentent un risque direct pour les plantes marines par leur accumulation dans les tissus végétaux (**LAFABRIE et al. 2007**).

L'apport alimentaire et les voies de la chaîne alimentaire sont les principales sources d'accumulation des métaux lourds toxiques chez l'homme (**ISLAM et al., 2015**). Une fois que les métaux sont incorporés dans la chaîne alimentaire humaine par ingestion, le milieu acide dans l'estomac convertit le métal lourd à ses états d'oxydation stables, qui se combinent ensuite avec protéines et enzymes (**DURUIBE et al., 2007**) pour s'accumuler dans le corps humain. Les métaux lourds peuvent provoquer un stress oxydatif organismes tels qu'ils ont été étudiés sur les principales carpes indiennes par (**DAS et COLL., 2017**). Les métaux étant non biodégradables et persistants, leur accumulation dans les sols agricoles conduit souvent à la présence de métaux dans les aliments ce qui entraîne des problèmes de santé (**SINGH et al., 2011**).

Le terme biodisponibilité c'est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant (bactérie, végétal, animal, homme) (**BAIZE, 2000**). Donc pour que les métaux présents dans les différents compartiments de l'environnement aquatique exercent un effet sur les organismes, ils doivent être sous une forme chimique ayant la capacité d'atteindre les cibles biologiques. En d'autres termes, il est nécessaire qu'ils soient biodisponibles (**LE GOFFE & BONNOMET, 2004**)

#### **V. Cycle bio-géo-chimique des métaux lourds**

Le transfert des métaux lourds dans l'eau de mer, ainsi que leur dépôt et leur élimination sont régis par le cycle biogéochimique qui va avoir pour conséquence d'amener les polluants dans l'océan mondial qui constitue en définitive l'ultime réceptacle des agents toxiques et d'autres contaminants (**FOWLER, 1982**).

Le degré dans lequel un métal est absorbé ou précipité dépend notamment de ses propriétés intrinsèques (état(s) d'oxydation, rayon atomique, etc.), des paramètres physico-chimiques de l'environnement (pH et potentiel d'oxydoréduction), de la nature de l'absorbant (charge dépendant du pH, type de complexes ligands, surface spécifique), des autres métaux (ou d'autres cations majeurs) présents et de leurs concentrations (**ALLOWAY et AYRES, 1997 ; SIGG et al., 2006**). Ce transfert dépendra des propriétés physico-chimiques du contaminant.

Le cheminement de la substance s'effectue par les eaux de ruissellement, les eaux souterraines, la pluie, le vent et la sédimentation (**MACKENZIE et al., 2000**).

Ces métaux traversent la masse d'eau sous forme dissoute et particulaire. Leur accumulation est faite par une biomasse qui les assimile et les concentre dans ses tissus. **MARCHAND et al., 1997** définissent le cycle biogéochimique d'une substance chimique comme étant :

- Un facteur de transport (ou de transfert) entre les différents compartiments d'une part.
- D'autre part, comme étant le processus de transformation ou de dégradation biotique ou abiotique, à l'intérieur de ces compartiments.

Ce cycle obéit, en général, à deux grandes étapes qui sont en fonction des conditions physico-chimiques du milieu :

### 1. Première étape :

Elle consiste en un piégeage des molécules métalliques par des particules en suspension, la biomasse marine et le sédiment.

#### a- Précipitation :

C'est un phénomène qui s'opère lorsque le polluant métallique en solution chute par gravitation au fond du milieu marin (**BITTEL, 1973**). Mais en eau profonde, selon ce dernier auteur, certains métaux pourraient retourner en solution avant d'atteindre le fond.

#### b- Adsorption :

C'est un phénomène physico-chimique où les molécules ou ions métalliques se fixent à la surface des différents compartiments marins (particules en suspension, organismes



marins, sédiments). Les polluants peuvent se coller à la peau ou les écailles grâce à un mucus qui les conduit afin d'atteindre l'organisme (**BITTEL, 1973**)

c- Absorption :

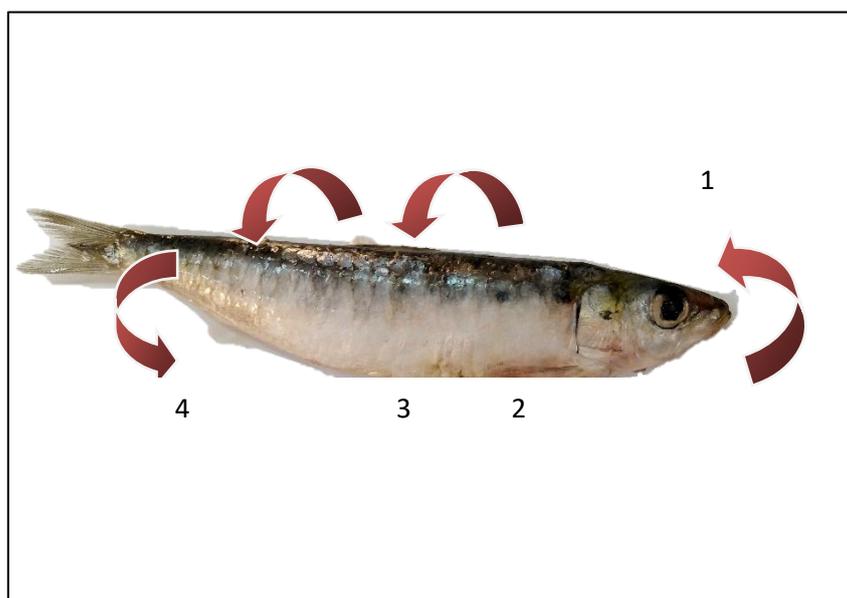
C'est le passage type du polluant métallique dans un organisme marin (figure 2) :

- Les ions métalliques traversent rapidement des membranes biologiques. D'après **BITTEL, 1973**, c'est généralement par la voie des organes filtrant que les éléments à l'état colloïdal ou particulaire pénètrent l'organisme marin.

- L'absorption est en fonction de la forme des éléments : ces xénobiotiques sont prélevés plus rapidement sous forme ionique simple qu'à l'état complexe par les organismes.

d-Sédimentation :

C'est un phénomène naturel activé par les animaux benthiques en consolidant dans leurs matières fécales les particules et leurs métaux associés. Les produits d'excrétion du plancton sont les principaux vecteurs de transfert du plomb de la surface aux sédiments océaniques (**COSSA et al., 1992**). Selon **PATTERSON (2009)**, presque 50% du plomb anthropique se sédimente, alors que le reste est dilué dans la colonne d'eau.



**Figure 2 : transfert des polluants dans la sardine (Photo et synthèse personnelle, 2020)**

(1) Absorption. (2) Diffusion. (3) Métabolisme. (4) Excrétion



## 2. Seconde étape

Celle-ci consiste en un relargage des polluants par :

- Désorption ou sorption : qui est un phénomène inverse à l'adsorption.
- Diffusion ou propagation des produits précipités.
- Redissolution ou remise en solution des produits précipités par décomposition et reminéralisations des matières organiques et parfois même par redistribution par le biais des organismes marins.

Ainsi la dernière phase de la circulation d'un polluant dans la biosphère est constituée par la contamination des êtres vivants et, parfois, par la bioaccumulation dans l'organisme de ces derniers (**SCHURMAN et MARKERT, 1998**).

## VI. Effets biochimiques des métaux lourds

L'absorption des métaux lourds par les organismes végétaux et animaux marins pourrait entraîner une accumulation de la teneur métallique dans l'organisme. Si la phase d'excrétion est lente, il peut en résulter un mécanisme de bioaccumulation (**RIBEYRE et BOUDOU, 1989**). En général, la contamination d'une espèce résulte de l'équilibre entre l'assimilation et l'élimination d'une substance chimique. Le processus de transfert représente le flux de contaminants entre les différents compartiments abiotiques et biotiques. En fait, on peut observer trois cas de figure caractérisant la circulation d'un polluant dans la communauté propre à un biotope contaminé.

- Le premier, heureusement le plus fréquent, se traduit par une diminution de la concentration du contaminant au fur et à mesure que l'on s'élève dans le réseau trophique. Il concerne essentiellement les substances toxiques biodégradables (polluants organiques de synthèse) ainsi que les produits pour lesquels la barrière intestinale fait obstacle à la pénétration dans les organismes vivants.

- Le deuxième cas est marqué par un simple transfert du contaminant (cas des polluants toxiques mais nécessaires pour l'organisme comme le cobalt et autres oligo-éléments).

- Le troisième, relativement rare, rapporté à l'ensemble des polluants persistants est marqué par une bioamplification dans les échelons supérieurs des chaînes trophiques. On désigne donc :

1. Bioaccumulation :

C'est un mécanisme physiologique qui se traduit par la fixation des substances toxiques dans les organismes marins, c'est donc la possibilité pour une espèce donnée de concentrer un toxique donné à partir du milieu extérieur, ces substances non biodégradables vont se concentrer le long des divers maillons de la chaîne trophique, les concentrations maximales se trouvent chez les grands prédateurs (poissons, mammifères marins, l'homme) ou chez les mollusques filtreurs comme les moules (**BOUTIBA, 2004**).

2. Bioconcentration :

La bioconcentration est un cas particulier de bioaccumulation. Elle est définie comme le processus par lequel une substance (ou un élément) se trouve présente dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. (**RAMADE, 1992**).

C'est donc l'accroissement direct de la concentration d'un contaminant lorsqu'il passe de l'eau à un organisme aquatique. Le facteur de concentration FC est défini comme une constante issue du rapport de la concentration d'un élément dans un organisme en état d'équilibre à sa concentration dans le biotope. (**RAMADE, 1992**).

3. Bioamplification / Biomagnification :

C'est une concentration d'un toxique après consommation de plus petit organisme de la chaîne par le plus grand; il s'agit dans ce cas de la possibilité pour un toxique d'être cumulé par une chaîne trophique, si le toxique n'est pas dégradé ou éliminé, il va s'accumuler de plus en plus au niveau de chaque maillon de la chaîne alimentaire (**BOUTIBA, 2004**).

## VII. Toxicité des métaux lourds

### VI.1. Impact des métaux lourds sur la santé humaine

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (Fer, Zinc etc) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (Chrome, Nickel, Manganèse etc) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte concentration. Enfin, il y

a des métaux comme le Mercure, le Plomb et le Cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants (**PICOT, 2002**).

L'intoxication au Cadmium, chez la femme enceinte, a été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au dysfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant (**SCHOETERS et al. 2006**).

L'exposition au Plomb, a été maintes fois, liée à un retard dans le développement neurocomportemental.

Plusieurs études ont été effectuées sur la fertilité en testant la vitalité des spermatozoïdes ; ce qui fait que l'exposition à ces métaux réduit cette capacité. Alors qu'un traitement d'œufs avec chaque métal (Cd, Hg, Pb, Ni et Zn) n'a pas empêché la fertilisation, mais a retardé ou bloqué les premières divisions mitotiques, et un changement précoce dans le développement embryonnaire est envisagé (**LIDSKY et SCHNEIDER, 2003**).

## **VI.2. Toxicité des métaux lourds**

La contamination par des métaux peut avoir des effets toxiques sur la vie aquatique, à faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds peuvent inhiber la photosynthèse et la croissance des microorganismes (**BURNOL et al. 2006**). Aussi des effets indésirables ont été observés chez les poissons, les mollusques et les crustacés qui se manifestent par un retard du développement embryonnaire, des malformations, une croissance tardive des adultes (**ZHAO et al. 2000**), des perturbations de la reproduction et l'augmentation ou la baisse du taux des biomarqueurs de défenses (**HUYNH, 2009**).

## **VIII. Présentation des métaux lourds**

### **VII.1. Cadmium**

C'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du Zinc. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Le Cadmium est un polluant lié à plusieurs processus industriels modernes, c'est l'un des métaux les plus toxiques non essentiel dans l'environnement, en plus il se produit sur la région agricole comme contaminant des engrais phosphoreux et en boue d'épuration qui est également utilisé pour la fertilisation (**PRANKEL et al. 2004**).



## 1. Usages

Le Cadmium est généralement utilisé dans :

- ✓ Fabrication des baguettes de soudure
- ✓ Fabrication des accumulateurs électriques
- ✓ Industrie atomique
- ✓ Pigments pour peintures.

## 2. Origine

Les sources naturelles : sont assurées essentiellement par les agents atmosphériques et l'érosion terrestre qui libèrent et transportent le Cadmium ainsi que d'autres oligo-éléments dans le milieu marin (CASAS, 2005).

Les sources industrielles : métallurgie du Zinc, du Plomb, traitement de surface, industrie chimique (matières plastiques).

Les sources agricoles : engrais chimiques (GAUJOUS, 1995).

## 3. Toxicité

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées (CASAS, 2005).

## VII.2. Zinc

Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition (BENSAHA, 2010). Il n'existe pas à l'état métallique dans la nature, il n'est présent qu'à l'état divalent ( $Zn^{2+}$ ) (AIT ZIANE & BOUYAHIA, 2013).

### 1. Usages

Le Zinc est utilisé pour la couverture des bâtiments, la chimie de caoutchouc, il est contenu dans certaines peintures antisalissure (BENMANSOUR, 2009). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou

formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique (**BELABED, 2010**).

## 2. Origine

Corrosion des canalisations et des toitures. Industrie : métallurgie, traitement de surface, galvanoplastie, savonnerie, fabrique de bougie (**GAUJOUS, 1995**).

## 3. Toxicité

L'exposition au Zinc de longues périodes peut entraîner des anémies, en particulier en association avec une déficience en Cuivre (**LEBLANC et al, 2004**).

Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il agisse, à fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves.

La présence de Cuivre dans le l'eau de mer semble produire un effet de synergie sur la toxicité du Zinc, dont ce dernier métal avec le Cadmium sont, en général, considérés comme antagonistes (**ASSO, 1982**), et leur présence simultanée réduit la toxicité du Zinc.

### VII.3. Cuivre

C'est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et NA29. Il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). Il existe à l'état natif et extrait d'une grande variété de minerais (**BELABED, 2010**). Il peut être présent dans l'eau à partir du contact avec des minéraux porteurs de cuivre ou de déchets minéraux provenant de la production de cuivre. Il peut se concentrer dans les eaux naturelles généralement à des teneurs inférieures à 1mg/l et ses principales sources anthropiques sont les industries, les traitements agricoles et la corrosion des tuyauteries (**RODIER & al., 2005**).

#### 1. Origine

Le Cu est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg selon les auteurs, (**BAIZE, 2002**) elle est de l'ordre de 50 ppm. (**ADRIANO, 2001**) Les teneurs les plus élevées (>80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de Cu (**BOURRELIER et BERTHELIN, 1998**). Parmi

les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grés, sable) (SANDERS *et al.*, 1986).

## 2. Usages

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et sa conductibilité électrique et thermique (BELABED, 2010). Il est utilisé dans la métallurgie, dans la fabrication des alliages de Bronze (avec Etain), de Laiton (avec le Zinc) ou de joaillerie (avec l'Or et l'Argent).

Il est très largement utilisé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie (CASAS, 2005).

## 3. Toxicité

Toxique sur les animaux et les micro-organismes à des doses inférieures au 1 mg/l, diminue l'activité photosynthétique (végétaux marins), provoque une altération des branchies et retarde la ponte chez les poissons. Le Cuivre est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il est complexé avec la matière organique ou qu'il précipite sous forme de carbonate (GAUJOUS, 1995).

### VII.3. Plomb

Elément chimique métallique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb, rarement disponible à l'état natif, le Plomb est très souvent associé au Zinc dans les minerais. Ce métal est dense paradoxal, d'une couleur grise argentée, mou, malléable, flexible et facile à laminier, il se ternit à l'eau, facile à tréfiler tant qu'il est sous forme de gros fils. (CHIFOLEAU *et al.*, 2001).

#### 1. Origine

Le Plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules.

Le flux le plus important de Plomb à l'océan provient de l'atmosphère (**GAGNEUX-MORCEAUX, 2006**). En milieu marin, il arrive majoritairement par les apports atmosphériques et le lessivage des zones urbanisées.

## 2. Usages

Le Plomb est principalement utilisé dans les batteries électriques, son utilisation comme additif antidétonant dans les essences, de la sidérurgie, des industries de décapage et de traitement des métaux, de l'incinération des déchets, de la combustion du bois, des cimenteries et des industries de fabrication des accumulateurs (**PICHARD et al., 2003**).

## 3. Toxicité

Le Plomb est l'un des polluants les plus importants à l'heure actuelle du fait de sa non dégradabilité et de son aspect cumulatif dans les milieux naturels et dans les organes. C'est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé, en particulier pour les vertébrés homéothermes (**RAMADE, 2000**).

Chez l'homme, le Plomb est un poison cumulatif responsable du saturnisme et il est toxique dans l'organisme sous toute sa forme (**CASAS, 2005**).

## IX. Processus modifiant la toxicité des métaux lourds

Le devenir des éléments traces métalliques dans les milieux aquatiques et sédimentaires est assuré par de nombreux processus tel que la sorption/ désorption, précipitation/ dissolution, complexation/ décomplexation.

Ces échanges entre les formes colloïdales et particulaires et dissoutes (ioniques ou absorbé) et vice versa sont complexes et influencés par de nombreux facteurs environnementaux, biotiques et abiotiques, d'origine naturelle ou anthropique. Tous ces facteurs vont conditionner la mobilité des éléments traces métalliques (**EGGLETON et al., 2004**).

La sorption des métaux dépendra de trois grands paramètres qui sont : la nature des métaux étudiés, les caractéristiques de la surface des phases solides avec lesquelles les métaux s'associent, et également les conditions physico-chimiques du milieu : salinité, pH, potentiel redox et de la teneur en carbone organique du sédiment. (**RAMADE, 2000**).

## 1. PH

Les réactions d'adsorption/ désorption des éléments traces métalliques sont contrôlées par les variations du pH. Une diminution du pH augmente la solubilité des précipités tels que les sulfures et les carbonates (**QUANTIN, 2001**) en raison d'une augmentation de la compétition entre les métaux lourds et les ions hydrogènes vis-à-vis des sites d'adsorption ; ceci se traduit par un relargage des métaux sous la forme hydratée.

## 2. Effet de la salinité

Une augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux lourds par compétition des ions de magnésium et de calcium vis-à-vis des autres métaux sur les sites de fixation (**FORSTNER et WITTMAN, 1983**).

Les métaux libérés présentent une toxicité plus ou moins marquée car ils vont former des chloro-complexes solubles qui sont plus (par exemple le Cu) ou moins (cas du Cd) bio-disponibles que les ions libres (**GEFFARD, 2001**)

## 3. Interactions

Les réactions de types antagonistes (diminution) ou synergique (accrue) ont été mises en évidence pour les métaux lourds, en particulier : le plomb, le zinc, le cuivre, et le silicium (**COSSA & LASSUS, 1989**). Ainsi, la combinaison zinc et cadmium induit une diminution de l'effet toxique, ce qui est dû à leurs propriétés physico-chimiques similaires **HILL et MATRONE, 1970**). Ces deux métaux sont biologiquement antagonistes, ils entrent en compétition pour le même site et dans de nombreuses métallothioneines, le cadmium peut se substituer au zinc mais non l'inverse, de là sa toxicité résulte d'une saturation des sites disponibles sur les métallo-enzymes provoquant leurs dysfonctionnements (**BROWN et PARSOUNS, 1978**).

**EISLER & GARDNER (1971, 1973)** ont décrit une synergie cadmium – zinc – cuivre sur *Fundulus heteroclitus* (poison estuarien). Il semble que les doses considérées comme sublétales, concernant le cadmium seul, il entraînerait une augmentation de la mortalité induite par le cuivre et le zinc. Concernant l'Homme, la présence de fortes concentrations en calcium induirait un phénomène d'antagonisme de la toxicité du plomb, du zinc et du fer. En outre la présence simultanée du cuivre et du zinc augmenterait les effets toxiques (**ASSO, 1982**).



## Chapitre II. \_

# Techniques de diagnostic des métaux lourds

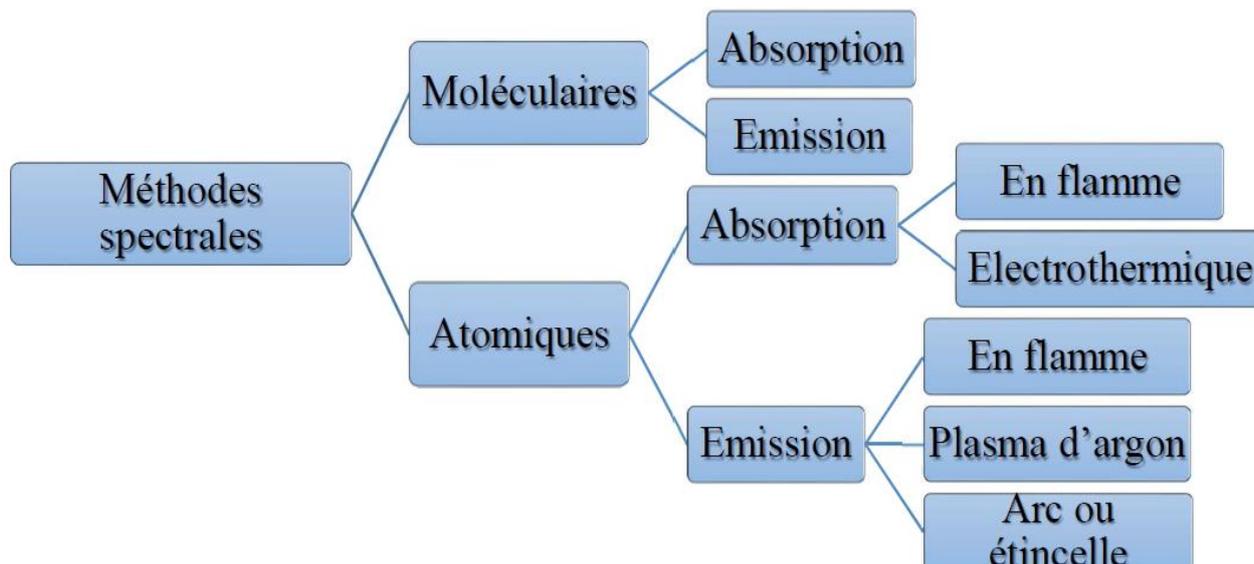
Plusieurs techniques ont été adoptées pour l'analyse des métaux traces dans les différentes matrices (eau, sédiment, organismes). Ce sont des méthodes électrochimiques, isotopiques et radiochimiques. De même, les méthodes spectroscopiques d'émission en plasma, ou d'absorption atomique, la fluorescence atomique ou XRF sont toutes retenues pour la détection des éléments métalliques (COURAU, 1983). Cependant, Thibaud (1975) constate la suprématie de l'absorption atomique qu'elle soit avec flamme, avec four (Pb, Cd, Cu et Zn) ou sans flamme (Hg). (ADOUANI, 2020)

### IV.1. Types de spectroscopies (figure 3)

Différents types de spectroscopies existent, avant tout basées sur le mode d'interaction lumière / matière :

**Absorption** : les spectroscopies d'absorption reposent sur une excitation après absorption d'un quanta d'énergie ;

**Émission** : inversement les spectroscopies d'émission s'inscrivent dans un processus de retour à l'état fondamental (relaxation) avec émission d'un photon. (ADOUANI, 2020)



**Figure 3 : classification des méthodes spectrales (ADOUANI, 2020)**

#### IV.1.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (Atomic absorption spectroscopy ou SAA) (figure 4) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. D'une manière générale, la spectrophotométrie d'absorption atomique ou SAA permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm). C'est une méthode très sélective (car les interférences spectrales sont absentes ou connues (BENEDETTO *et al.*, 1997)). De nos jours, elle reste encore la méthode instrumentale la plus couramment utilisée (NAKIB, 2010).



**Figure 4: spectromètre d'absorption atomique (site web 1, 2016)**



#### IV.1.2.1. Principe de la SAA

La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base (ou dite fondamentale). Lorsque qu'un atome est soumis à une énergie (énergie lumineuse...), ce dernier l'absorbe. Cette absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. **(BENDADA et BOULAKRADECHE, 2011)**. Elle se traduit par un passage d'un de ses électrons externes d'une orbite électronique à une autre et un changement de l'énergie. Cette absorption est spécifique à chaque élément. **(ADOUANI, 2020)**

La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome **(TISLINSCAIA, 2016)** lors du déplacement des électrons, il s'agit donc obtenir des atomes à l'état fondamental, puis relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser.

Pour cela, un faisceau de lumière monochromatique de fréquence telle qu'il soit absorbable par l'élément à doser est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément (figure 5). La mesure de l'intensité lumineuse, avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption. Techniquement, cela se produit en deux étapes successives : l'atomisation qui permet d'obtenir des atomes libres et la mesure qui permet d'avoir la concentration de l'élément à doser. **(NOUALI et BELHADJ, 2017)**.

Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur. L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules (atomes) à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte ( $A = kc$ ), où  $k$  est un coefficient propre à chaque élément). **(ADOUANI, 2020)**

- Lorsqu'un échantillon est atomisé par une flamme, une petite partie seulement des atomes est excitée. La relation entre le nombre d'atomes à l'état fondamental,  $N_0$ , et le nombre d'atomes à l'état excité,  $N_j$ , est alors décrite par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$



Où  $g$  le rapport des poids statistiques ( $g = 2J + 1$ ),  $J$  étant le nombre quantique du moment angulaire électronique,  $T$  la température en kelvin,  $k$  constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K),  $\Delta E$  écart d'énergie en joules. (ADOUANI, 2020)

#### IV.1.2.2. Appareillage

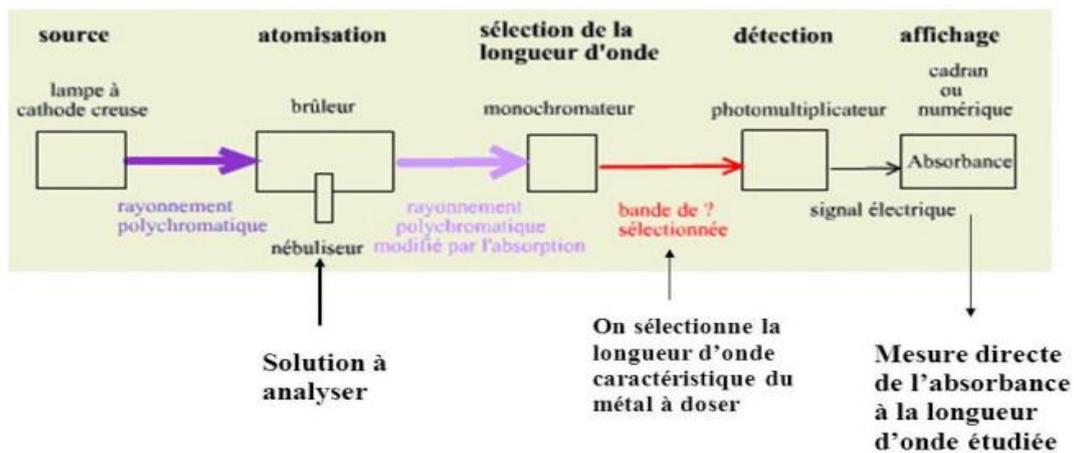


Figure 5 : appareillage en spectroscopie d'absorption atomique (KACIMI, 2020)

#### IV.1.2.3. Source

C'est une source lumineuse qui émet le spectre caractéristique de l'élément à analyser. Il est important que la source émette des raies plus étroites que la raie d'absorption. Ainsi, deux types de lampes répondent bien à cette exigence :

##### a) Lampe à cathode creuse (figure 6)

Les lampes à cathode creuse (HCL) sont des lampes à décharge, conçues pour une utilisation dans des instructions d'absorption atomique (AA).

C'est la source la plus utilisée, elle émet un spectre discontinu (ADOUANI, 2020). Elles sont formées d'un tube en verre ou en quartz rempli d'un gaz rare sous faible pression (néon ou argon) et muni de deux électrodes (NAKIB, 2010) une cathode métallique cylindrique creuse et une anode en tungstène ou en nickel (ADOUANI, 2020).

La lampe a pour rôle de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, l'application d'une tension entre anode et cathode produit une ionisation du gaz rare (argon) (PERE, 1999). Lorsqu'une haute tension est appliquée à travers l'anode et la cathode,



le gaz de remplissage Spectroscopie d'absorption atomique (ampoule) sera ionisé, il est ainsi excité pour former  $Ar^+$ , par collision, les atomes métalliques de la cathode sont alors arrachés de la surface. 40 espèces métalliques sont couramment utilisées. La sélectivité élevée de la SAA est due au fait qu'on utilise pour chaque élément une lampe particulière. (ADOUANI, 2020)

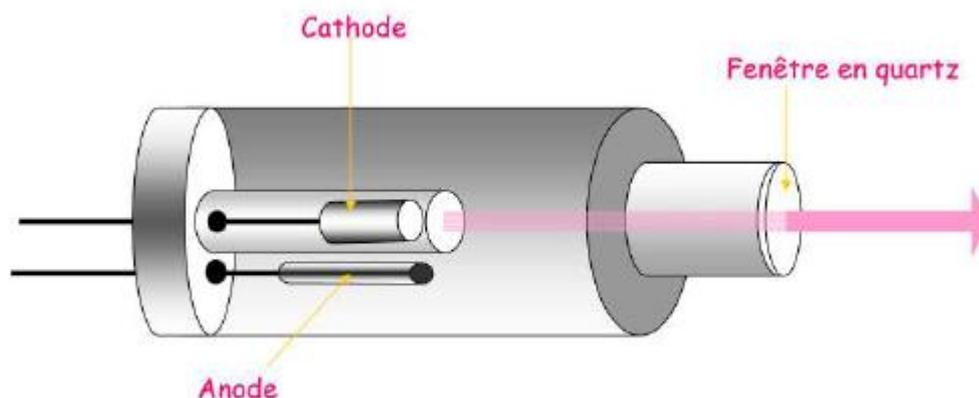


Figure 6 : schéma d'une lampe à cathode creuse (ADOUANI, 2020)

#### b) Lampe à décharge sans électrode

La lampe est constituée d'une ampoule scellée en quartz dans laquelle se trouve une petite quantité d'éléments sous forme de métal ou de sels (GOUASMI, 2020), avec un gaz inerte, généralement de l'argon, à basse pression. Spectroscopie d'absorption atomique -

L'énergie est fournie par un champ électrostatique intense. Le gaz inerte s'ionise et les ions sont accélérés jusqu'à une énergie nécessaire pour arracher et exciter les atomes métalliques. (ADOUANI, 2020).

Le retour des électrons sur l'état fondamental s'accompagne d'une émission de radiations contenant en grande proportion les raies de résonance de l'élément métallique. L'une de ces raies est choisie pour doser le même élément dans la flamme. (NAKIB, 2010)

#### IV.1.2.4. Atomiseur :

L'atomisation est le processus qui convertit un échantillon liquide en atomes libres. (AGILENT, 2016), c'est une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes ions ou molécules). On distingue deux sources d'atomisation :

- Atomisation avec flamme
- Atomisation sans flamme

Les atomiseurs les plus couramment utilisés de nos jours sont les flammes (spectroscopiques) et les atomiseurs électrothermiques (tube en graphite). La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les solides. (ADOUANI, 2020)

#### a) Atomiseur de flamme (figure 7)

Les atomiseurs les plus anciens et les plus couramment utilisés dans les SAA sont les flammes.

Le nébuliseur pneumatique a pour rôle de pulvériser la solution de l'analyte, en général aqueuse, sous forme d'un fin brouillard appelé aérosol. Pour ce faire, du gaz à haute pression est injecté dans le nébuliseur. Sous l'effet de la différence de pression, l'échantillon est alors aspiré à travers un capillaire et en acquérant une grande vitesse, il se disperse en fines gouttelettes avant d'être injecté dans le brûleur. (LEVESQUE, GITZHOFER, 1999)

Le nébulisât est ensuite mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (NAKIB, 2010) qui libère une large flamme composée de quatre zones. Le solvant est éliminé dans la zone primaire. Il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. C'est dans la région secondaire qu'a lieu la vaporisation. L'atomisation a lieu dans la zone tertiaire. La flamme est caractérisée par sa réactivité chimique, sa température et son spectre, elle permet d'allonger le chemin optique au travers de l'atomiseur, la plus couramment utilisée est « la flamme air –acétylène ».

Cependant, la durée du passage de l'échantillon dans la flamme est très court ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. (NAKIB, 2010) Cette dernière peut être améliorée en jouant sur la température (2000- 4000 K) qui dépend du mélange combustible-comburant utilisé (ADOUANI, 2020).

En générale, chaque élément à analyser possède des conditions optimales (chaque élément exige un certain type de flamme).

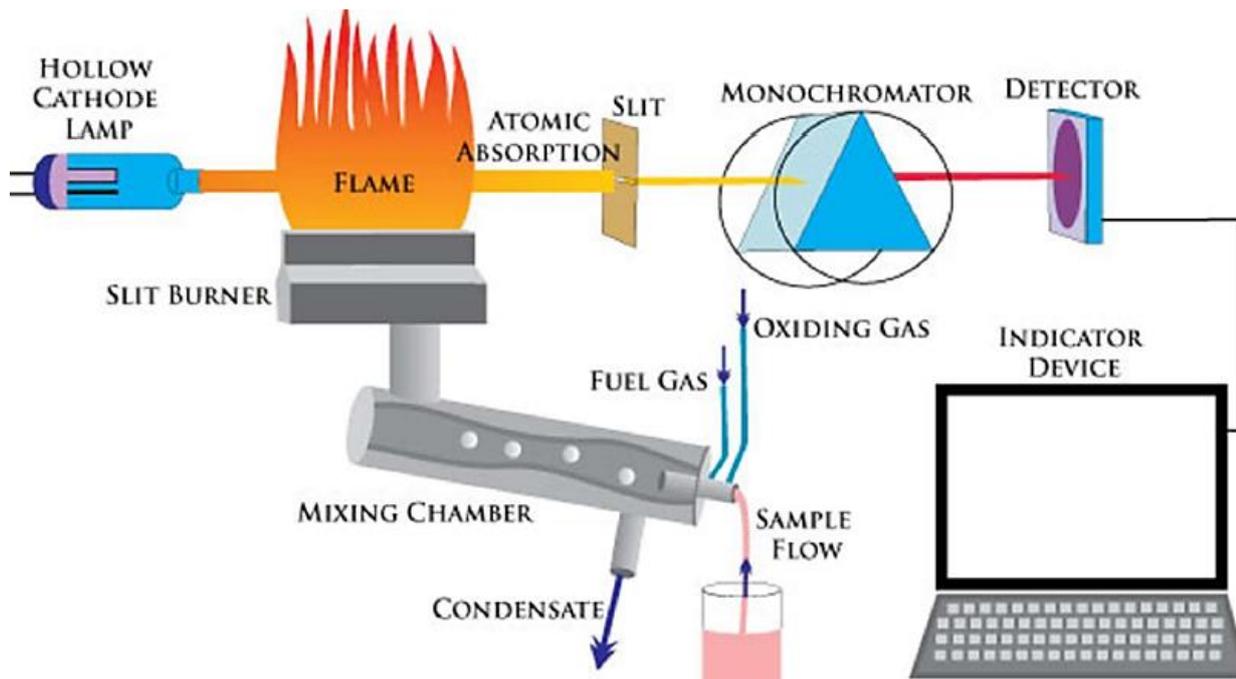


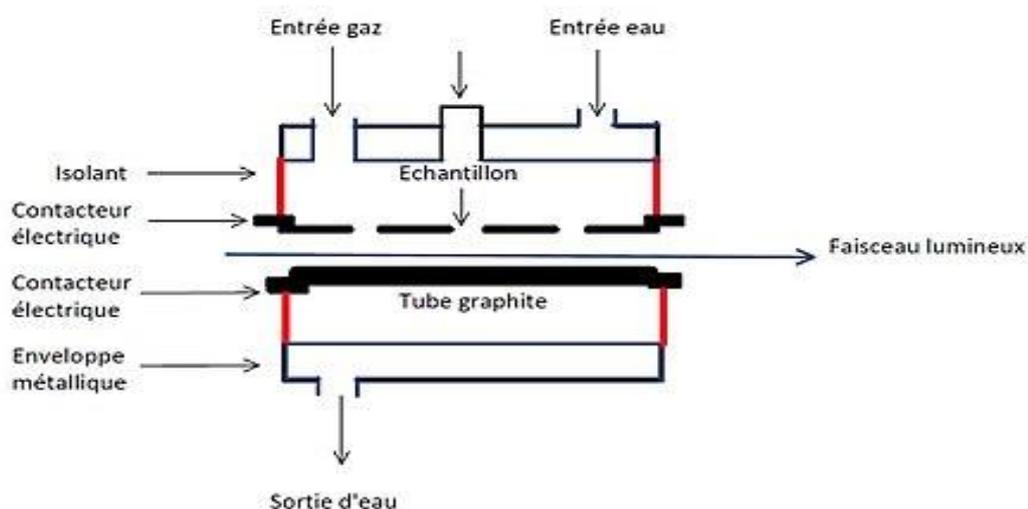
Figure 7 : schéma d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme (ADOUANI, 2020).

### c) Atomiseur électrothermique (SAA par four graphite)

C'est une méthode dite « sans flamme » mettant en jeu des tubes ou baguettes graphites chauffées électriquement (figure 8). Lorsque le seuil de détection de l'atomiseur de flamme excède la valeur requise, l'emploi d'un atomiseur électrothermique s'avère utile. En effet, contrairement à l'atomiseur précédent où seule une fraction de l'échantillon était atomisée, ici l'atomisation est totale et plus est rapide, cependant le temps de séjour moyen des atomes dans le trajet optique est relativement long. (ADOUANI, 2020).

L'atomisation est réalisée dans un four en graphite à haute température (GOUASMI, 2020), il est constitué par un petit cylindre creux en graphite de quelques centimètres de longueur. Ce tube est chauffé par effet joule et traversé par le rayonnement issu de la source (NAKIB, 2010).

Pour éviter le contact entre le graphite chauffé et l'oxygène (l'air), le four est parcouru par un courant d'argon lors de la montée en température. Ce courant gazeux emporte les vapeurs de solvants et les éventuelles fumées avant que la température d'atomisation de l'élément à doser soit atteinte (PERÉ, 1999).



**Figure 8 : schéma d'un Four graphite présent dans les spectromètres d'absorption atomique (TOMAS *et al*, 2006)**

Cette atomisation se fait en trois étapes ; l'évaporation, la décomposition et enfin l'atomisation proprement dite. Le chauffage de l'échantillon entraîne l'évaporation et la décomposition, grâce à la mise en contact du tube avec des pièces électriques, à travers lesquelles on fait passer un courant plus ou moins intense, ce qui a pour effet d'élever la température (2000 à 3000 °C) et ainsi permet d'atomiser l'échantillon en quelques millisecondes (ADOUANI, 2020).

### c) Sélecteur de longueur d'onde (monochromateur)

Il sert à éliminer toutes les radiations qui ne correspondent pas à la longueur d'onde choisie (NAKIB, 2010). En effet, le monochromateur élimine toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille pour avoir un faisceau monochromatique. Son rôle consiste à choisir la raie la plus intense et d'éliminer toute lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille (les raies du gaz de remplissage dans la source, d'éventuelles impuretés ou de l'atomiseur).

(ADOUANI, 2020)

### b) Détecteur

Il mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser. L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

On a : [Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique]



Plusieurs types de détecteurs sont adéquats. Le choix de celui-ci se fera, pour chaque raie d'absorption sélectionnée pour l'analyse, en fonction de sa réponse en fréquence. Le détecteur le plus couramment utilisé est un photomultiplicateur. (ADOUANI, 2020)

#### IV.1.3. Applications

La SAA permet l'analyse de presque tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....) dans les échantillons biologiques, métallurgiques, archéologiques, pharmaceutiques et atmosphériques. Elle couvre donc un vaste éventail d'applications. Dans le domaine pharmaceutique on peut citer ;

- Dosage du zinc dans les préparations d'insuline ou d'oxyde de zinc.
- Dosage du cobalt dans la Vit B12.
- Dosage du mercure dans les antiseptiques organo-mercuriels.
- Dosage de l'Al et de Mg dans les pansements gastriques.
- Dosage de Mg dans les suppléments nutritionnels.
- Dosage du Ca dans les préparations à base de Ca.
- La recherche de Cd, Zn dans les préparations injectables {adjuvants plastiques}.
- Recherche d'impuretés.
- Analyse des boissons.
- Dosage des oligoéléments et des résidus toxiques dans les aliments.
- Analyse des eaux potables.
- Analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- Dosage du Ca, Sr, Zn dans les os. (ADOUANI, 2020)

#### IV.1.4. Avantages et limitations

La SAA est une méthode quantitative simple, rapide, sensible, très sélective et relative (il faut donc faire une courbe d'étalonnage). Elle nécessite une faible quantité d'échantillon. Les solutions étalons sont faciles à préparer. Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques, certains éléments ne peuvent être analysés.
- L'existence parfois d'interférences chimiques sévères.
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Ne permet pas l'analyse simultanée d'éléments.



- Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles (afin de respecter le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert). (ADOUANI, 2020)

## V.2. SPECTROSCOPIE ATOMIQUE D'ÉMISSION (SEA)

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission).

La spectroscopie d'émission atomique (SEA) utilise une mesure quantitative de l'émission optique, elle mesure l'émission d'un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d'atomes qui ont été excités par l'énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l'échantillon dans une flamme ou un plasma). La mesure quantitative de l'émission permet des dosages (PERRIN, 2006).

### V.2.1. Principe (figure 9)

Le principe de mesure de la spectrométrie par émission atomique repose sur l'analyse du spectre lumineux qui est émis de manière caractéristique par des atomes métalliques excités thermiquement ou électriquement à un niveau d'énergie élevé (ADOUANI, 2020), l'atome qui se trouve dans un état excité, tend à revenir à l'état fondamental en émettant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique de l'atome qui se désexcite

La substance à analyser est aspirée dans la région de stimulation où elle est vaporisée et atomisée par une flamme, une décharge, ou un plasma. Ces sources d'atomisation fournissent suffisamment d'énergie pour exciter les atomes. Ces atomes excités retournent à des niveaux plus bas en libèrent des radiations (émission ou luminescence). (ADOUANI, 2020)

On mesure ensuite l'intensité de ces radiations émises. L'intensité est proportionnelle à la concentration :

$$I_e = k \cdot c$$

**$I_e$**  : est l'intensité lumineuse émise.

**$k$**  : est un coefficient propre à chaque élément. (ADOUANI, 2020)

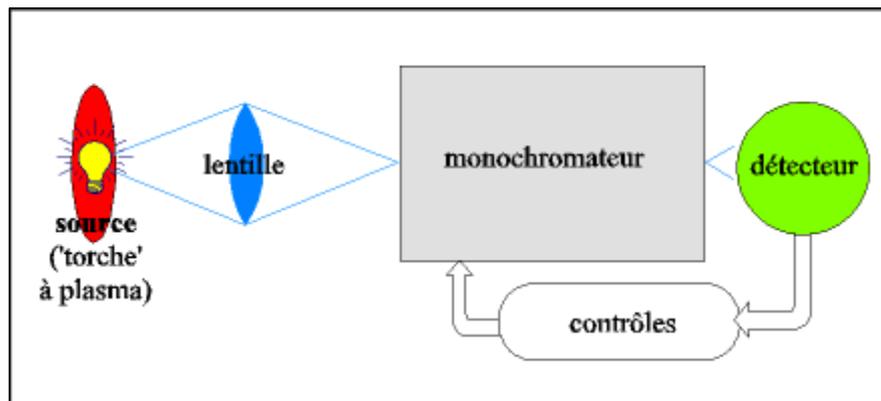


Figure 9 : principe de la spectrométrie d'émission atomique (BOUCHEFRA, 2011)

### V.2.2. Appareillage (figure 10)

Un spectrophotomètre d'émission a généralement une composition identique à celle d'un spectrophotomètre d'absorption. Tandis que, en émission la source des radiations est l'échantillon lui-même (ADOUANI, 2020).

Dans cette technique, il n'y a pas de source lumineuse. C'est la mesure de l'intensité de l'émission spontanée des espèces excités qui permet d'en déduire la concentration par étalonnage préalable (LEO *et al*, 2007).

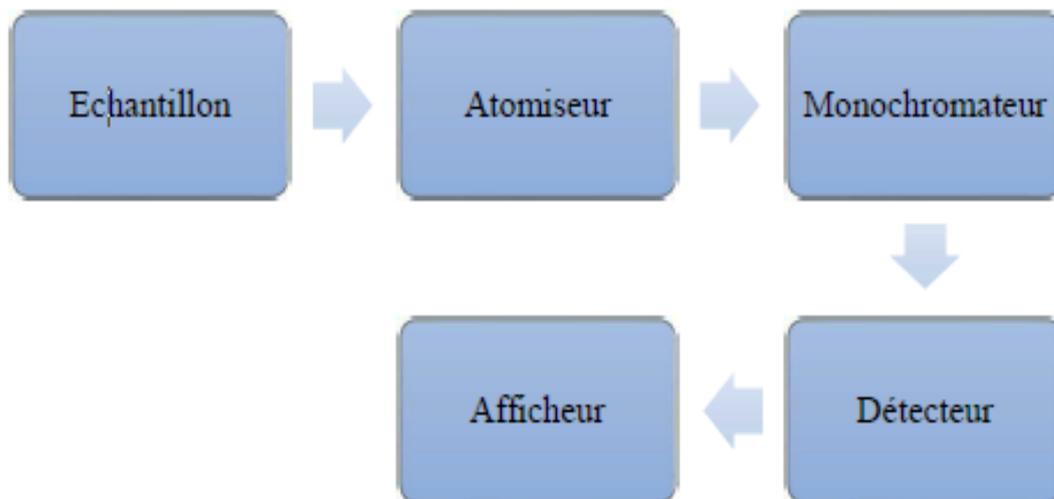


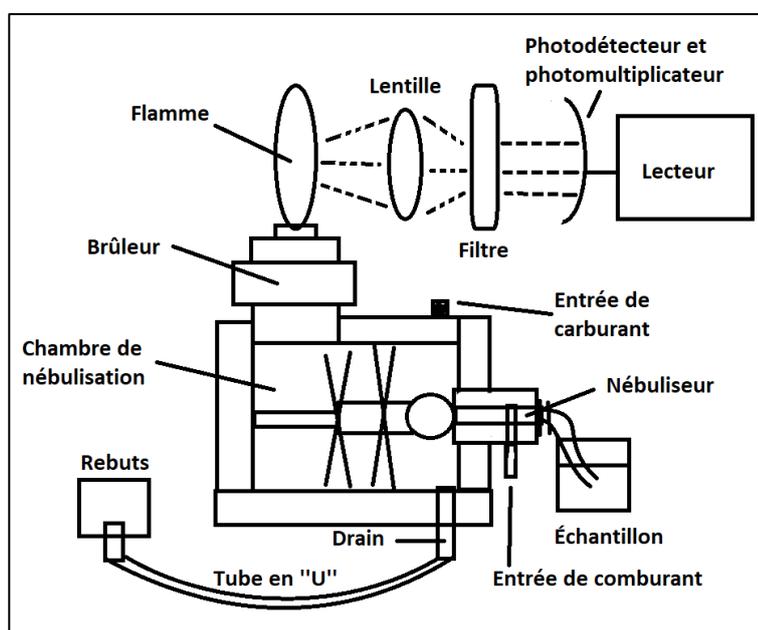
Figure 10 : conception de base d'un spectrophotomètre d'émission atomique (ADOUANI, 2020)



### V.2.3. Atomiseurs/ Excitateurs

En photométrie d'émission, on cherche l'excitation d'atomes puisque ce sont des atomes excités qui vont émettre des radiations et c'est l'intensité émise qui est mesurée. Pour transformer l'échantillon à l'état d'atomes excités, on fait appel à des atomiseurs basés sur la flamme, les plasmas de gaz, les étincelles, les lasers ou les décharges lumineuses. Cet atomiseur est identique aussi bien en émission qu'en absorption atomique. (ADOUANI, 2020)

#### V.2.3.1. Flamme



**Figure 11 : schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange. (Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange (THIERRY, 2017))**

En fonction de la tâche, différentes flammes sont utilisées pour exciter les différents atomes (en utilisant différents gaz combustibles) (figure 11). La spectrométrie d'émission de flamme, est utilisée depuis longtemps pour l'analyse des éléments alcalins et alcalino-terreux. Ceci pour deux raisons : d'une part : ce sont ces éléments-là qui répondent le mieux, d'autre part il n'existe que peu de méthodes de dosage classiques pour les alcalinoterreux et pratiquement pas pour les alcalins. La flamme et le processus d'atomisation. (FEDAOU, 2020).

La flamme doit être stable c'est-à-dire reproductible et répétable. Il faut que le débit et la pression soient constants. L'intensité émise est proportionnelle au nombre de photons émis qui dépend de la

température. La spectroscopie à émission de flamme (SEF), est caractérisée par une mise en application largement répandue en analyse élémentaire quantitative et qualitative. Cette méthode est rapide. Elle nécessite peu d'échantillon et permet le dosage de certains éléments difficiles à doser. Cependant, cette méthode ne présente pas mal d'interférences et elle est limitée à quelques éléments (Na, K, Li et Ca). (ADOUANI, 2020)

### V.2.3.2. Arc ou l'étincelle

Elle est employée si l'énergie d'une flamme chimique ne suffit pas à vaporiser (« atomisation ») et à exciter les éléments analysés. L'arc électrique et l'étincelle électrique sont utilisés ici comme sources d'énergie supérieure. L'utilisation de l'arc ou de l'étincelle comme source d'excitation dépend de la problématique analytique. L'arc se prête particulièrement bien à l'analyse qualitative et à l'analyse de traces ; l'étincelle en revanche, à l'analyse quantitative en cas d'exigences élevées en matière de précision analytique. La spectrométrie par étincelles permet d'exciter tous les métaux, métalloïdes et certains non-métaux à partir d'échantillons solides (PANGAS, 2020).

### V.2.3.3. Excitation à l'aide d'une source à décharge lumineuse

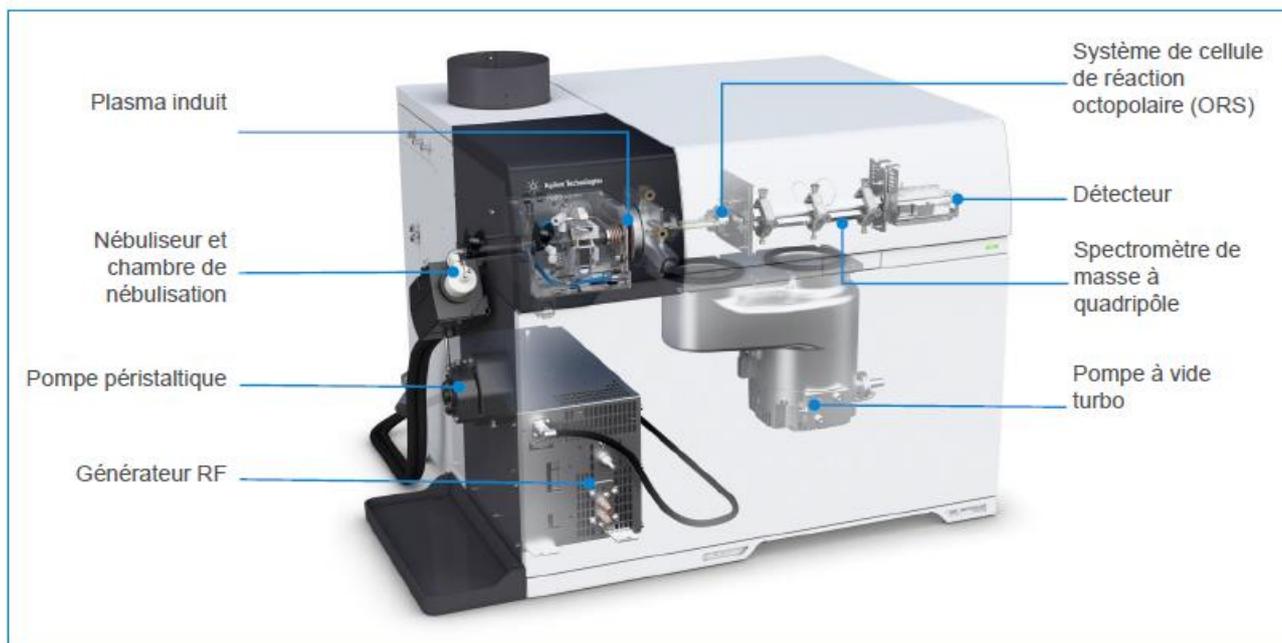
Si l'échantillon est sous forme solide et si possible conducteur du courant électrique, On en fait la cathode d'une sorte de lampe spectrale dont le principe de fonctionnement est identique à celui d'une lampe à cathode creuse. Les atomes érodés de la surface de l'échantillon sont excités par le plasma. Ce procédé est surtout utilisé pour les analyses de surface. Il a pour avantage de conduire à des spectres dont les raies d'émission sont étroites, l'atomisation se faisant à une température plus basse que dans les autres techniques. Les radiations émises par les atomes ne sont pas tout à fait monochromatiques. En particulier dans les plasmas, milieux dans lesquels les collisions sont très rapprochées (ce qui diminue énormément la durée de vie des états excités), le principe d'incertitude d'Heisenberg joue à plein. En outre la température élevée augmente la vitesse des atomes ; c'est l'effet Doppler. La largeur naturelle des raies, vers 6 000 K, atteint plusieurs picomètres (ADOUANI, 2020).

### IV.2.5. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP- MS)

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (figure 12), est un type de spectrométrie de masse capable de détecter les métaux et plusieurs non-métaux à des concentrations très faibles, pouvant aller jusqu'à une partie par milliard, lorsque le bruit de fond isotopique est assez



faible ou interfère peu. Introduit au milieu des années 1980, le spectromètre de masse à couplage inductif (ICP-MS) est un instrument de choix pour les analyses inorganiques (**DARROUZES, 2007**).



**Figure 12 : ICP-MS Couplage inductif Spectromètre de masse à plasma (AGILENT, 2016)**

#### **IV.2.5.1. Principe de la méthode**

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire (dans le cas de l'ICP—MS Thermoelectron X7) qui sépare ces ions en masse (**MARIET et GEERTSEN, 2011**).

Le système d'introduction de l'échantillon transforme l'échantillon sous forme gazeuse et le transmet vers le plasma a couplage inductif (ICP). L'argon gazeux à haute température (8000 à 10000 K) et fortement ionise, décompose la matrice, atomise et ionise les espèces introduites avant de les transférer vers le spectromètre de masse (MS) (figure 13) qui détecte et quantifie les ions après les avoir sélectionnés en fonction de leur rapport masse/charge grâce à l'analyseur. Le détecteur est linéaire sur 9 ordres de grandeur. Deux cônes – un cône échantillonneur et un cône

érecteur –assurent le transfert des ions de l'ICP, partie à pression atmosphérique, vers le MS, la partie à pression réduite. Un jeu de lentilles, place après les cônes, permet de refocaliser le faisceau d'ions, qui diverge fortement du fait du gradient de pression, et d'éliminer les espèces neutres et les photons. La réponse des différents éléments chimiques dépend grandement de la température du plasma, de la densité des ions, atomes et électrons dans le plasma ainsi que l'énergie d'ionisation de ces éléments. (DARROUZES, 2007)

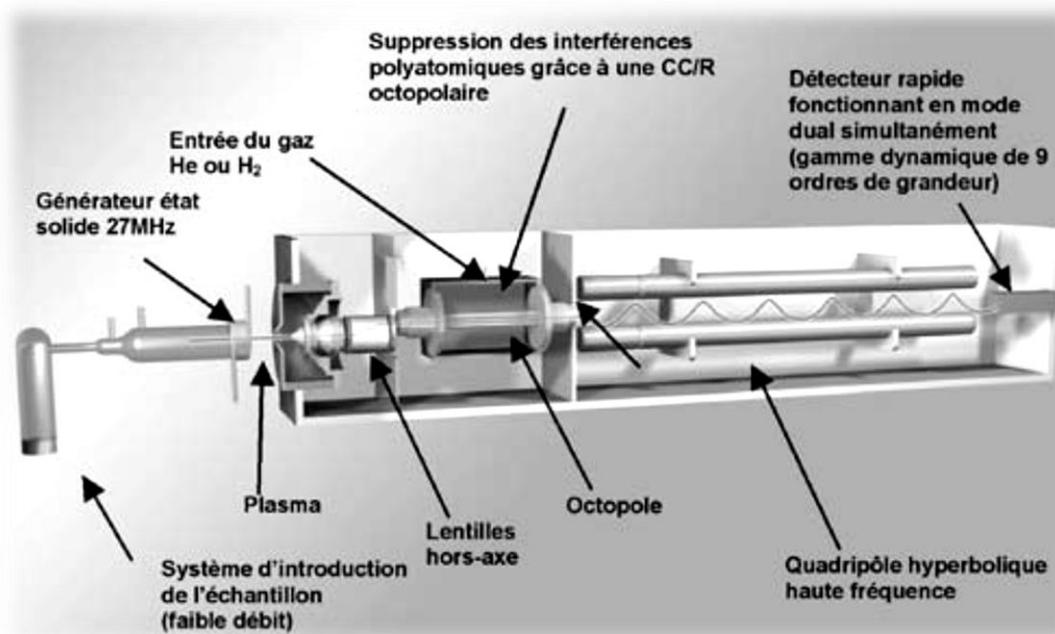


figure 1: schéma de principe de l'Agilent 7500ce.(DARROUZES, 2007)

#### IV.2.5.2. Principe de l'analyse

Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse.

- Minéralisation de l'échantillon : (Dissolution ou minéralisation par voie humide)
- Nébulisation de l'échantillon : Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de microgouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide d'argon gazeux.
- Passage de l'aérosol dans le plasma entraînant l'ionisation des atomes : L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ( $15 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à très haute température

(entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

- Les isotopes générés sont analysés par un système de détection masse avec une limite de quantification plus faible que l'ICP-AES
- Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. (MARIET et GEERTSEN, 2011)

#### IV.2.5. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES



Figure 14 : spectromètre ICP-AES. (Cjp, 2009)

La spectrométrie d'émission (figure 14) fonctionne sur le même principe que la spectrométrie d'absorption, mais cette fois-ci l'échantillon joue le rôle de source de lumière. En effet, en excitant thermiquement la solution par plasma, les atomes émettent des photons et on peut obtenir le spectre de raies des atomes présents dans l'échantillon. (DEHBI ALAOU, 2015)

##### IV.2.6.1. Principe de l'émission atomique



Un atome possède de très nombreux niveaux d'énergie possibles. Pour qu'il y ait émission, l'atome doit avant tout être excité. L'excitation correspond à l'absorption d'une quantité d'énergie par l'atome suite à la collision de cet atome avec une autre particule. Cette quantité d'énergie absorbée entraîne le déplacement d'un électron de l'atome vers un niveau d'énergie supérieure. L'atome est alors dit « excité ». Par contre, un atome excité est instable. Il va donc chercher à retrouver son état fondamental par une ou plusieurs transitions électroniques d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur. La transition électronique d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur conduit à l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques. Il s'agit de l'émission **(FUGER, 2011)**.

L'énergie des photons est spécifique de l'élément et de la transition concernée. A une transition d'un niveau d'énergie E à un niveau E0 correspond l'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  transportant l'énergie  $h.\nu$  :

$$\Delta E = E - E_0 = h.\nu = h.c/\lambda$$

Avec :

$\nu$ : la fréquence du rayonnement lumineux, h la constante de Planck ( $h \approx 6,626.10^{-34} \text{Js}$ ).

C : la vitesse de la lumière ( $c \approx 2,998.10^8 \text{ms}^{-1}$ ).

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement lumineux. **(KHATIB, 2020)**

#### IV.2.6.2. Principe de l'ICP-AES

- **Source (figure 15)**

La source utilisée en ICP-AES est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma le plus utilisé est le plasma d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher **(FUGER, 2011)**.

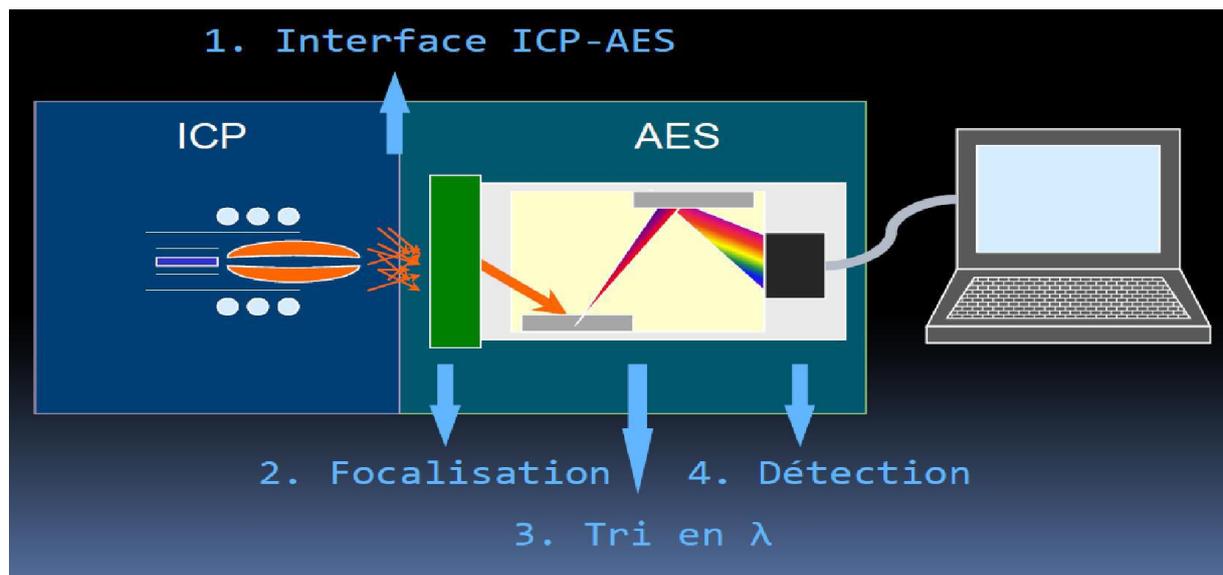


Figure 15: principe de l'appareil ICP-AES (DEHBI ALAOUI, 2015)

- **Composition d'un spectromètre ICP-AES**

Un spectromètre ICP peut être divisé en cinq parties :

- \_ Le système d'introduction de l'échantillon ;
- \_ Le générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma.
- \_ Le système d'atomisation et d'excitation
- \_ Un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma.
- \_ Le système de détection (FUGER, 2011).

#### IV.2.6.3. Avantages de la technique

La technique d'analyse par ICP-AES permet de déterminer la concentration des éléments présente dans une solution. Cette technique d'analyse possède plusieurs avantages :

- \_ Analyse multiélémentaire.
- \_ Grande plage de linéarité (du mg au g).
- \_ Minimisation des effets de matrice.
- \_ Meilleure sensibilité pour les éléments réfractaires que pour l'émission atomique de flamme.

(MAHI MOHAMMED, 2015)

Cette méthode d'analyse incontournable a reçu également diverses applications dans plusieurs domaines (industriel, environnement, métallurgique, médico-légal, pharmaceutique etc). Les métaux alcalins donnant des flammes colorées, sont facilement dosés en émission. On peut donc utiliser l'émission de flamme en analyse minérale et en biologie pour doser le lithium, le sodium et



le potassium (ionogramme) et également certains alcalino-terreux (Ba). On peut faire ces analyses dans le visible ou en ultraviolet. En bromatologie, on peut l'utiliser en contrôle (ex. doser le sodium et le calcium dans le lait). Dernièrement, le laser a été utilisé comme atomiseur pour la détermination de traces d'éléments dans des organes, tissus, dents etc. d'où l'application de la SAE en médecine légale. (ADOUANI, 2020)

### IV.3. Spectroscopie de fluorescence atomique



Figure 16 : spectromètre à fluorescence (AGILENT, 2020)

L'utilisation d'AFS detection est également mentionnée dans une revue plus récente pour le mercure (LEEMAKERS *et al*, 2005) ainsi qu'un autre examen de la spéciation de l'arsenic (figure 16). (MEERT, *et al*, 2006). Cependant, dans ces revues, le nombre de références dédiées à AFS est plutôt limité, une revue récente sur la spéciation est basée sur les séparations non chromatographiques incluent également la détection AFS. (SANCHEZ-RODAS *et al*, 2010)

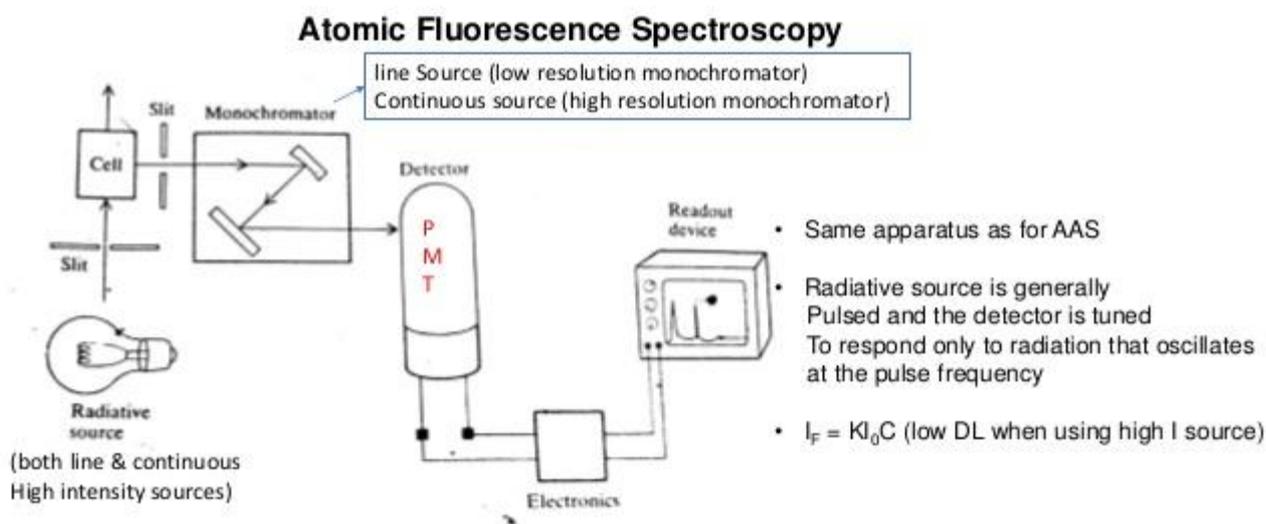
#### IV.3.1. Principe

La fluorescence atomique est un processus spectroscopique basé sur l'absorption d'un rayonnement de longueurs d'onde spécifiques par une vapeur atomique avec détection ultérieure d'états désactivés par rayonnement par émission dans une direction (typiquement) orthogonale à la source



d'excitation. L'absorption et les processus d'émission atomique ultérieurs se produisent à des longueurs d'onde caractéristiques des espèces atomiques présentes.

L'AFS est une méthode très sensible et sélective pour la détermination d'un certain nombre d'éléments importants sur le plan environnemental et biomédical tels que le mercure, l'arsenic, le sélénium, le bismuth, l'antimoine, le tellure, le plomb et le cadmium.



**Figure 17: schéma d'un spectrophotomètre a fluorescence atomique (SAJJAD, 2019)**

#### IV.3.2. Principaux types de fluorescence atomique (figure 17)

- La fluorescence par résonance,
- La fluorescence en ligne directe
- La fluorescence en ligne par étapes.
- ✓ **La fluorescence de résonance** se produit lorsque les atomes absorbent et réémettent un rayonnement de même longueur d'onde, c'est la forme prédominante de fluorescence mesurée par analyse chimique. Ces longueurs d'onde peuvent être différentes :
- ✓ **La fluorescence en ligne directe** est éteinte lorsqu'un atome est excité de l'état fondamental à un état électronique excité plus élevé, puis subit une transition radiative directe vers un niveau métastable au-dessus de l'état fondamental.
- ✓ **La fluorescence en ligne pas à pas** se produit lorsque les niveaux d'énergie supérieurs de l'excitation et de la ligne de fluorescence sont différents. Les atomes excités peuvent subir une désactivation, généralement par des collisions vers un état excité inférieur plutôt que de retourner directement à l'état fondamental. (SANCHEZ-RODAS et al, 2010)



L'intensité du rayonnement de fluorescence dépend d'un certain nombre de facteurs :

- ✓ L'intensité de la source d'excitation,
- ✓ Les concentrations des atomes c'est-à-dire l'atomiseur,
- ✓ L'efficacité quantitative du procédé (c'est-à-dire le rapport de l'énergie émise dans la fluorescence à l'énergie absorbé par unité de temps)
- ✓ L'étendue de toute auto-absorption dans l'atomiseur.

Le rayonnement de fluorescence dépend linéairement du rayonnement de la source et de l'efficacité quantique de fluorescence de la transition tant que la saturation est évitée. Si la concentration atomique est faible, le signal de fluorescence varie linéairement par rapport à la concentration atomique totale. L'intensité AFS est en outre proportionnelle à la concentration de l'analyse dans l'échantillon et à l'efficacité optique de l'industrie des instruments, les angles solides utilisés pour l'excitation et la collecte du rayonnement. (**SANCHEZ-RODAS et al, 2010**)

#### **IV.3.3. Inconvénients**

Les inconvénients déclarés de la fluorescence atomique sont l'extinction et les interférences. La trempe se produit lorsqu'il est excité les atomes entrent en collision avec d'autres molécules dans les sources d'atomisation. Ces processus sont examinés plus en détail dans plusieurs bonnes critiques. (**SARGENT et al, 1997**) Un autre inconvénient de l'AFS « générique » est la diffusion de la source et l'émission de l'atomiseur provoquant des interférences spectrales. Ceux-ci sont alors minimales lorsqu'HG et CV sont utilisés. Comme avec d'autres techniques, les interférences sont de deux types principaux :

- Des interférences spectrales se produisent lorsque les lignes de la source chevauchent les lignes des éléments de la matrice de l'atomiseur.
- Les interférences chimiques résultent de divers processus chimiques lors de l'atomisation qui réduisent la population d'atomes libres. (**SANCHEZ-RODAS et al, 2010**)

## Chapitre III. \_

# Impact des métaux lourds

Les métaux lourds ont été massivement utilisés dans l'industrie et en agriculture. Ils sont toujours présents dans notre environnement et représentent un danger sur le long terme en s'accumulant dans les os et dans les organes au fil du temps.

### I. Impact des métaux lourds sur la santé humaine

#### 1. CADMIUM

##### a. Intoxication aiguë

Il a été observé que l'exposition aiguë au cadmium cause de graves conséquences néfastes. Par exemple l'Inhalation de vapeurs de Cd peut causer de graves dommages au système respiratoire tel que l'essoufflement ; il peut également perturber les muqueuses et conduire vers un œdème pulmonaire.

A titre d'exemple, il a été signalé dans une étude de cas selon laquelle un homme de 78 ans auparavant en bonne santé utilisé pour travailler dans une industrie de brasage, a été exposé aux fumées de Cd tout en brasant à travers du Cd contenant de la soudure à l'argent. Plus tard il a développé une pneumopathie soudaine sévère et est décédé dans les 25 jours suivant l'exposition au Cd (**SEIDAL et al., 1993**)

##### b. Effet du cadmium sur le système respiratoire

Les particules ayant un diamètre inférieur à 100 nm sont considérées comme des nanoparticules. Les nanoparticules contenant le Cd sont le plus souvent inhalées par des humains qui travaillent dans des industries où ils peuvent avoir une exposition aiguë ou chronique aux vapeurs de Cd.

Cette exposition peut nuire à différents organes du corps, cependant, le système le plus fréquemment affecté est le système respiratoire, en particulier les poumons (**MAYNARD, 2006**).

À cet égard, une étude était en cours pour surveiller l'effet du Cd inhalé en nanoparticules d'oxyde de Cd (CdO) sur les organes cibles principalement le système respiratoire.

Des changements ultra-structurels ont été observés dans les poumons y compris capillaires congestionnés, le septa pulmonaires dilatés, et de petites zones d'atélectasie **(DUMKOVA et al., 2016)**

Lorsqu'il est observé à travers l'expérimentation, des nanoparticules ont été trouvées dans le cytoplasme des cellules bronchiolaires et également dans les espaces alvéolaires. Par conséquent, on peut déduire que les nanoparticules d'oxyde de Cd inhalées peuvent causer de graves dommages non seulement au niveau des tissus et organes mais aussi au niveau cellulaire. **(DUMKOVA et al., 2016)**

### c. Effets neurotoxiques du cadmium

Il y a longtemps, une étude a été menée pour observer l'effet neurotoxique du Cd. Il a été conclu que le SNC est l'un des parties sensibles du système biologique qui peuvent devenir facilement endommagé pendant la phase précoce du développement néonatal. De plus, il a été reconnu que le Cd a la capacité de traverser la barrière placentaire et atteindre le tissu foetal en exerçant des effets nocifs, y compris la neurotoxicité. De même, le Cd est également excrétés dans le lait maternel **(KORPELA et al., 1986)**.

Il a été constaté que contrairement aux nouveau-nés et aux tissus foetaux, la barrière hémato-encéphalique chez l'adulte ne permet qu'une exposition limitée du cerveau au Cd **(PAL et al., 1993)**.

Cependant, si l'exposition au Cd se fait pendant une longue période de temps, il peut également montrer un effet indésirable sur le cerveau adulte comme évident par diverses enquêtes où des changements de comportement et des altérations des capacités d'apprentissage ont été observées après exposition au Cd. De même, chez les enfants, une altération de leur capacité perspective a été observée après l'exposition au Cd **(BONITHON-KOPP C et al., 1985)**. En outre, une exposition chronique au Cd peut également entraîner le développement d'une polyneuropathie périphérique (PNP) **(VIAENE et al., 1999)**.

En outre, selon les résultats d'une étude de recherche, il a été observé que les personnes ayant une maladie du motoneurone (MND) et / ou maladie sporadique des motoneurons (SMND) possédait des taux sanguins élevés de Cd par rapport au témoin. **(PAMPHLETT et al., 2001)**.

#### **d. Risque de cancer induit par le cadmium**

Récemment, une revue a été compilée classant 100 produits chimiques, agents biologiques et physiques connus être cancérigène pour la santé humaine par le CIRC (**IARC, 2011**). **Waalkes** a mené une étude animale en concluant que l'exposition au Cd par inhalation entraîne des carcinomes tandis que l'ingestion ou l'injection de Cd entraîne développement du cancer de la prostate (**WAALKES, 2003**).

#### **e. Cancer du sein**

Des rapports suggèrent que le Cd a été associé à l'œstrogénicité (**STOICA, et KATZENELLENBOGEN, 2000**). Il a été rapporté que des changements dans l'expression génique peuvent survenir après une exposition au Cd quand il entre en compétition avec l'œstradiol pour se lier aux récepteurs des œstrogènes et donc l'activation des récepteurs de cette manière peut conduire à une altération de nombreux gènes essentiels. De même, la présence de Cd dans un système biologique peut influencer le mécanisme du corps pour maintenir l'équilibre androgènes-œstrogènes car l'exposition au Cd augmente les niveaux de testostérone dans le corps (**DAVIS, 1993**).

Ce niveau accru de testostérone est connu pour être associé à un risque élevé de développement de nombreux troubles et maladies, notamment le cancer du sein. Une analyse a révélé le risque de développement d'un cancer du sein lorsque les niveaux de testostérone ont doublé (**NAGATA, 2005**).

#### **f. Cancer de la prostate**

Une étude suggère qu'en raison d'une industrialisation accrue et d'un recyclage presque inexistant, le Cd est considéré comme un facteur causal majeur du cancer de la prostate (**WAALKES, 1997**). Les résultats de l'étude ont montré que le Cd est capable de provoquer transformations malignes de l'épithélium prostatique humain cellules (**GOERING, 1995**).

Une exposition continue au Cd pendant une période prolongée s'est avérée associée à des transformations malignes dans la prostate principalement en raison de la progression probable de l'accumulation de Cd dans la prostate humaine (**WAALKES, 1997**).

## 2. ARSENIC

### a. Occurrence et exposition

Une rencontre humaine avec l'arsenic (As) peut survenir à la suite de l'eau potable contaminée par des déchets industriels ou des déchets agrochimiques Fumées ou brouillards contaminés par une autre source de contamination de l'eau (**HUGHES et al., 2011**).

### b. Effets neurotoxicologiques induits par l'arsenic

Les effets neurotoxicologiques causés par l'As comprennent des troubles de la parole, des problèmes de langage psychomoteur avec perception et performance cognitive réduite (**ROSADO, 2007**). La Toxicité par l'As peut aussi entraîner une réduction de l'activité locomotrice qui perturbe le SNC (**REITER et al., 2010**). À Taïwan, les élèves du secondaire ont été comparés entre zones qui ont été touchées par l'As et celles non touchées. Les résultats de l'étude ont montré que chez les enfants d'As les performances neurocomportementales des zones touchées être faible par rapport aux zones non affectées par l'As (**CHEN et al., 2004**).

### c. Exposition à l'arsenic et cardiovasculaire maladie

Les résultats de certaines études ont révélé que la synthèse de ROS est augmenté par l'exposition à l'As (**CHEN, et al., 2009**).

### d. Arsenic et risque de cancer

L'arsenic a été reconnu comme cancérigène pour la santé humaine. Les chercheurs ont constaté qu'en tant qu'exposition par l'eau potable peut avoir comme conséquence divers types de cancers (**YOSHIDA et al., 2004**).

## 3. PLOMB

### a. Occurrence et exposition

Le pourcentage le plus élevé de Pb est absorbé dans les reins, puis le foie et d'autres tissus tels que le cerveau et le cœur dans le corps humain (**FLORA et al., 2006**). De plus une étude montre que le Pb consommé par les femmes enceintes est transféré au fœtus, c'est donc un cas particulièrement préoccupant (**POTULA et al., 2005**)

### **b. Effets neurotoxicologiques du plomb**

Il existe un certain nombre de mécanismes par lesquels le Pb qui est accumulé dans le corps provoque des dommages au système nerveux humain. Il existe deux types d'effet que Pb a sur le système nerveux. L'un d'eux est morphologique et autre pharmacologique (**VERITY et al., 1995**).

### **c. Plomb et le risque de cancer**

Des preuves ont été recueillies à partir d'essais sur des animaux et certaines d'études sur des humains pour classer le Pb inorganique comme cancérogène pour l'homme par le CIRC. Les cancers de la vessie, de l'estomac et du poumon sont connus pour être causés par Pb exposé à l'homme (**IARC, 2004**)

## **4. MERCURE**

Le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. Le mercure a longtemps été utilisé dans l'industrie du feutre et a constitué un élément entrant dans la fabrication des piles, des thermomètres, des amorces de cartouches foraines... Ces activités ont généré des maladies professionnelles aisément identifiables. L'intoxication par le mercure s'appelle l'hydrargie ou hydrargyrisme, caractérisée par des lésions des centres nerveux se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution, des troubles psychiques (**MIQUEL et REVOL, 2001**)

Une intoxication mortelle d'origine professionnelle a encore été rapportée en 1997. Elle concerne une chimiste américaine qui étudiait les interactions entre métaux lourds et processus biologiques. Au cours d'une manipulation, elle a laissé tomber quelques gouttes de diméthylmercure sur ses gants en latex. Le diméthylmercure a traversé le gant, atteint le flux sanguin à travers la peau. Trois mois plus tard, les premiers symptômes sont apparus (nausée, vomissements...) conduisant quelques semaines plus tard à la mort (**MIQUEL et REVOL, 2001**)

En dehors du milieu professionnel, le mercure est repéré comme un élément toxique, et plus particulièrement néphrotoxique, c'est-à-dire agissant sur les reins, et neurologique, c'est-à-dire agissant sur le système nerveux. Les symptômes sont des troubles mentaux plus ou moins graves, une salivation excessive (ptyalisme), des douleurs abdominales, des vomissements, de

l'urémie (accumulation d'urée liée à une insuffisance de la fonction rénale) (**MIQUEL et REVOL, 2001**)

Les troubles peuvent hélas être décuplés en cas d'intoxication grave comme ce fut le cas au Japon, il y a un demi-siècle (**MIQUEL et REVOL, 2001**)

Cette toxicité est renforcée par un phénomène de concentration qu'on appelle la bioaccumulation ou bioamplification. La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux lourds dans l'organisme. Le processus se déroule en deux temps : la bioaccumulation commence par l'individu (le mercure soluble est très peu éliminé et est assimilé par l'individu, animal, poisson...) et continue par une transmission entre individus, par « empilements » successifs (herbivore, piscivore,...). Les concentrations augmentent au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique. C'est ce qu'on appelle la bioamplification ou la biomagnification. Ce phénomène sera décrit plus précisément dans la suite du rapport (les aliments du milieu aquatique). (**MIQUEL et REVOL, 2001**)

La pollution par les métaux lourds déjà cités entraîne donc une insécurité alimentaire et une progression de certaines maladies, cependant, tout excès de ces métaux et les autres dans le corps entraîne des maladies à différents niveaux, comme cité dans le tableau 3.

Métal	Effets aigus	Effets chroniques
<b>Nichel</b>	Dermatoses, différentes allergies.	Cancérogènes, tératogènes et mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie.
<b>Cobalt</b>	Dépressions, anorexie, nausée, Vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques : maux de tête, dépression du système nerveux – périphérique et changement des réflexes.	la perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de la glande thyroïdienne.
<b>Cuivre</b>	Brûlure épigastrique, nausée, vomissement, diarrhée. une induction d'anémie hémolytique, allergie par contact avec la peau.	La maladie de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytique et des malformations neurologiques).
<b>Zinc</b>	Crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausée, fièvre, irritations, anémie.	Endommagement de pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, disfonctionnement lent du foie.
<b>Fer</b>	Vomissement, saignement gastrointestinal, pneumonie, convulsion, coma, jaunisse.	Des troubles du sang, perturbation de métabolisme du glucose, augmentation des maladies cardiaques. pneumoconioses.

<b>Chrome</b>	Nausée, diarrhée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne, dermatites et des problèmes de respiration.	Cancérogènes et mutagènes modifiant les bases d'ADN, des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritations septiques, congestion pulmonaire, perforer les tympanes et la néphrite.
---------------	---	--

**Tableau 3 : effets des métaux sur la santé humaine (KRIBI, 2005).**

## **II. Impact des métaux lourds sur l'environnement**

Depuis plus de trente ans, la question sur l'environnement revient de plus en plus. Une vaste mobilisation des acteurs de l'environnement pour ce que l'on ne nommait pas encore la sauvegarde de la biodiversité. Un environnement qui englobe aussi bien, ciel, terre et mer.

C'est en effet au début des années 1960 que le thème environnemental commence à prendre place sur la scène publique. Le naufrage du Torrey Canyon (18 mars 1967) inaugure l'ère des grandes catastrophes environnementales en affichant pour la première fois l'image symbolique d'un oiseau de mer englué dans le pétrole. Quelques années plus tard, précisément en 1972, et à la demande du Club de Rome qu'un rapport rédigé par une équipe du Massachusetts Institute of Technology, « The limits to growth » a été publié, ce qui a déclenché dans la presse internationale un vaste débat entre partisans et adversaires d'une modération de la croissance économique destinée à économiser les ressources et à épargner l'environnement (BOY, 2009).

De nos jours, beaucoup de contaminants sont étudiés. En Algérie, la question sur les métaux lourds reste tout de même nouvelle et peu d'études se sont intéressées à ce sujet, surtout en ce qui concerne les denrées alimentaires. Même s'ils peuvent avoir de nombreuses conséquences négatives sur l'environnement et sur la santé publique, s'ils sont mal utilisés.

### **II.1. Métaux lourds et flore**

Les sols milieux naturellement équilibrés, sains et idéale pour la vie ; pourraient devenir défavorable à toute culture. Le cas présent, qui est les métaux lourds est un exemple concret. Puisqu'un métal lourd non absorbé par les sols, peut se retrouver dans des nappes phréatiques, dans des cours d'eau, et alors, il peut contaminer de nombreuses plantes. Lorsque la

contamination d'une plante est trop grande, elle nuit non seulement aux propriétés alimentaires, mais aussi à la production de la plante. Puis, ces contaminations mènent finalement à l'intoxication de l'environnement, et par conséquent à l'intoxication des animaux et humains. **(FAUVETTE, 2000)**

## II.2. Métaux lourds et eau

Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production **(MATE, 2000)**.

Une conséquence d'une industrie qui a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : Le transport de matières premières, l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et les possibilités de rejets des effluents industriels. Et ce, même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés « rejets naturels ». En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets. Les éléments traces, présents sous une forme particulière dans les sols apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. **(MIQUEL et REVOL, 2001)**

Une eau particulièrement importante pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car elle va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation. Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de *bioaccumulation* et de *bio-magnification* : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme...)

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau et dont l'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. **(MIQUEL et REVOL, 2001)**

### III. Métaux lourds et faune

Avec un seuil maximum dépassé en métaux lourds, il peut y avoir de graves conséquences.

Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments traces métalliques par la coexistence des phénomènes de bioaccumulation et de bioamplification (**OURO-SAMA et al., 2014**). En effet, ces éléments traces se concentrent dans l'eau et les microorganismes aquatiques entraînant ainsi leur bioaccumulation dans les ressources aquatiques. Ces organismes vivants peuvent accumuler les polluants (dont les éléments traces) à des concentrations supérieures à celles de leur biotope (**OGINDO, 2001 ; TABINDA et al., 2010**).

Nous citons ici, l'exemple de la catastrophe de Minamata qui est ; un problème environnementale et sanitaire illustrant la dangerosité des concentrations excessives d'éléments traces métalliques dans les écosystèmes. Cela est passé au Japon, entre les années 1930 et 1960, où une usine de plastique a rejeté d'importantes quantités de produits contenant du mercure dans la baie de Minamata. Les habitants de la région, se nourrissant de poissons locaux, ont alors souffert de la maladie dite de Minamata dont les effets se manifestent par des difformités physiques et des maladies mentales. Plus d'un millier de personnes en sont mortes et aujourd'hui encore, plus de 3000 personnes en souffrent. (**CHRISTOPHE, 2020**)

## Chapitre IV. \_

### Etude de l'espèce

*Sardina pilchardus* (WALBUM, 1792) communément appelée sardine commune, est une espèce de la famille des clupéidés un des groupes de poissons pélagique les plus abondants dans le monde.

Leur pêche est très importante d'un point de vue économique et nutritionnel. Son nom provient des côtes de Sardaigne, où elle était très abondante.

La sardine est un poisson emblématique de la méditerranée. Même si elle est aussi présente dans l'Atlantique Nord-Est, de l'Islande au Sénégal.

#### 1. ETUDE DE L'ESPECE

##### I.1. Position systématique de *Sardina pilchardus* (WALBUM, 1792)

###### I.1.1. Présentation des clupéidés

Poissons grégaires argentés, à nageoires molles sans rayons épineux, portant une courte nageoire dorsale, et dont les nageoires ventrales sont situées sous cette dernière, ils n'ont pas de nageoire adipeuse, et leurs écailles sont grandes. Mais ils détectent les sons et les variations de pression dans l'eau grâce à une liaison directe entre la vessie natatoire et l'oreille interne.

Les clupéidés sont répandus des tropiques aux zones tempérées de toutes les mers, quelque 20 millions de tonnes de clupéidés, soit environ le quart des pêches mondiales, sont pêchées annuellement (MUUS *et al.*, 1998).

Les clupéidés constituent la base nourricière de nombreux écosystèmes (BKUN 1996, CURY *et al.*, 2000). Parmi les clupéidés qui fréquentent le plus les côtes algériennes, on peut citer la sardine *Sardina pilchardus*, l'allache (sardinelle) *Sardinella aurita*, la fausse allache *Sardinella moderensis* (DJABALI *et al.*, 1993).

Notre travail a porté sur une espèce de poisson très consommé en Algérie *Sardina pilchardus* appelée communément la sardine.

### I.1.2. Présentation de la sardine (figure 18)

La sardine *Sardina pilchardus* (WALBUM, 1792) appartient à un groupe taxonomique complexe qui regroupe le poisson pélagique marin et dulçaquicole comme les harengs, les sprats, les aloses.... Le genre *Sardina* ne comprend qu'une espèce, *Sardina pilchardus* (WALBUM, 1792) (LAVOUE et al., 2007).

### I.1.3. Position systématique

Embranchement : Vertébrés

Sous-embranchement : Gnatostomes

Super-classe : Poisson

Classe : Ostéichtyens

Sous-classe : Actinoptérygiens

Super-Ordre : Téléostéens

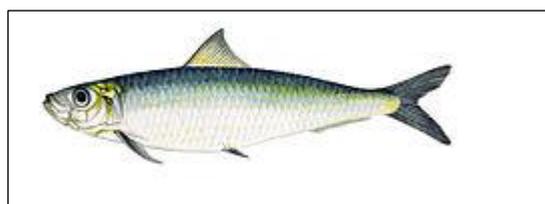
Ordre : Clupéiformes

Sous-Ordre : Clupéoidés

Famille : Clupéidés

Genre : *Sardina*

Espèce : *Sardina pilchardus* (WALBUM, 1792)



**Figure 18 : sardine (*Sardina pilchardus*)**  
(WALBUM, 1792)

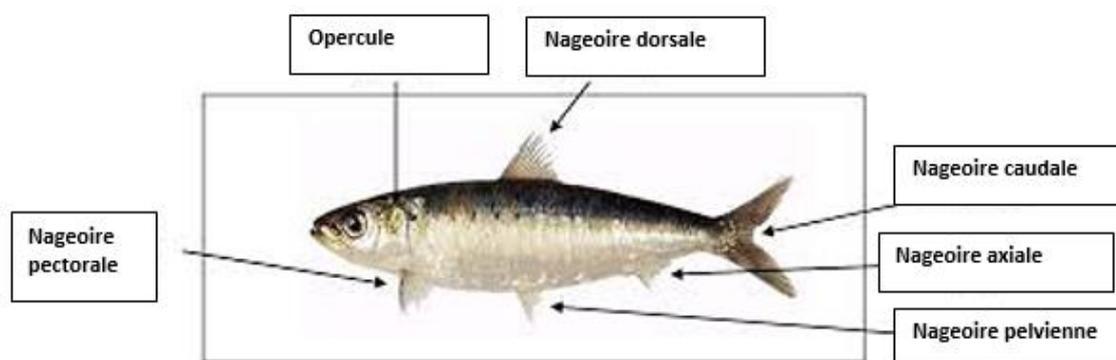
Les noms vernaculaires (selon l'FAO : Organisation pour l'alimentation et l'agriculture) pour les Anglais c'est *European pilchard* par ; en français c'est la Sardine commune ; en Espagne c'est connu sous le nom de *Sardina*. En revanche chez nous en Algérie il existe plusieurs dénominations selon la région telle que la sardine, sardin, sadin ou bien açili (en langue commune arabe).

### I.2. Description de l'espèce

La sardine est à coloration sur la partie dorsale vert ou olive, flancs dorés devenant blanc argenté sur le ventre, une série de taches sombres sur le haut des flancs, avec parfois une deuxième rangée au-dessus (GRIMES et al., 2004).

La sardine caractérisée par leurs grosses écailles s'avancant jusqu'à la nageoire caudale, où elles forment deux ailettes latérales, la nageoire dorsale prend naissance dans une sorte de sillon formé par les écailles qui recouvrent presque entièrement son extrémité postérieure (fig. 2). Un autre caractère typique des sardines est l'allongement des deux rayons de la nageoire anale et la présence de paupière adipeuses à l'avant et à l'arrière de l'œil (**PIVNICKA et CEMY, 1996**).

Elle possède environ 80 écailles le long des flancs ; (**MUUS et al., 1998**). Sa taille maximale est en général de 25 cm, mais plus commune de 15 à 20 cm. C'est un poisson pélagique jusqu'à 180 m de profondeur, profondeur préférentielle de jour de 25-55 m et 15-35 m la nuit (**GRIMES et al., 2004**).



**Figure 19 : *Sardina pilchardus* selon (WALBUM, 1792)**

### **I.3. Distribution géographique de l'espèce**

La sardine, *Sardina pilchardus* (**WALBUM, 1792**) possède une aire de répartition assez large, elle est rencontrée en Atlantique Nord, en Méditerranée et en Mer Noire, sa répartition s'étend sur les côtes Atlantiques depuis le Dogger-Bank en mer du Nord jusqu'à la côte saharienne en Mauritanie (**FOREST, 2001**). Très commune dans la méditerranée, ce qui fait que cette dernière est capturée toute l'année vu son abondance, bien qu'elle soit plus abondante dans le bassin occidental que dans le bassin oriental (**BAUCHOT, 1980**).

Elle se distribue dans le Centre, l'Ouest et l'Est Algérien (**DJABALLI et al., 1993**).

#### I.4. Régime alimentaire

La sardine est carnivore ; elle se nourrit principalement de crustacés planctoniques ainsi que des organismes plus gros.

La sardine se nourrit exclusivement de plancton, en particulier de zooplancton (œufs de poisson et larves) et en particulier de crustacés copépodes du genre *Calanus*. Les larves et juvéniles consomment plutôt principalement du phytoplancton.

Le poisson se nourrit pendant la journée, surtout le soir, mais pas la nuit. Ce n'est pas un filtreur comme les autres Clupéidés mais il chasse des proies individuelles. (site web 9)

#### I.5. Croissance l'espèce

La sardine a une croissance rapide, notamment dans sa phase juvénile, mais qui connaît des différences en fonction de la période, la zone de ponte et du sexe (FOREST, 2001). L'intensité de la croissance peut être rapide au printemps et ralentie ou même interrompue au cours de l'hiver (LEE, 1961). Leur longévité est faible, probablement inférieure à 10 ans (CLAUDE ET JACQUES, 2005).

#### I.6. Reproduction de l'espèce

La Ponte de la sardine est fortement corrélée aux facteurs environnementaux, comme la température et l'hydrodynamisme (OLIVAR et al., 2001), la température semble être un facteur essentiel dans le déclenchement de la Ponte soit par une stimulation des mécanismes physiologiques soit par un enrichissement trophique du milieu (AMENZOUÏ et al., 2005). La femelle pond de 50 000 à 60 000 œufs pélagiques, mesurant environ 1.5 mm, dans la mer ou près des côtes, elle pond, de juin à août, tout au sud de la mer du Nord, en avril dans la Manche, de février à avril au Portugal, et de septembre à mai dans la Méditerranée. Les œufs éclosent au bout de 2 à 4 jours, les larves mesurant 4 mm de longueur (MUUS et al., 1998).

La phase larvaire dure 60 jours (RAMIREZ et al., 2001), les larves vivent entre 10 et 40 m de profondeur et se dispersent plus largement la nuit (OLIVAR et al., 2001).

## Chapitre V. \_

# Matériel et méthodes

### ∇ Objectif

L'objectif de notre travail est d'estimer le degré de contamination physico-chimique par les métaux lourds ; aussi connu comme éléments traces métalliques ; au niveau de la chair et des viscères de la sardine, dans le but de mieux comprendre les différentes voies de pénétration et les phénomènes de bioconcentration des métaux chez les organismes marins dans le littoral Algérien, et ainsi définir la qualité du produit, sa salubrité et les risques sanitaires liés à leur consommation.

En raison de sa valeur nutritionnelle et sa consommation considérable par de nombreuses populations notamment l'Algérie, notre choix s'est porté sur la *Sardina Pilchardus* (WALBUM, 1792) communément appelée la sardine.

Notre travail a été réalisé en deux temps :

#### En premier temps

1. La 1<sup>ère</sup> étape : la récolte des échantillons.
2. La 2<sup>ème</sup> étape : la dissection des espèces récoltées.
3. La 3<sup>ème</sup> étape : la lyophilisation.
4. La 4<sup>ème</sup> étape : le dosage des métaux lourds.

#### En deuxième temps

1. Analyse et interprétation des résultats obtenus.

## I. MATERIELS ET METHODES

### I.1. Duré de l'étude

Notre étude expérimentale a été réalisée durant la période allant du mois d'Octobre 2020 jusqu'au mois de Décembre 2020 dans plusieurs structures selon l'évolution des étapes de réalisation.

### I.2. Lieu de l'échantillonnage

Les échantillons de l'espèce étudiée proviennent de la région du secteur central qui s'étend de Cherchell à l'Ouest jusqu'à la région d'Alger centre à l'Est. Elle comprend :

- Le port d'Alger et celui de la madrague (El Djamila), dans la wilaya d'Alger (baie d'Alger).
- Le port de Cherchell et celui de Bouharoun, dans la wilaya de Tipaza (baie de Bousmail).

#### I.2.1 Baie de Bousmail

Cette baie se situe à l'Ouest d'Alger. Elle est délimitée à l'Est par Cap Acrata et à l'Ouest par Cap El Amouche. Elle comprend deux petites baies : La baie d'El Djamila à l'Est et la baie de Chenoua à l'Ouest. Cette zone est alimentée par deux principaux oueds à débit irrégulier : l'Oued Mazafran et l'Oued Nador. (BOUFERSAOU, 2012)

##### I.2.1.1 Port de Bouharoun

Le secteur de la pêche de la wilaya de Tipaza occupe une façade de 115 Km, et une surface 2200 Km<sup>2</sup> La zone de pêche se caractérise dans la côte Est par l'existence d'un grand plateau continental entre le Mont Chenoua et Ras Akrata qui s'étale sur une superficie de 1000 Km (figure 20). Il est considéré comme le deuxième plus important port de pêche en Algérie (BACHOUCHE *et al*, 2007), avec près de 10 000 tonnes de poisson par an (site web 3, 2020).



**Figure20 : port de Bouharoun (Google Earth, 2020)**

### **I.2.1.3. Position géographique**

Le port de Bou Haroun est situé à 45 Km à l'Ouest d'Alger au centre de la baie de Bou Ismail. Orienté Nord-est ce port ne possède aucun abri naturel. (BERKANI, 2011).

## **I.2.2. Baie d'Alger**

La baie d'Alger s'étend sur une douzaine de km de Rais Hamidou (la Pointe Pescade) à l'Ouest, à Bordj El Bahri (Cap Matifou) à l'Est.

Au niveau de cette baie le fond est en pente douce uniforme, de l'isobathe 0 m à celui des 100 m, la distance séparant ces deux isobathes est d'environ 11, 112 km. Cette baie semi-circulaire est particulièrement exposée aux rejets urbains et industriels drainés par les eaux de l'Oued El Harrach au centre et l'Oued El Hamiz à l'Est (KHATIB., 2017).

### **I.2.2.1. Port d'Alger (Alger centre)**

Le port d'Alger constitue une porte incontournable, il assure des liaisons à l'international très diverses avec les différents pays notamment du Maghreb et l'Europe. Il est relié de manière régulière aux autres ports tant pour le trafic marchandises que passagers.

### I.2.2.2. Position géographique

Le port d'Alger bénéficie d'une position stratégique, grâce à sa localisation géographique pratiquement insulaire qui est entourée d'une région montagneuse. Le port est situé dans la partie ouest de la baie d'Alger, ouvert sur la méditerranée sur une longueur de 15Km. Il se situe au centre de la partie occidentale de la mer Méditerranée en face des Baléares, cela lui permet de jouir d'une ouverture sur l'Europe et le reste de l'Afrique du Nord mais également sur le monde étant donné de sa proximité avec le détroit de Gibraltar.

Le port, s'étend sur une surface globale de 126 hectares, A l'ouest, les collines du Bouzareah offrent une certaine protection contre les vents dangereux d'hiver provenant de l'ouest et du nord-ouest. Le port actuel est protégé par un grand brise-lame s'étendant parallèlement à la côte (jetées de l'Agha, du vieux port et de Mustapha) et par deux jetées secondaires, (la jetée kheir Eddine vers le nord, et la jetée Est) (figure 21). Ces ouvrages de protection renferment trois bassins ; le bassin du vieux port, le bassin de l'Agha et bassin de Mustapha, représentant une superficie du plan d'eau de l'ordre de 200 hectares. (KACI, 2017).

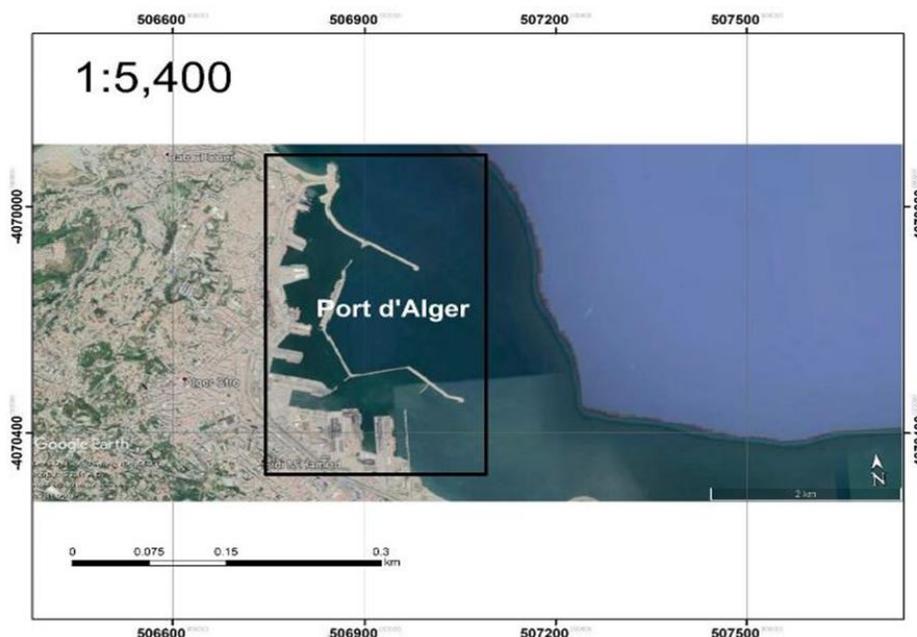


Figure 21 : le port d'Alger (Google Earth, 2020)

### I.2.3. Port de la Madrague (El Djamila)

El Djamila (anciennement La Madrague), est une station balnéaire située à l'ouest de la commune algérienne d'Aïn Benian (anciennement Guyoville) dans la wilaya d'Alger.

C'est un port de pêche et de plaisance, localise sur le Cap Est de la baie d'El Djamila, ce port à été récemment aménagé et a fait l'objet d'un élargissement de ses capacités d'accueil (figure 21).

**(RABEHI et RAHAL., 2011).**



**Figure 22 : port de la Madrague (Google Earth, 2020)**

#### I.2.3.1. Position géographique

La baie d'El Djamila se situe à une trentaine de kilomètres à l'ouest d'Alger, elle représente le quart oriental de la baie de Bou Ismail. C'est une baie relativement fermée, limitée à l'Ouest par la presqu'île de Sidi Fredj et à l'Est par Ras Acrata **(BACHARI HOUMA, 2009)**.

Le port d'El Djamila (la Madrague) est implanté à 18Km à l'Ouest d'Alger, dans le côté Est de la baie d'El Djamila (figure 23), avec une orientation NNE SSW (Nord, Nord-Ouest ; Sud, Sud-Ouest), elle appartient administrativement à la commune d'Ain Benian dans la wilaya d'Alger **(RABEHI et RAHAL, 2011)**.

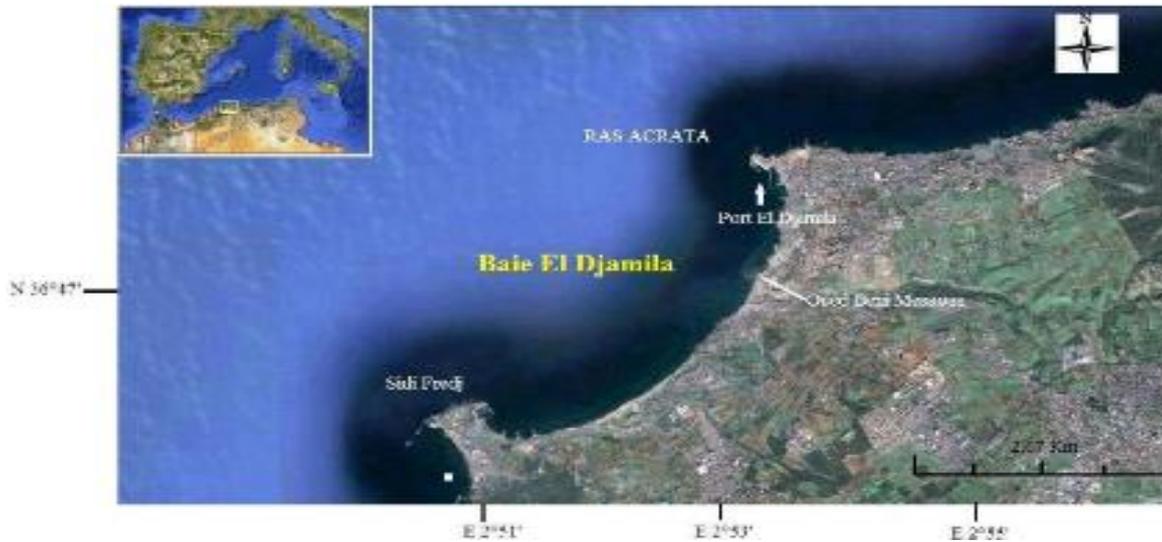


Figure 23 : situation géographique du port d'el Djamilia (Google Earth, 2011)

#### I.2.4. Port de Cherchell d'étude

##### I.2.4.1. Situation géographique

Le port de Cherchell est un port de pêche algérien situé au centre du pays et à l'Ouest de la wilaya de Tipaza (figure 24), exactement dans la ville de Cherchell, surplombant la mer Méditerranéenne.

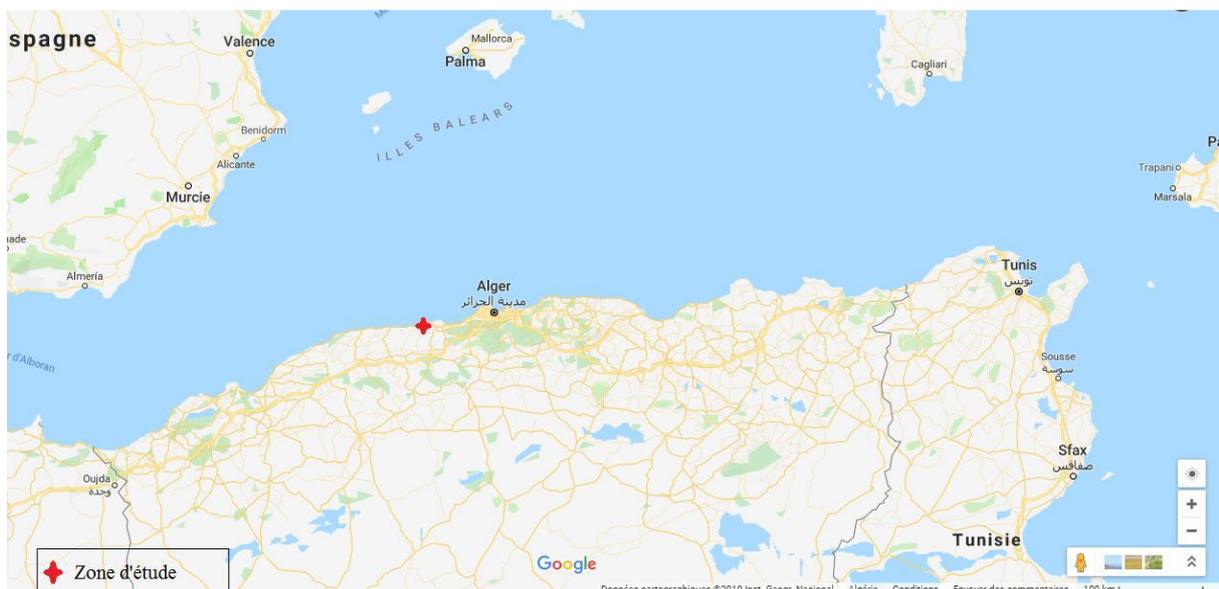


Figure 24 : le port de Cherchell (LEMANI et YAHIAOUI, 2019)

### I.3. Matériel de laboratoire

En premier temps au niveau de l'Ecole Nationale Supérieure Vétérinaire, puis la station marine et laboratoire de recherche de l'Ecole Nationale Supérieure de la Mer et Aménagement du territoire de Sidi Fredj. Puis au niveau de l'université des sciences et technologies de Houari Boumediene (USTHB) de Bab Ezzouar ; pour finir au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC).

Le matériel utilisé lors de notre expérience au laboratoire l'Ecole Nationale Supérieure Vétérinaire est composé de :

- Trousse de dissection
- Une balance
- Glacière
- Flacons stériles
- Sac de congélation

Le matériel utilisé au laboratoire de la station marine et laboratoire de recherche de l'ESSMAL :

- Congélateur (-24°C)
- Lyophilisateur de type CHRIST-Beta 1-8 (photo 2).
- Broyeur automatique en acier inoxydable et mortier en porcelaine
- Agitateur électrique



**Photo 1 : Lyophilisateur type CHRIST-Beta 1-8 (Photo personnelle)**

Le matériel utilisé au niveau du CRAPC :

- Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA)

### I.3.2. Echantillonnage

Au cours de notre étude, les échantillons ont été procurés à partir des quatre ports étudiés dans les wilayas d'Alger et Tipaza. Dix individus ont été prélevés au niveau de chaque station. Ces échantillons ont été identifiés et conservés au congélateur jusqu'au moment de la dissection.

#### I.3.2.1. Nature des échantillons

L'espèce étudiée appartient à la famille des clupéidés, il s'agit de la *Sardina Pilchardus* ; un poisson pélagique très consommé par les populations du bassin méditerranéen, particulièrement en Algérie en raison de sa grande disponibilité et sa qualité nutritionnelle très remarquable.

#### I.3.2.2. Sites de prélèvement (ou description de la région d'étude)

Nos prélèvements ont été effectués au niveau de la baie d'Alger (pêcherie d'Alger, pêcherie de la Madrague) et la baie de Bousmail (port de Cherchell, port de Bouharoun) (tableau 4) et ce, entre le mois d'Octobre 2020 et Décembre de la même année. Les prélèvements sont représentés dans le tableau ci-dessous :

ports	Nombre d'échantillons
La Madrague	10
Alger Centre	10
Cherchell	10
Bousmail	10

**Tableau 4** : La répartition des échantillons par site de prélèvement.

#### I.3.2.3. Transport des échantillons

Nos échantillons sont une récolte fraîche du jour même, ils ont été transportés dans une glacière à partir des sites de prélèvement jusqu'au milieu de conservation frigorifié et placés dans des sachets en plastique tout en évitant toute contamination métallique jusqu'à leur traitement au laboratoire.

#### I.3.2.4. Traitements des échantillons

##### 1- Etape de mensurations

Nous avons sélectionné dix individus de taille homogène (photo 2) et ce, pour exclure l'effet de l'âge.



**Photo 2 :** Echantillon de la sardine après la sélection (Photo personnelle)

Nous avons procédé à la mensuration de la longueur totale du poisson (photo 3) grâce à partir de l'extrémité crâniale (pointe de la tête) jusqu'à l'extrémité caudale (nageoire caudale). La longueur moyenne de la sardine est de 14 cm



**Photo 3 :** Mesure de la longueur de la sardine (Photo personnelle)

Les poissons sont ensuite pesés à l'aide d'une balance (photo 4). Le poids moyen total est de : 213.67g



**Photo 4 :** Pesée des échantillons (Photo personnelle)

## 2- Etape de dissection

La dissection des échantillons se fait à l'œil nu par l'ouverture abdominale de chaque individu (photo 5) à l'aide d'un bistouri en allant de l'anus jusqu'aux nageoires pelviennes, et ce, pour récupérer le filet de chair et la masse viscérale.



**Photo 5 :** Dissection de la sardine et mise en évidence des viscères (Photo personnelle)

Après l'ouverture de la paroi abdominale les viscères sont prélevés et le filet de chair est coupé en petit morceaux, pour la lyophilisation (photo 6).



**Photo 6 :** Filet de chair et masse viscérale après dissection (Photo personnelle)

Ces derniers sont pesés séparément après la dissection par la même balance (photo 7).



**Photo 7 :** Pesée de la chair et de masse viscérale (Photo personnelle)

Ces prélèvements sont conservés dans des flacons stériles identifiés à  $-24^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la lyophilisation. La congélation permet de conserver les propriétés chimiques des échantillons et d'éviter une contamination avec le milieu ambiant et les pertes d'éléments volatiles tels que le Mercure. (CHARLOU ET JOANNY, 1983)

### 3- Etape de lyophilisation

La lyophilisation est effectuée au niveau du laboratoire de l'ENSSMAL (école national supérieure des sciences de la mer et l'aménagement du littoral) à Sidi Fredj. Pour cela les échantillons congelés auparavant sont acheminés dans une glacière où ils seront congelés à nouveau avant d'effectuer la lyophilisation. Cette étape consiste à sécher les échantillons sous vide et à froid à l'aide d'un appareil

lyophilisateur type CHRIST-Beta 1-8 pendant 48h à une pression de  $10^{-1}$  mbar et à une température de  $-57^{\circ}\text{C}$ .

Le principe de cette technique consiste en une sublimation par passage des molécules d'eau de l'état solide à l'état gazeux sans passer par la phase liquide. Ce moyen de déshydratation est préférable à celui de l'évaporation à l'étuve car dans ce dernier l'élévation de la température peut être une source de perte des métaux les plus volatiles en particulier le Mercure. (CHARLOU ET JOANNY, 1983). Après lyophilisation les échantillons seront broyés par un broyeur jusqu'à obtention d'une poudre fine.

#### 4- Etape de l'analyse par SAA :

Cette technique a été effectuée au niveau du CRAPC (Centre de recherche et analyses physico-chimique) de Tipaza.

Le principe de la SAA est basé sur la loi de Beer-Lambert. Il stipule que sous l'effet d'une radiation de longueur d'onde donnée et d'intensité  $I_0$ , les atomes d'une solution passent de l'état fondamental d'énergie  $E_0$  (état ionique) à un état vibrationnel d'énergie  $E_1$  plus élevé (état atomique) et instable en absorbant un rayonnement lumineux (absorption).

Cette absorption proportionnelle à la concentration de soluté entraîne une diminution d' $I_0$  qui devient  $I$ . Cette différence ( $I_0-I$ ) correspond à l'absorbance ou la densité optique.

La proportionnalité entre l'absorbance et la concentration est régit par la loi de Beer-Lambert :

$$I=I_0.e^{-k.C.l^*} \text{ d'où } D.O = \text{Ln}(I_0/I) =K.C.l^*$$

DO : densité optique.

$I_0$  : Intensité lumineuse incidente ou faisceau transmis.

$I$  : Intensité lumineuse émergente ou faisceau émis.

$l^*$  : Trajet optique.

$K$  : Constante d'absorption spécifique à l'élément à doser.

$C$  : Concentration de la solution à analyser.

## Chapitre VI. \_

### Résultats et discussion

Nous développerons dans un premier temps nos résultats expérimentaux concernant les résultats de l'analyse de cinq métaux lourds (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn) dans la masse viscérale et musculaire par Spectroscopie d'absorption atomique à flamme. Et en second temps nous procéderons à une étude comparative entre les quatre ports étudiés à l'aide des valeurs obtenues après l'analyse. Les ports choisis appartiennent aux wilayas d'Alger et Tipaza ; il s'agit des ports d'Alger centre, La Madrague, Bouharoune et Cherchell ; ainsi nous allons évaluer la qualité métallique du poisson « *Sardina Pilchardus* » pêché dans ces régions.

Et au fur et à mesure, nous nous intéresserons à l'interprétation de ces résultats.

### PREMIERE PARTIE : RESULTATS

Nos résultats en termes de valeurs sont comparés à des standards nationaux par rapport aux contaminants chimiques et toxicologiques, selon l'*Arrêté interministériel du 30 Moharram 1432 correspondant au 5 janvier 2011 fixant les seuils limites de présence de contaminants chimiques, microbiologiques et toxicologiques dans les produits de la pêche et de l'aquaculture*. Aussi, la *régulation 1881/2006 (MF) applicable à partir du 1<sup>er</sup> Mars 2007* et les recommandations de l'institut Américain de médecine.

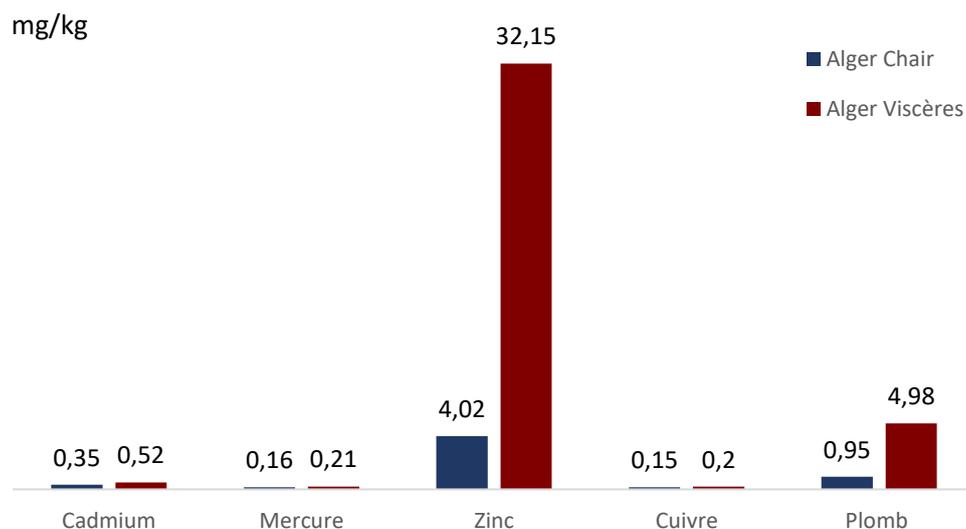
Ci-dessous (**Tableau 5**) le récapitulatif des valeurs que nous avons pris en considération pour les seuils d'acceptation des teneurs enregistrées au cours de notre étude.

	Plomb	Mercure	Cadmium	Zinc	Cuivre
Norme	0,3 mg/kg	0,5 – 1 mg/kg	0,1 – 0,3 mg/kg	100 mg/kg	/

**Tableau 5:** normes admises par la réglementation algérienne

## II. 1. Les teneurs métalliques de la sardine au niveau du Port D'Alger

Les résultats des teneurs métalliques de la chair et viscères de poissons (*Sardina Pilchardus*) commercialisés au niveau du port d'Alger ; sont illustrés dans la **Figure 25**.



**Figure 25 :** Teneurs moyennes en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en mg/Kg au niveau du muscle et des viscères de *Sardina Pilchardus* prélevée au niveau du port d'Alger.

### II.1.1. Les teneurs métalliques de la chair

Les résultats observés dans la figure 25 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la chair des échantillons de sardine de taille et poids homogène prélevés au niveau du port d'Alger. Nous remarquons que les teneurs en Cadmium (0,35 mg/Kg), Mercure (0,16 mg/Kg) et en Cuivre (0,15 mg/Kg) sont moins importantes par rapport à celles du Plomb (0,95 mg/Kg) et du Zinc (4,02 mg/Kg). Les valeurs du Mercure, du Cuivre et du Cadmium sont inférieures par rapport aux standards normatifs et réglementaires en termes de métaux lourds.

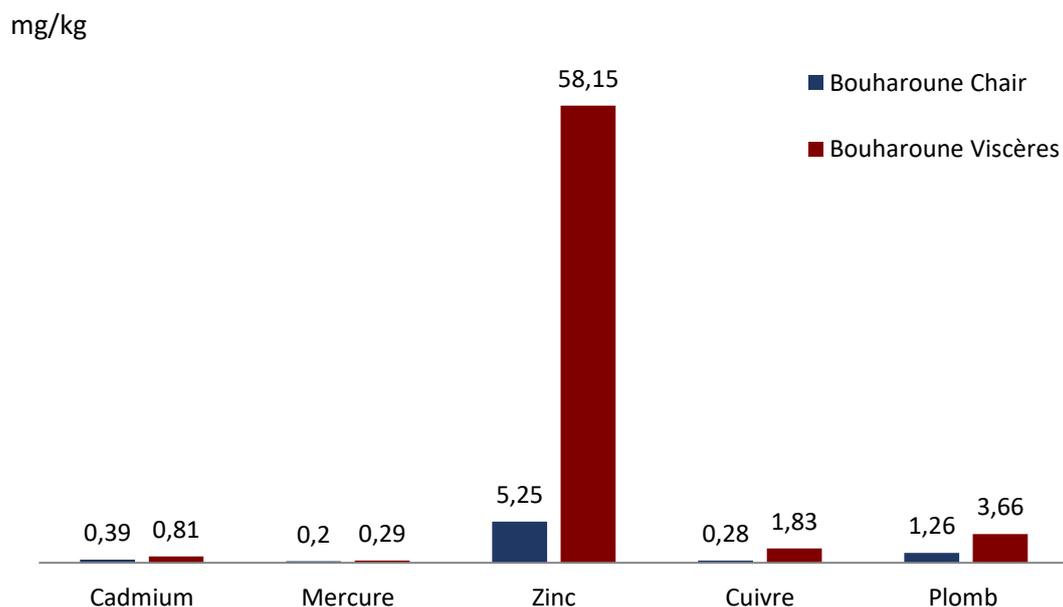
Nous distinguons par ailleurs une teneur en Zinc plus élevée avec une valeur de 4,02 mg/kg par rapport aux autres traces de métaux lourds, mais qui reste inférieure à la réglementation. Par contre, nous avons enregistré une teneur en Plomb de 0,95 mg/kg qui est un peu supérieure à la norme.

### II.1.2. Les teneurs métalliques des viscères

Les résultats observés sur la figure 25 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans les viscères des échantillons de sardine de taille et poids homogènes prélevés au niveau du port d'Alger. Nous remarquons que les teneurs en Mercure (0,21 mg/Kg), Cuivre (0,2 mg/Kg) et Zinc (32,15 mg/Kg) sont aux normes par rapport aux teneurs du Plomb (4,98 mg/Kg), Cadmium (0,52 mg/kg). Et ce, malgré le résultat révélé élevé du Zinc dans les viscères.

## II. 2. Les teneurs métalliques de la sardine au niveau du Port De Bouharoune

Les résultats des teneurs métalliques de la chair et viscères de poissons (*Sardina Pilchardus*) commercialisés au niveau du port de Bouharoune ; sont illustrés dans la **Figure 26**.



**Figure 26** : Teneurs moyennes en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en mg/Kg au niveau du muscle et des viscères de *Sardina Pilchardus* prélevée au niveau du port de Bouharoun (Tipaza).

### II.2.1. Les teneurs métalliques de la chair

Les résultats observés sur la figure 26 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la chair des dix individus de la sardine dont la même taille et le même poids prélevés au niveau du port de Bouharoune. Nous remarquons une faible teneur en Mercure, Cuivre, Cadmium, et Zinc avec des valeurs de (0,2 mg/Kg, 0,39 mg/kg, 0,28 mg/Kg, et 5,25 mg/kg). D'autre part le Plomb présente une valeur élevée de 1,26 mg/Kg comparée à la réglementation.

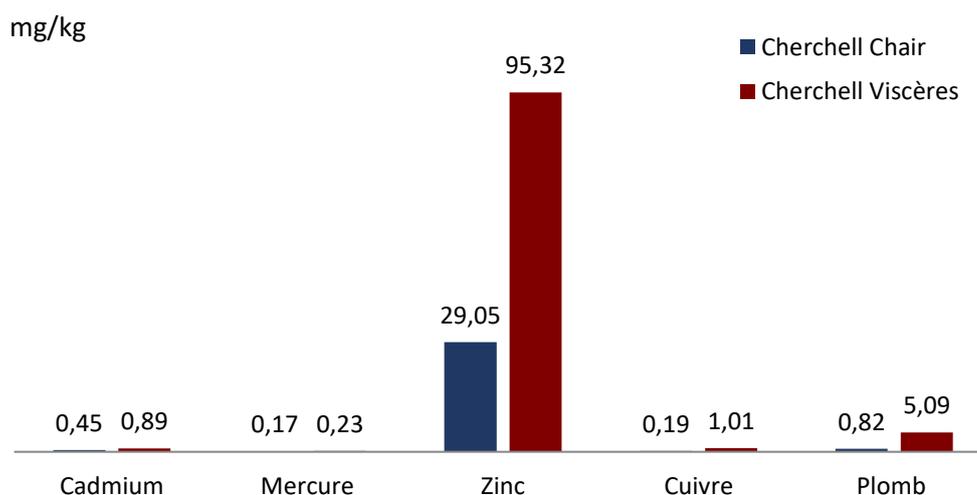
### II.2.2. Les teneurs métalliques des viscères

Les résultats représentés sur la figure 26 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans les viscères des individus de la sardine de taille et poids homogènes prélevés au niveau du port de Bouharoune. Ces résultats montrent de faibles teneurs en Mercure, Cuivre et Zinc dans les viscères de ces individus (0,29 mg/Kg et 1,83 mg/Kg et 58,15 mg/Kg par rapport à la réglementation.

La teneur en Cadmium est de 0,81 mg/Kg qui reste un peu supérieure aux normes. Pareil pour le Plomb qui a une teneur très élevée de 3,66 mg/Kg, qui dépasse de loin le seuil recommandé par la réglementation Algérienne.

### II. 3. Les teneurs métalliques de la sardine au niveau du Port De Cherchell

Les résultats des teneurs métalliques de la chair et viscères de poissons (*Sardina Pilchardus*) commercialisés au niveau du port de Cherchell ; sont illustrés dans la **Figure 27**.



**Figure 27** : Teneurs moyennes en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en mg/Kg au niveau du muscle et des viscères de *Sardina Pilchardus* prélevée au niveau du port de Cherchell.

### II.3.1. Les teneurs métalliques de la chair

Les résultats observés sur la figure 27 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la chair des individus de sardine de taille et poids homogènes, prélevés au niveau du port de Cherchell. Nous distinguons de faibles teneurs particulièrement en Mercure avec une valeur de 0,17 mg/Kg, ainsi qu'en Cuivre, Cadmium et le Zinc représentés successivement dans la figure 27 par les valeurs (0,19 mg/Kg, 0,45 mg/Kg et 29,05 mg/Kg), par ailleurs le Plomb présente une teneur de 0,82 mg/Kg qui est supérieure à la norme.

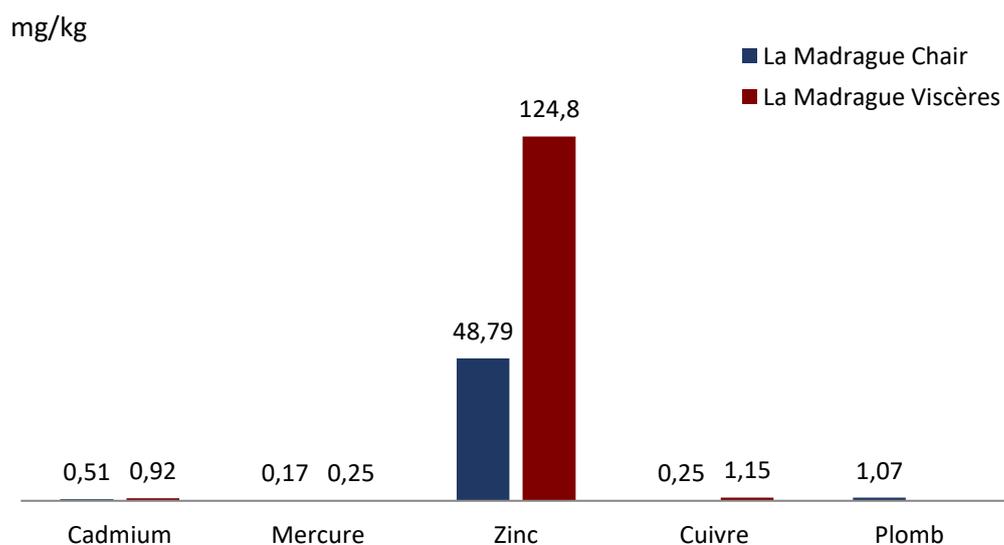
### II.3.2. Les teneurs métalliques des viscères

Les résultats représentés sur la figure 27 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la masse viscérale des individus de sardine de la même taille et le même poids, prélevés au niveau du port de Cherchell. Nous distinguons de faibles teneurs en Mercure avec une valeur de 0,23 mg/Kg, en Zinc (95,32 mg/Kg) et Cuivre (1,01 mg/Kg) par rapport aux normes et recommandations nationales et internationales.

Le Cadmium et le Plomb sont présentés successivement par des teneurs élevées par rapport aux normes (1,01 mg/Kg et 5,09 mg/Kg respectivement).

## II. 4. Les teneurs métalliques de la sardine au niveau du Port De La madrague

Les résultats des teneurs métalliques de la chair et viscères de poissons (*Sardina Pilchardus*) commercialisés au niveau du port de la Madrague ; sont illustrés dans la **Figure 28**.



**Figure 28** : Teneurs moyennes en métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Pb, Cd) en mg/Kg au niveau du muscle et des viscères de *Sardina Pilchardus* prélevée au niveau du port de la Madrague.

#### II.4.1. Les teneurs métalliques de la chair

Les résultats observés sur la figure 28 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la chair de la sardine de taille et poids homogènes, prélevés au niveau du port de la Madrague. Nous distinguons de faibles teneurs en Mercure avec une valeur de 0,17 mg/Kg, ainsi que le Cuivre (0,25 mg/Kg), et Zinc qui représente une teneur de 48,79 mg/Kg.

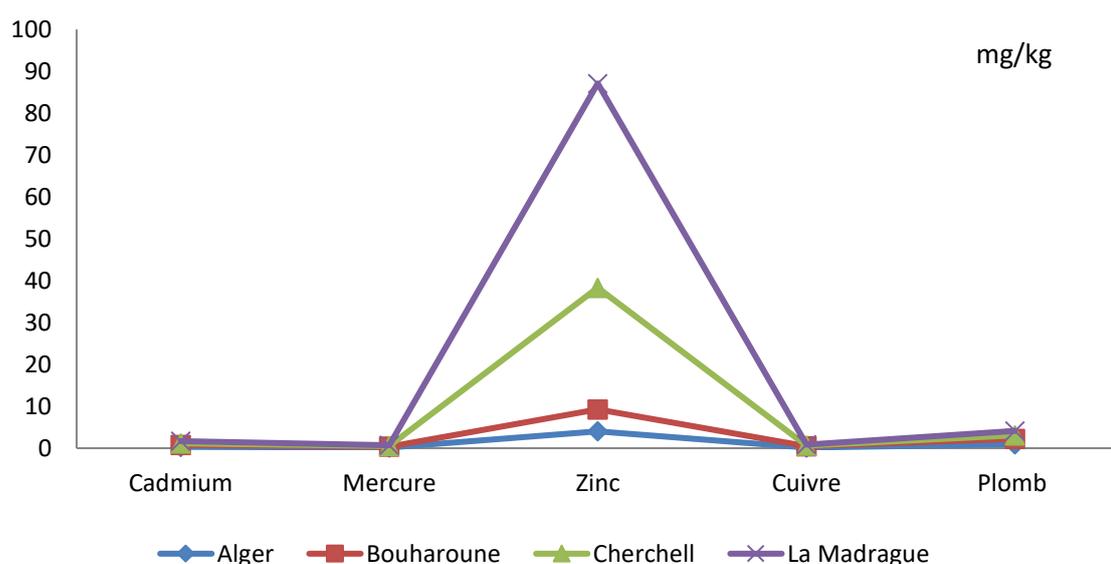
Le Cadmium a été enregistré avec une légère augmentation (0,51 mg/Kg) mais la teneur en Plomb était moyennement élevée avec 1,07 mg/Kg.

#### II.4.2. Les teneurs métalliques des viscères

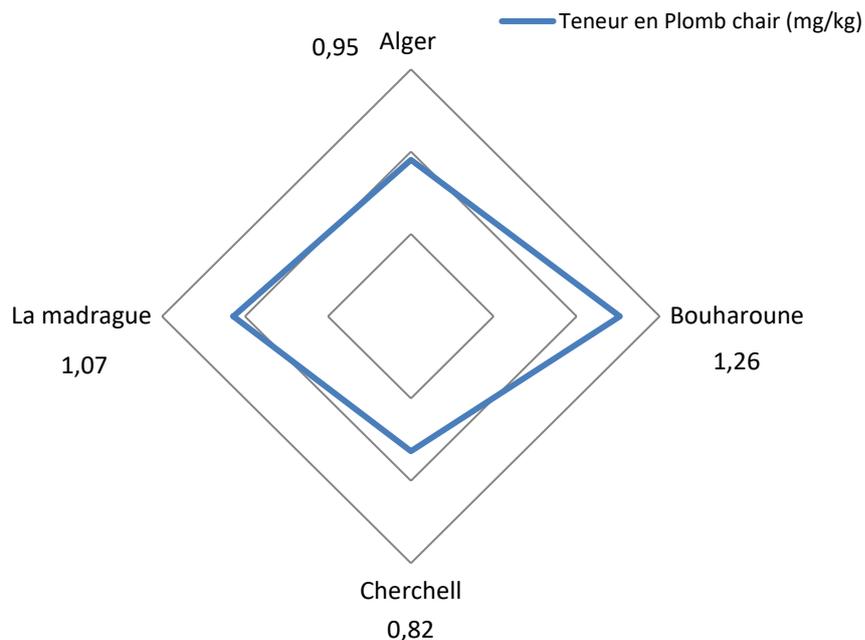
Les résultats observés sur la figure 28 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la masse viscérale de la sardine de taille et poids homogènes, prélevés au niveau du port de la Madrague. La teneur en Mercure, Cuivre dans les viscères de ces individus est très faible par rapport aux normes, et représentée entre (0,25 mg/Kg et 1,15 mg/Kg). Par ailleurs le Zinc, le Plomb et le Cadmium représentent une teneur fortement élevée avec une valeur de 124,8 mg/Kg, 1,39 mg/Kg et 0,92 mg/Kg respectivement.

#### II.5. Comparaison des teneurs métalliques dans la chair de la Sardine, pour les quatre ports

Les résultats des teneurs métalliques de la chair de poissons (*Sardina Pilchardus*) commercialisés au niveau des 4 ports choisis ; sont illustrés dans la **Figure 29**.



**Figure 29** : Comparaison des teneurs métalliques (Chair) au niveau des 4 ports étudiés



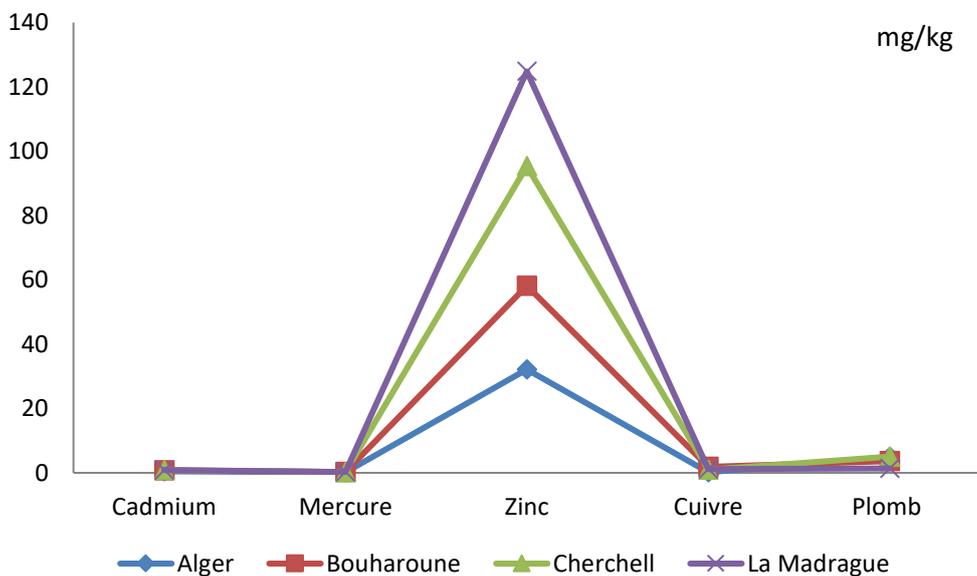
**Figure 30 :** Comparaison des teneurs en Plomb dans la chair (mg/kg) dans les quatre ports

Les résultats observés dans la figure 30 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans la chair de la sardine de taille et poids homogènes, prélevés au niveau des 4 ports (Alger, La Madrague, Bouharoune et Cherchell). Nous distinguons de faibles teneurs en Mercure, en Cuivre et en Cadmium avec des valeurs plus en moins acceptables. Les cas légèrement dépassés étaient au niveau des ports de Cherchell et la Madrague avec 0,45 mg/Kg et 0,51 mg/kg, respectivement enregistrée pour le Cadmium. Pour l'ensemble les métaux lourds analysés qui sont le Cuivre, le Mercure et le Cadmium restent, des teneurs presque similaires. Pour le Zinc, les teneurs sont plus élevées au niveau des ports de la wilaya de Tipaza (Bouharoune, Cherchell) que ceux d'Alger (la Madrague et Alger centre), même si elles ne dépassent pas la norme.

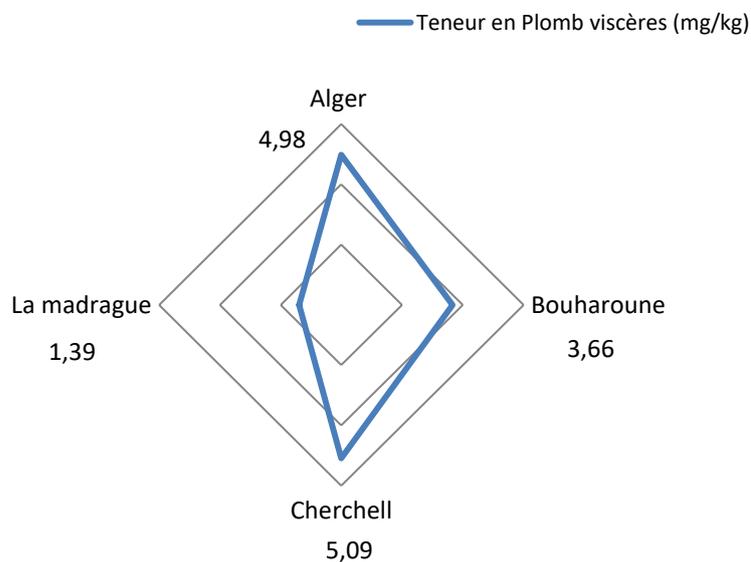
Par contre, le Plomb a été détecté dans les quatre ports d'Alger et Bouharoune, Cherchell et La Madrague, avec des valeurs variables, mais toutes dépassent la norme Algérienne.

Les résultats montrent clairement que le port de Bouharoune est le port avec le maximum de contamination métallique au Plomb (1,26 mg/Kg), suivi par le port de La Madrague (1,07 mg/Kg), et le port d'Alger (0,95 mg/Kg) et enfin Cherchell (0,82 mg/Kg).

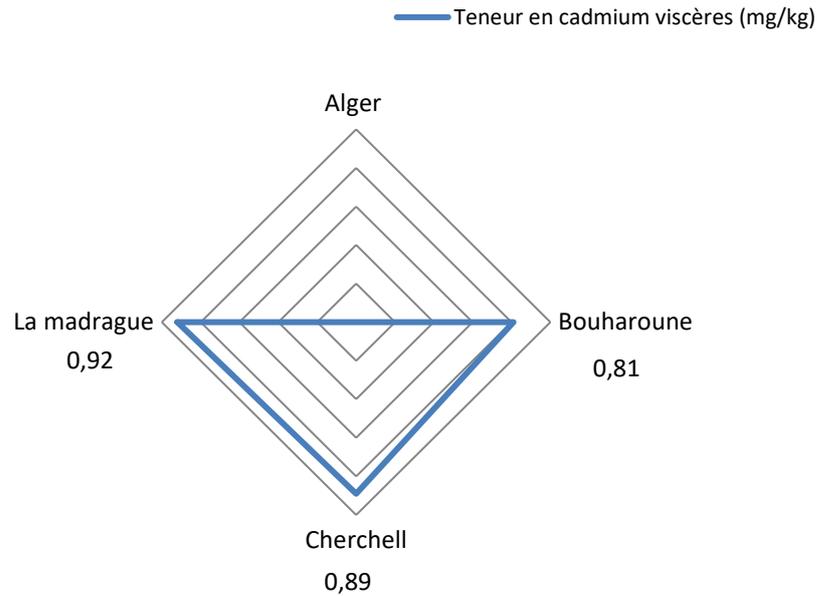
**II.6. Comparaison des teneurs métalliques dans les viscères de la Sardine, pour les quatre ports**



**Figure 31 :** Comparaison des teneurs métalliques (Viscères) au niveau des 4 ports étudiés



**Figure 32 :** Comparaison des teneurs en Plomb dans les viscères (mg/kg) dans les quatre ports



**Figure 33 :** Comparaison des teneurs en Cadmium dans les viscères (mg/kg) dans les quatre ports

Les résultats sur la figure 33 représentent les concentrations moyennes des cinq métaux lourds recherchés dans les viscères de la sardine de la même taille et le même poids, prélevés au niveau des 4 ports (Alger, La Madrague, Bouharoune et Cherchell).

Nous distinguons de faibles teneurs en Mercure, Cuivre, et Cadmium par rapport aux Zinc et Plomb qui représentent des teneurs très importantes même s'il s'agit d'organes non consommables mais qui témoignent du niveau de contamination des ports.

Les résultats montrent clairement que le port de Cherchell est le port avec le maximum de contamination métallique au Plomb (5,09 mg/Kg), suivi par le port d'Alger (4,98 mg/Kg), et le port de Bouharoune (3,66 mg/Kg) puis le port de La Madrague (1,39 mg/Kg).

Pour le Cadmium, le port de la Madrague cette fois-ci, a enregistré la teneur la plus grande (0,92 mg/Kg) comparé aux ports de Cherchell et Bouharoune qui ont enregistré des teneurs moins élevées de l'ordre de 0,89 mg/Kg et 0,81 mg/Kg, respectivement. Le port d'Alger quant à lui, a enregistré des teneurs réglementaires.

## DEUXIEME PARTIE : DISCUSSION

Le dosage des cinq métaux lourds traces au niveau de quatre ports d'Algérie (Port de la pêche (Alger), le port de Bouharoune, le port de Cherchell et celui de La Madrague) ; pour deux type de prélèvements (Chair et Viscères) de l'espèce *Sardina Pilchardus* qui sont présentés par des moyennes ; vu que la teneur par port représente la moyenne d'un lot de 10 échantillons de Sardines et sont exprimés en mg/kg.

Malgré le caractère préliminaire de cette étude, il ressort de nos résultats obtenus qu'une contamination apparente du poisson par le Pb soit présente au niveau des 4 zones étudiées. Cette contamination semble surprenante, puisque ; le poisson ayant une durée de vie courte et pourtant peu sujet à ce genre de contamination environnementale qui s'accumule tout au long de vie des poissons. L'origine de cette contamination pourrait être l'aliment ou l'eau. Des teneurs qui sont élevées dans les viscères comparé à la chair dû probablement au fait que les métaux lourds sont d'abord accumulés dans les organes digestifs tels que le foie, le rein et l'intestin, puis dans la chair (WU et al., 2007 ; FERNANDES, et al., 2008). En effet, le foie est un organe de détoxification par la production de métallothioneines. Il s'agit d'une protéine spécialisée dans la chélation des métaux, qui ont un rôle à jouer dans l'homéostasie des ions métalliques divalents (ATLI et CANLI, 2008). Ce qui explique les teneurs de Cadmium élevées dans les viscères par rapport à la chair des mêmes échantillons analysés ; puisque le site le plus important pour l'accumulation du Cadmium et le Cuivre et à moindre degré le Zinc, c'est les viscères, et plus spécialement le foie. Aussi, nous précisons par la même occasion que la présence du Cadmium dans les organes vivants est une préoccupation de santé publique, puisqu'il a l'habileté d'une bioaccumulation rapide.

Pour la chair, l'étude menée a bien révélé que les teneurs pour les quatre métaux lourds étudiés ne dépassent pas les seuils fixés par la réglementation Algérienne mais une pollution métallique au Plomb au niveau des ports étudiés a été révélée avec des teneurs plus élevées pour les ports de la wilaya de Tipaza, comparés aux ports d'Alger. Des teneurs en Plomb qui pourraient suggérer que le niveau de plomb est élevé dans la baie d'Alger et Tipaza, et en général la côte Algérienne (Centre).

La teneur du Zinc est la plus importante, comme le montrent les différentes figures ; ce qui est en accord avec les résultats enregistrés par **(EL MORHIT et al., 2013)** dans la *S. Pilchardus* et ne dépassent pas le seuil fixé par les textes réglementaires régis par l'OMS (1990), le JECFA (2003) et le JOCE (2001)

Le Cuivre est quant à lui présent, à une moindre concentration que les autres métaux lourds, une teneur qui est inférieure à celle de **(EL MORHIT et al., 2013)** qui est de 0.31 mg/kg.

Pour le classement des ports en fonction de la pollution métallique ; l'étude a révélé que le port de Bouharoune est le plus touché par ce type de pollution et plus spécialement au Plomb, suivi par le Port de la madrague, Alger et en dernier lieu Cherchell.

Ceci est probablement dû aux pollutions de la baie de Bousmail, dont les conséquences écologiques se sont déjà manifestées. L'industrie d'emballage est en tête de liste. Ce groupe qui devient officiellement une entreprise publique à partir du 16 avril 2011, est localisé sur les hauteurs de Bousmail, dans la zone industrielle. Cette industrie rejette des eaux de traitement du papier directement en mer, en plus des eaux usées provenant des industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et métallurgiques.

Ajoutés à ces sources de pollution, la croissance démographique et le regroupement de la population sur le littoral engendrent des eaux usées non traitées. La propagation des décharges non contrôlées est aussi un facteur de dégradation directe de l'environnement et indirecte pour le milieu marin. En effet, 16 décharges publiques sont recensées dans les 28 communes, sans compter les autres lieux de dépôt de déchets. La majorité ne répond pas aux normes techniques de gestion, étant à proximité des villes et dénuées d'aires de traitement des déchets **(GRIMES et al., 2009)**.

La pollution des eaux est due à l'évacuation des eaux usées urbaines ou industrielles avec des conséquences directes sur les eaux superficielles et souterraines. Les eaux marines sont touchées en fin de parcours. Il a été recensé 102 rejets au niveau de la wilaya avec un volume de 74 266 m<sup>3</sup>/j. Les communes du littoral au nombre de 14 comptent à elles seules 60 rejets avec un volume de 42 672 m<sup>3</sup>/j **(GRIMES et al., 2009)**. En plus de toutes ces sources de pollution, le port de Bouharoune, comprend **(KHATIB, 2017)** :

- Une unité de construction et de réparation navale,
- Des grues et des ateliers de réparations
- Une fabrique de glace,

- Une station d'avitaillement en carburant

Le port d'Alger, venant en deuxième lieu, est un port caractérisé par son milieu semi fermé, qui reçoit des quantités importantes d'eaux usées domestiques et industrielles, estimées entre 500.000 et 700.000 m<sup>3</sup>/jour (PAC, 2005).

Dans la baie d'Alger, une partie des rejets directs d'eaux usées domestiques et industrielles empruntent les oueds El Hamiz et El Harrach. A ces eaux s'ajoutent les eaux de ruissellement et d'irrigation qui traversent les terres de la Mitidja (PAC, 2005).

Ajouter à cela, le fait que la wilaya d'Alger compte six zones industrielles dont cinq rejettent leurs eaux usées dans la baie d'Alger à travers les oueds de la région ou bien dans le port d'Alger en direction du milieu marin. La sixième zone est celle de Réghaïa.

Ces zones sont (PAC, 2004) :

- Zone industrielle de Oued Smar,
- Zone industrielle de Gué-de-Constantine,
- Zone industrielle d'El-Harrach,
- Zone industrielle de Sidi Moussa,
- Unité industrielle du port d'Alger.

Les eaux usées des industries portuaires qui sont rejetées directement dans le port, renferment:

- des déchets provenant de l'industrie des corps gras et des silos à blé,
- des hydrocarbures résultant de l'activité des unités de transformation, transport.

Les autres ports certes proches des deux zones mais restent tout de même loin des zones industrielles et d'agglomérations, ce qui les classent en 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> position par rapport aux principaux et premiers ports (Bouharoune et Alger) ; et ici, nous tenons à préciser que la nature de l'activité industrielle a son importance également, puisqu'on évoque indirectement les types de déchets et la gestion de ces derniers (DASRI).

Nous tenons à noter tout de même que des produits de pêche importés depuis l'Algérie vers la France entre 2019 et 2020 ont fait l'objet de plusieurs alertes dans le réseau RASFF (*Food and Feed Safety Alerts*) concernant les teneurs élevées en Mercure dans les produits de pêche venant de l'Algérie. A titre d'exemple, le 16 Mars 2020 des lots de *Pagrus pagrus* depuis l'Algérie a été rejeté

pour des teneurs de 0,66 mg/kg (ppm) ; pareil pour le 06 Novembre 2019 avec des teneurs de 0,62 mg/kg.

Nos résultats sont en accord avec les travaux de (MEHOUEL et al., 2019) en Algérie ; qui ont enregistré des teneurs élevées en Plomb (2,13 mg/kg) mais qui reste bien supérieures à nos résultats et en Cadmium (0,55 mg/kg) qui est dans la marge de nos résultats pour ce métal. Par contre sont supérieurs par rapport aux études menées par (OUABDESSELAM et al., 2020) qui ont avancé des taux de 0,16 mg/kg et 0,17 mg/kg pour le Plomb et le Cadmium, respectivement. Mais cette fois-ci dans la région de Corso et celle réalisée par (BENGUENDOZ et al., 2016) avec 0,016 mg/kg.

Dans la sphère internationale, (COPAT et al., 2012) en Italie ont trouvé des teneurs moins importantes de Plomb (inférieures à 0,06 mg/kg) et de Cadmium (0,05 mg/kg) ; pareil en Turquie avec (YABANLI et al., 2013) qu'ils avaient enregistré des teneurs de 0,14 mg/kg pour le Plomb et 0,46 mg/kg pour le Cadmium.

Au terme de notre travail expérimental, qui a ciblé quatre ports et deux wilaya d'Algérie, nous remarquons que les teneurs sont en adéquation avec la réglementation Algérienne, et ce pour les quatre métaux lourds : Cuivre, Zinc, Mercure et le Cadmium avec un léger dépassement pour le port de Cherchell (0,45 mg/kg). Par contre, l'étude a révélé en contrepartie, les teneurs élevées de Plomb dans la chair du poisson (*Sardina pilchardus*) ; qui vient mettre à jour les informations vis-à-vis les dosages en métaux lourds en Algérie pour une denrée alimentaire d'origine animale : Poisson. Ce qui va ; espérons bien ; enrichir les précédentes études menées dans notre contexte nationale. Les résultats d'analyse des échantillons effectués reflètent l'augmentation et l'étendue de la contamination au fil du temps et que la côte méditerranéenne est polluée par les rejets industriels et chimiques des pays limitrophes.

Similaires études devraient continuer le travail sur la pollution métallique en Algérie bien évidemment, en ciblant d'autres régions et surtout de faire de telle sorte d'augmenter le nombre d'échantillons prélevés et d'étudier l'effet de la température sur les teneurs enregistrées.

## Conclusion

La préservation de la qualité du milieu marin nécessite non seulement une connaissance quantitative des apports vers l'environnement marin, mais également une connaissance des niveaux de présence des contaminations chimiques toxiques identifiés dans cet environnement tel que les métaux lourds

Dans ce contexte, nous avons réalisé une évaluation de la pollution marine au niveau de quatre ports algériens (port d'Alger centre et la Madrague au niveau d'Alger et le port de Bouharoun et Cherchell à Tipaza). Pour cela, nous avons choisi d'évaluer les teneurs de certains métaux lourds essentiellement (le plomb, le cuivre, le zinc, le mercure et le cadmium) trouvés dans les produits de pêche notamment la *Sardina Pilchardus* communément appelée la sardine. Le choix de ces espèces s'est porté pour sa disponibilité et sa forte demande en consommation par la population algérienne et son moindre coût.

Les résultats ont bien révélé que les teneurs sont en adéquation avec la réglementation Algérienne, et ce pour les trois métaux lourds : Cuivre, Zinc, Mercure. Par contre, l'étude a révélé en contre partie, les teneurs élevées de Plomb, et une légère augmentation du Cadmium dans la chair du poisson (*Sardina pilchardus*) ; qui viennent mettre à jour les informations vis-à-vis les dosages en métaux lourds en Algérie pour une denrée alimentaire d'origine animale : Poisson, avec une valeur maximale de (1.26 mg/kg).

En outre, le suivi des teneurs de ces substances nous a permis ; d'identifier et de localiser les stations ou les zones de pêche les plus polluées et de connaître les niveaux de risques, en effet le port de Bouharoun est le plus touché par ce type de pollution principalement par le plomb, avec une teneur de suivi par le Port de la madrague, Alger et en dernier lieu Cherchell.

Nos résultats concernant les concentrations du Cadmium et Plomb traduisent le danger de la présence de ces deux métaux dans l'environnement, car tous deux ne doivent pas être présents dans les denrées, ce qui montre clairement que la consommation quotidienne des poissons de ces ports principalement celui de Bouharoun, expose les consommateurs à des risques de santé car les teneurs en ces métaux sont au-delà des normes précitées. Le risque d'accumulation de ces métaux dans l'organisme est réel et les effets néfastes sont à craindre.

Ces conclusions nous permettent de tirer des renseignements pratiques en matière de suivi de la contamination de ces ports par les métaux lourds :

- Le port de Bouharoun révèle une contamination avec les éléments traces métalliques : le Plomb, le Cadmium.
- Malgré le caractère préliminaire de cette étude, il ressort de nos résultats obtenus qu'une contamination apparente du poisson par le Pb est présente au niveau des 4 zones étudiées. Cette contamination semble surprenante, puisque ; le poisson ayant une durée de vie courte et pourtant peu sujet à ce genre de contamination environnementale qui s'accumule tout au long de vie des poissons.

Ce travail a permis également de proposer des recommandations pour des perspectives futures :

- Elargir l'étude de la contamination des métaux lourds dans tout le littoral Algérien, et ce en utilisant d'autres espèces marines, notamment les espèces marines benthiques et les grand pélagiques.
- Il faut inclure d'autres contaminants chimiques et organiques et élargir la liste des éléments traces métalliques recherchés.
- L'analyse des teneurs en métaux traces dans les masses d'eau ainsi que les sédiments paraît nécessaire vu leur importance par rapport aux autres sources de ces éléments.
- L'étude qualitative et quantitative des effluents des usines des régions de Tipaza doivent être réalisée et suivie pour suggérer une solution raisonnable et définitive pour le traitement de ses eaux usées.
- La sensibilisation du grand public et des professionnels de la mer sur la valeur des milieux maritimes pour les générations actuelles et futures.

## Références bibliographiques

### A

**ADOUANI I., 2020.** LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE (SA). Cours de chimie analytique, 3ème année docteur en pharmacie. Université Ferhat Abbas Sétif-1

**ADRIANO D. C., 2001.** - Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bioavailability and risks of metals, 2nd Edition. New York: Springer-Verlag. 867p.

**AIT ZIANE K. et BOUYAHIA N., 2013.** « Cycle biogéochimique de quelques métaux lourds dans les eaux Côtières du golfe Bejaia ». Mémoire de Master en environnement et santé publique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia. p9.

**ALLOWAY. B. J ET AYRES. D.C, 1997.** Chemical principles of environment pollution. Blackie academic and professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394p

**AMENZOU K., FERHAN-TACHINANTE F., YAHLAOUI A., MESFIOUI A., KIFANI S., 2005-**Etude de quelques aspects de la reproduction de *Sardina pilchardus* (walbaum,1792) de la région de Laâyoune (Maroc).Bulletin de l'institut Scientifique, Rabat, Section Sciences de la Vie,n0 26-27,43-50.

**ASSO, A., 1982.** Contribution à l'étude de pollution métallique chez la moule *Perna perna* (L) dans la région d'alger, Thèse de doctorat de 3ème cycle d'océanographie Biologique. Université d'Aix-Marseille II : 135p

**ATLI, G., ALPTEKIN, O., TÜKEL, S. & CANLI, M. 2006.** Response of catalase activity to  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in five tissues of freshwater fish *Oreochromis niloticus*. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 143, 218–224.

## **B**

**BACHARI HOUMA FOUZIA, 2009.** Modélisation et cartographie de la pollution marine et de la bathymétrie à partir de l'imagerie satellitaire. Thèse de Doctorat, Université du Val de Marne Paris XII.

**BAIZE D., 2000.** Guide des analyses en pédologie. 2ème éd. INRA. Paris .257 p.

**BAKUN A., 1996** - Patterns in the Ocean Processes and Marine Population Dynamics. University of California sea Grant, Sand Diego, California, Usa, in cooperation with Centro de Investigaciones Biologicas de Noroeste, La Paz, Baja California Sur, Mexico, 323p

**BELABED, 2010.** La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba "sources de contamination des écosystèmes aquatiques". mémoire de doctorat en sciences de la mer, université de Badji Mokhtar-Annaba-:P:11.

**BENDADA K., BOULAKRADECHE M., 2011.** Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds : Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).

**BENGUENDOZ, BOUDEROUA K.; BOUTERFA A. ; BELABES M.; BEKADA A.; SIORIKIE.; ZABETAKIS I.** 2016. Fatty acid profile and assessment of heavy metals content of *Sardina pilchardus* captured in the Algerian coast. Iranian Journal of Fisheries Sciences. 1616(3) 1021-1029 2017(3):1021-1029

**BENMANSOUR, N. 2009.** Contribution à l'étude de l'anchois (*Engraulis encrasicolus*, (1758) de l'escrime Ouest Algérien (Ghazaouet et Beni saf) recherche de quelques métaux lourds. Mémoire de Magister d'écologie et biologie des populations Université de Tlemcen : p.28.147.

**BENSAHA S., 2010.** « La décontamination des eaux usées sur un support naturel ».Mémoire de Magister en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMEN.

**BERKANI. A, 2011.** « Contribution à l'étude de la croissance du *Pagellus acarne* (Risso, 1826) dans la baie de Bou-Ismaïl ».

**BITTEL. R, 1973-** Etude du comportement des métaux lourds en milieu marin, en vue de l'évaluation de la capacité limite d'acceptation des écosystèmes océaniques pour la pollution chimique. Rev. Iter. Océanog. Méd. Tome XXX, 37

**BONITHON-KOPP C, HUEL G, GRASMICK C, SARMINI H, MOREAU T.** Effects of pregnancy on the inter-individual variations in blood levels of lead, cadmium and mercury. Biol Res Pregnancy Perinatol. 1985;7:37-42.

**BOUCHOT , M.L.,1980** – Guide des poissons marines d'Europe ,Edition; Delachaux et Niestlé,Paris.

**BOUFERSAOUI S., 2012.** Contribution à l'étude du Sparidé *Pagellus acarne* (Risso, 1826) dans la région d'Alger : la structure des peuplements associés, les indices de reproduction, la

croissance et l'exploitation. MEMOIRE de MAGISTER. Ecole Nationale Supérieure des Sciences de La Mer et de L'aménagement du Littoral

**BOULKRAH H., 2008.** Etude comparative de l'absorption des ions plomb sur différents absorbants. Thèse. Université de 20 aout 1955 Skikda. 356 P

**BOURRELIER P. H. et BERTHELIN J., 1998.** Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier. Paris. 98 p.

**BOUTIBA, Z., 2004.** Guid de l'environnement marin Edit : DAR EL GHARB, 273 P.

**BOY, D. 2009.** La place de la question environnementale dans le débat public. *Regards croisés sur l'économie*, 6(2), 48-55. <https://doi.org/10.3917/rce.006.0048>

**BROWN D.A. & PARSON T.R., 1978.** Relationship between cytoplasme distribution of mercury and toxic effects to zooplanktom and chum salmon (*O. chorynchus keta*) exposed to mercury in an ecosystem. *J.Fish. Res. Board. Can.* 35 :880-884

**BURNOL, A., DURO, L., GRIVE, M., 2006.**Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Guide méthodologique. INERIS. p : 119.

## C

**CADIOUI, L. A. ROMAÑA1 2009,** Les contaminants chimiques en Méditerranée État, sources et devenir.

**CASAS S., 2005.** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. Université, Toulon. 314 P.

**CHAHINEZ LAAMA, 2009.** Contribution à l'étude des paramètres physico-chimiques et bactériologiques des eaux du port d'Alger. Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées (D.E.U.A.) en Sciences de la Mer, Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral.

**CHARLOU JL. ET JOANNY L., 1993.** Dosage du mercure et d'autre métaux (Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, Mn) dans les sédiments marins par absorption atomique. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Centre national pour l'exploitation des océans, Paris.

**CHEN PH, KO YC, YANG YH.,2004**-Important prognostic factors of long-term oropharyngeal carcinoma survivors in Taiwan. *Oral Oncol.* 40:847–855.

**CHEN Y, PARVEZ F, GAMBLE M, 2009**-Arsenic exposure at low-to-moderate levels and skin lesions, arsenic metabolism, neurological functions, and biomarkers for respiratory and cardiovascular diseases: review of recent findings from the health effects of arsenic longitudinal study (HEALS) in Bangladesh. *Toxicol Appl Pharmacol.*184–192

**CHIFFOLEAU. J.F et al., 2001-** La contamination métallique, programme scientifique Seine aval, 39p

**COSSA, D & LASSUS, P., 1989.** Le cadmium en milieu marin : bio géochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER :135p

**COSSA. D, 1992.** Flounder (*pkattichthys flesus*) muscle as an indicator of metal and organochlorine contamination of French atralntic coastal waters. *Ambio*. 21, 176p

**COURAU, 1983.** Analytic distribucicmj nf various parameters in ee -\* eex x" under standard experimental conditions. *Phys. Review*.

**COPAT, C., F. BELLA, M. CASTAING, R. FALLICO, S. SCIACCA, AND M. FERRANTE.** 2012. Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 88:78–83. DOI:10.1007/ s00128-011-0433-6.

## **D**

**D.T.P de Tipaza, 2007.** Direction des Travaux publiques. Caractéristiques techniques du port de Bouharoun.

**DARROUZES J., 2007.** Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) à cellule de collision/réaction (CC/R) pour l'analyse clinique. Performances et applications à l'analyse élémentaire et à la spéciation. *Annales de Toxicologie Analytique*, vol. XIX, n° 1. P 104

**DAS D, MONIRUZZAMAN M, SARBAJNA A, CHAKRABORTY SB, 2017.** Effect of heavy metals on tissue-specific antioxidant response in Indian major carps. *Environ Sci and Poll Res* 1:15

**DAVIS DL, BRADLOW HL, WOLFF M, WOODRUFF T, HOEL DG, ANTONCULVER H., 1993** Medical hypothesis: xenoestrogens as preventable causes of breast cancer. *Environ Health Perspect*.

**DEHBI ALAOUI N., 2015.** Analyse des métaux présents dans des huiles lubrifiantes par ICP-AES. Projet de fin d'études. Université SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

**DESBOEUF K., 2011.** Technologie plasma et applications en chimie analytique : ICPAES et ICPMS, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris Diderot, UMR CNRS 7583.

**DJABALI F, BRAHMI B ET MAMMASSE M, 1993** - Poissons des côtes Algériennes E.S.S.M.A.L. Alger P58.

**DJAMILA M, 2015.** Modélisation bioéconomique de la pêche sardinière en Algérie cas de la pêche de Bousmail et El Djamila. Thèse de DOCTORAT. ENSA

**DUMKOVA J, VRLIKOVA L, VECERA Z, 2016**-Inhaled cadmium oxide nanoparticles: their in vivo fate and effect on target organs. *Int J Mol Sci.* 2016;17:874.

**DURUIBE JO, OGWUEGBU MOC, EGWURUGWU JN, 2007.** Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int J Phys Sci* 2:112–118. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.146>

## **E**

**EISLER, L. & GARDNER, G.R., 1973.** Acute toxicity to an estuarine teleost of mixtures of cadmium, copper and zinc salts. *J. Biol.*,5 :131-142

**EL MORHIT, M., FEKHAOUI, M., EL ABIDI, A. AND YAHYAOU, A. (2013)** Metallic contamination of the muscles of five species of fish in the lower Loukkos estuary (Moroccan Atlantic coast). *Sci. Lib.*, 4: 2111-4706.

## **F**

**FEDAOU, D., 2020.** Cours Spectrométrie d'émission atomique. Master 1 Chimie Pharmaceutique. Université Badji Mokhtar Annaba.

**FERNANDES, D., BEBIANNO, M.J. & PORTE, C. 2008.** Hepatic levels of metal and metallothioneins in two commercial fish species of the Northern Iberian shelf. *Science of the total environment*, 391: 159–167.

**FOREST, A., 2001-** Ressources halieutiques hors quotas du Nord Est Atlantique : bilan des connaissances et analyse de scénarios d'évolution de la gestion. Ifremer Eds, tome 2 : 215 pp

**FORSTNER U. et WITTMAN GTW., 1983-** Metal pollution in aquatic environment springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 486p

**FOWLER. S.W, 1982-** Biological transfert and process In : pollution transfert and transport in the sea. Kullenberg G.Ed. CEC press boka rolan 478p

**FRANÇOIS GITZHOFFER, IRENE LEVESQUE ; 1999.** Techniques de caractérisation des matériaux, Microscopie.

**FUGER D., 2011.** Mise en application de processus analytique complexe. Euro fins Analyse pour l'Environnement France. p : 5-21.

## **G**

**GAGNEUX-MOREAUX S., 2006.** Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des micros algues sur différents milieux de culture : biodisponibilité-bioaccumulation et impact physiologique. Thèse de doctorat en biologie marine. Université de Nantes.257P

**GAUJOUS. 1995.** La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire, 2ème édition, Tec & Doc Lavoisier, Paris, pp. 17-18.198-199, 62, 64,65.

**GEFFARD O., 2001.** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminent : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaire thèse de doctorat. Université Bordeaux I. 376 P.

**GOERING PL, WAALKES MP, KLAASSEN CD.** Toxicology of cadmium. In: Goyer RA, Cherian MG, editors. Toxicology of metals: biochemical aspects. Verlag Berlin: Springer Science & Business Media; 1995. 189–214.

**GOOGLE EARTH, 2011.** Situation géographique du port d'el Djamilia

**GOUASMI Z., 2020.** Spectroscopie d'absorption et d'émission atomique. Cour de troisième année pharmacie. Université Badji Mokhtar. P 7

**GRIMES S., BOUTIBA Z., BAKALEM A., BOUDERBALA M., BOUDJELLAL B ., BOUMAZA S., BOUTIBA M.,GUEDIOURA A., HAFFERSSAS A., HEMIDA F., KAIDI N., KHELIFI H., KERSABI F., MERZOUG A., NOUAR A., SELLALI B., SELLALIMERABTINE H., SEMROUD R., SERIDI H., TALEB M Z., TOUABRIA T., 2004-** Biodiversité marine et littorale-Ed.SONATRACH-Ed.DIWAN, Alger-362p.

**GRIMES S., LAMRI H. ET FODIL R., 2009.** « Destinations » Développement de stratégies pour un tourisme durable dans les nations méditerranéennes Algérie : Rapport diagnostic. Agence Nationale de Développement du Tourisme (ANDT), Ministère de l'Aménagement du Territoire, Ministère de l'Environnement et du Tourisme (MATET), le Centre d'Activités Régionales pour le Programme d'Actions Prioritaires (CAR/PAP) du PNUE/PAM, 162p

## H

**HILL C.H. & MATRONE G.,1970.** Chemical parameters in study in vivo and in vitro interaction of transition elements. Fred. Proc. Am. Soc Exp. Biol. 29 :14-74

**HUGHES MF, BECK BD, CHEN Y, LEWIS AS, THOMAS DJ. 2011-** Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. Toxicol Sci. 2011;123:305–332.

**HUYNH D. 2009.** Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. Thèse de doctorat. Université Paris Est. 169 P.

## I

**IARC 2004.** IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Inorganic and Organic Lead Compounds. International Agency for Research on Cancer;.

**IKEM A, EGIEBOR NO., 2005.** Assessment of trace elements in canned fishes (Mackerel, Tuna, Salmon, Sardines and Herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). *J Food Comp Anal* 18(8):771–787

**ISLAM MS, ETAL. 2015.** Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol Indic* 48:282–291.

## **K**

**KACI ASMA, 2017.** Contribution à l'élimination de la pollution marine par l'identification et la quantification des contaminants au niveau du port d'Alger.

**KHATIB N., 2017.** Contribution à l'évaluation de la pollution marine dans la cote algérienne. Combinaison de la méthode biologique et physico-chimique. Université des sciences et technologie HOUARI BOUMEDIENNE.

**KORPELA H, LOUENIVA R, YRJÄNHEIKKI E, KAUPPILA A. 1986-** Lead and cadmium concentrations in maternal and umbilical cord blood, amniotic fluid, placenta, and amniotic membranes. *Am J Obstet Gynecol.* 1986 ; 155:1086–1089.

**KRIBI S., 2005-** « Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage ». Thèse de Doctorat en Science et Technique du Déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

## **L**

**LAFABRIE C, PERGENT G, KANTIN R, 2007.** Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species—validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68(11) : 2033–2039

**LAVOUE S., MIYA, M., SAITOH K., ISHIGURU, N. B., NISHIDA M., 2007-** Phylogenetic relationships among anchovies, sardines, herrings and their relatives (Clupeiformes), inferred from whole mitogenome sequences. *Molecular Phylogenetics and Evolution* 43( 2007)-1096-1105

**LE GOFF. F ET BONNOMET. V, 2004.** Devenir et comportement des métaux lourds dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM. Rapport technique, ministère de l'écologie et du développement durable Direction de l'eau, France 86p

**LEBLANC. J. C ; GUERIN, T ; VERGER, P ; VOLATIER, J. L. 2004 ,** étude de l'alimentation totale française. Mycotoxines minérales et éléments traces .INRA. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation de la pêche et des affaires rurales .72P

**LEE, J. Y., 1961-** LA SARDINE DU GOLF DU LION (*Sardina pilchardus sardina regan*). *Revue des travaux de l'institut de pêches maritimes*, 25(4).

**LEEMAKERS M. et al, 2005.** *Trends Anal. Chem.* 24(5), 383–393.

**LEM., 2007 :** Laboratoire d'étude maritime.

**LEMANI A. et YAHIAOUI W., 2019.** Contribution à l'étude des Gobiidae (Actinopterygii, Perciformes) du littoral algérien : Inventaire dans un habitat anthropisé (Port de Cherchell) et caractérisation du biotope. Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master. Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana.

**LEO M.L , 2007.** Handbook of Water Analysis (2nd Revised ed.). CRC Press Inc. ISBN : 9781420006315.

**LEVESQUE I., GITZHOFER F., 1999.** Technique de caractérisation des matériaux. Diffraction des rayons X.

**LIDSKY T.I., SCHNEIDER J.S., 2003-**Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. Brain 100: 284–293.

## M

**MACKENZIE. A et al. 2000.** L'essentiel en écologie. Éd. Berti, Algérie, 400p

**MAHI MOHAMMED R., 2015.** Détermination des éléments traces de la biomasse du barrage Hammam Boughrara, coté Oued Mouilah. Mémoire de MASTER. Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen. P 14.

**MARCHAND. M et KANTIN. R, 1997-** Les métaux traces en milieu aquatique. Océanis 23(4), 595-626p

**MARIET C. et GEERTSEN V., 2011.** Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) », Service Interdisciplinaire Sur les Systèmes Moléculaires et les **MATE, 2000** - Principaux rejets industriels en France - Bilan de l'année 1998.

**MAYNARD AD 2006-**Matériaux, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire. Nanotechnology: assessing the risks. Nano Today.;1:22–33

**MEERT C., 2006.** Quevauviller, Trends Anal. Chem., 25, 1–10.

**MEHOUEL F, BOUAYAD L, HAMMOUDI AH, AYADI O, REGAD F.** “Evaluation of the heavy metals (mercury, lead, and cadmium) contamination of sardine (*Sardina pilchardus*) and swordfish (*Xiphias gladius*) fished in three Algerian coasts.” *Veterinary world* vol. 12,1 (2019): 7-11. doi:10.14202/vetworld.2019.7-11

**MIQUEL G., 2001.** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport Sénat n°261: 360.

**MUUS B.J, NEILSON J.C, DAHBSTROM P ET OLECEN NYSTROM B.,1998-** Guide des poissons de mer et pêche .5ème édition Delachaux et Neistlé .Paris.P

## N

**NAGATA C, NAGAO Y, SHIBUYA C, KASHIKI Y, SHIMIZU H., 2005**-Urinary cadmium and serum levels of estrogens and androgens in postmenopausal Japanese women. *Cancer Epidemiol Prev Biomarkers*.

**NAKIB L., 2010.** Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique. Mémoire en vue de l'obtention de Magister en médecine vétérinaire. Université Mentouri de Constantine. P 48.

**NOUALI S. et BELHADJ H., 2017.** Optimisation d'une méthode de dosage spectrométrie d'absorption atomique électrothermique pour la détermination du cadmium. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN. Page 94

## O

**OGINDO, B. A., 2001,** Heavy Metal Pollutants and their Concentrations in Fish (Barbus Species) in Sosiani River, Kenya. *discov. Innov.*, 13 (3/4), pp. 178-197

**OLIVAR M.P., SALAT J., PALOMERA I., 2001-** Comparative study of spatial distribution patterns of the early stages of anchovy and pilchard in the NW Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series* 217: 111-120.

**OURO-SAMA, K., SOLITOKI, H. D., GNANDI, K., AFIADEMANYO, K. M. & BOWESSIDJAOU,** Matériaux, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire.

**OUABDESSELAM L., SAYAD A., DILMI R. AND BOUDRICHE L.** "Assessment of Heavy Metal Contamination Levels in Fishes from the Mediterranean Sea". *EC Nutrition* 15.12 (2020): 30-39.

## P

**PAC, 2005 :** Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djinet au Mont Chenoua. Impacts des activités anthropiques, page : 17, 18.

**PAC., 2004.** Maîtrise de l'urbanisation et de l'artificialisation des sols. Phase 1 : Bilan diagnostic, Rapport : Etude globale de l'Urbanisation, Programme d'aménagement côtier, Zone

côtière algérienne, groupe CNERU, PNUE/PAM/Programme d'actions prioritaires, Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, 105p.

**PAMPHLETT R, MCQUILTY R, ZARKOS K 2001.** Blood levels of toxic and essential metals in motor neuron disease. *Neurotoxicology.* ; 22:401–410.

**PANGAS AG., 2020.** Siège principal. Département Marketing/Communication. Industriepark 10 CH-6252 Dagmersellen par ICP-AES. Projet de fin d'étude. UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

**PATTERSON. DG Jr, 2009-** Levels in the U.S population of those persistent organic pollutants (2003-2004) included in the Stocholm convention or in other long range transboundary air pollution agreements. *Environ Sci Technol* 43(4): 1211p

**PERE J.P., 1999.** Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine.

**PERRIN JF., 2006.** Photométrie d'émission atomique, techniques spectroscopiques en biochimie analytique, CRDP Aquitaine, 1999.

**PICHARD A., BISON M., DIDERICH R., DOOMAERT B., LACROIX G., LEFEVRE J.P., LEVEQUE., MAGAUD H., MORIN A., OBERON D., PEPIN G., TISSOT S., 2003-** Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS.P 90.

**PICOT ANDRE, 2002.** Expert européen de toxicologie. Le trio mercure, plomb, cadmium. Les métaux lourds : de grands toxiques.2002.

**PIVNICKA ., CENRY .K.,1996** – Poissons .pp:80.

**POTULA V, KAYE W. 2005-**Report from the CDC. Is lead exposure a risk factor for bone loss? *J Womens Health.* ; 14:461–464

**PRANKEL S.H.; NIXON R.H.; PHILIPS C. J. C. 2004.** Méta-analysis of feeding trials investigating cadmium accumulation in the livers and kindeys of sheep. *Environnemental Research* 94,171,183(2004).*Revue de Médecine Interne,* 17: 826-835

## Q

**QUANTIN, C. 2001.** Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickélicifère et un sédiment de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, France.

## R

**RABEHI WALID ET RAHAL FATIHA, 2011.** « Aménagement du port d'El Djamila, avantages et inconvénients et comportements des structures ». Ecole nationale supérieure des sciences de la mer et de l'aménagement du littoral Algérie - Ingénieur d'état en science de la mer spécialité aménagement du littoral /

**RAMADE F., 2000** – Dictionnaire encyclopédique des pollutions – les polluants de l'environnement à l'homme. Edt. Ediscience international. Paris.690 P.

**RAMADE, F ; 1992-** précis d'Eco toxicologie Masson, paris, 300p.

**RAMIREZ T., CORTÉS D., GARCIA A., 2001-** Growth of North Alboran Sea sardine larvae estimated by otolith microstructure, nucleic acids and protein content. *Journal of Fish Biology* 59: 403-415.

**REITER RJ, MANCHESTER LC, TAN DX 2010.** Neurotoxins: free radical mechanisms and melatonin protection. *Curr Neuropharmacol.* ; 8:194–210.

**RODIER J., et al 2005.** « L'analyse de l'eau, Eaux résiduaires, Eaux de mer ». 8ème édition, DUNOD, Paris. 1383 p.

**ROSADO JL, RONQUILLO D, KORDAS K, ET AL., 2007.** Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican schoolchildren. *Environ Health Perspect.* 2007;115:1371–1375.

**RUIZ-PINO D. P., C. E. LAMBERT, C. JEANDEL ET P. BUAT-MENARD. 1990.** Modeling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology* 89(1-2): 47-64

## **S**

**SAMIR B., 2007.** « AMENAGEMENT DES PORTS DE PECHE DE BOUHAROUN ET KHEMISTI ».

**SANCHEZ-RODAS D., 2010.** Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. 10.1039/b917755h

**SANDERS J. R., MCGRATH S. P. ET ADAMS T. M., 1986** - Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 37 (10), 961-968.

**SARGENT M., 1974.** Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, Academic Press, London.

**SCHOETERS G., et al., 2006.-**Cadmium and children: exposure and health effects. *Acta Paediatr.* 95 (Suppl.), 50–54.

**SCHUURMANN G., MARKET B., 1998-** Ecotoxicology, Ecological Fundamentals, Chemicals exposure and biological effects. Jhon Wiley et sons Inc. And Spektrum Akademischer verlag, 900p

**SEIDAL K, JÖRGENSEN N, ELINDER C-G, SJÖGREN B, VAHTER M. ,1993.** Fatal cadmium-induced pneumonitis. *Scand J Work Environ Health.* 1993;26:429–431

**SIGG. L et BEHRA. P et STUMM. W, 2006-** Chimie des milieux aquatique. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4e édition. Dunot, Paris, 564p

**SINGH R, GAUTAM N, MISHRA A, GUPTA R, 2011.** Heavy metals and living systems: an overview. *Indian J Pharmacol* 43(3):246–253. [https:// doi.org/10.4103/0253-7613.81505](https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505)

**STOICA A, KATZENELLENBOGEN BS 2000,** Martin MB. Activation of estrogen receptor-a by the heavy metals

## **T**

**THIERRY V., 2017.** Flame Photometer Models PFP7 and PFP7/C. JENWAY

**TISLINSCAIA I., 2016.** Application de la méthode AAS pour l'analyse des contaminants dans les produits de confiserie. Université Technique de Moldavie.

**TOMAS M., 2006.** Analyse Chimique Quantitative de Vogel, Bruxelles, de broeck. (ISBN 2-8041-4799-1), p. 645-646

## **V**

**VERITY MA, GOYER RA, KLAASSEN CD, WAALKES MP. ; 1995** Nervous system. Metal Toxicology. San Diego, Calif, USA: Academic Press. 199–226.

**VIAENE M, ROELS H, LEENDERS J, 1999.** Cadmium: a possible etiological factor in peripheral polyneuropathy. *Neurotoxicology*. 1999;20:7–16.

**VINCENT M. 2006.** Expertise en aquaculture-Environnement- pêche- pollution. Saint Maximen. France.

## **W**

**WAALKES M, REHM S, COOGAN T, WARD J.1997** Role of cadmium in the etiology of cancer of the prostate. *Endocrine Toxicology*. 2nd ed. Washington DC.: Taylor and Francis; 1997. 227–243.

**WAALKES MP. 2003** Cadmium carcinogenesis. *Mutat Res*. 2003;533: 107–120.

**WU, S.M., SHIH, M-J. & HO, Y.-C.** 2007. Toxicological stress response and cadmium distribution in hybrid tilapia (*Oreochromis* sp.) upon cadmium exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 145: 218–226.

## **Y**

**YABANLI, M., 2013.** Assessment of the Heavy Metal Contents of *Sardina pilchardus* sold in Izmir, Turkey. *Ekoloji*, 22, 87, 10-15.

**YOSHIDA T, YAMAUCHI H, FAN SUN G., 2004** Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2004;198: 243–252.

## **Z**

**ZEEGERS TH.et al, 1971.** *Spectrochemical Methods of Analysis*, ed. J. D. Winefordner, Wiley-Interscience, New York.

**ZHAO, F.J., et al., 2000.** Zinc hyper accumulation and cellular distribution in *Arabidopsis halleri*. *Plant. Cell. Environ.* 23 : 507-514.

## **Webliographie:**

**Source 1 :** <https://www.aquaportail.com/fiche-poisson-35-sardina-pilchardus.html> consulté en Mai 2020

**Source 2 :** [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_d%27absorption\\_atomique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_d%27absorption_atomique) consulté en Novembre 2020

**Source 3 :** <https://www.agilent.com/cs/library/catalogs/Public/5991-1060FR.pdf> consulté en Novembre 2020