

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 Docteur
en
Médecine vétérinaire
THEME

Synthèse bibliographique sur la pollution marine par les métaux lourds et leurs différentes techniques de dosage

Présenté par :

M^{elle} MOUSSAOUI Dihia
M^{elle} SMAIL Yasmine

Soutenu publiquement, le 20 Décembre 2020 devant le jury :

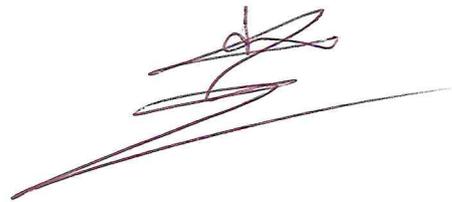
Mme TAIBI Messaouda	Maître de conférences A (ENSV)	Président (e)
Mme MARNICHE Faiza	Professeure (ENSV)	Examineur (trice)
Mme HACHEMI Amina	Maître de conférences B (ENSV)	Promotrice

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 fluid, overlapping strokes that form a stylized representation of the name Dihia Moussaoui.

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 plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toutes nos reconnaissances.

Nous voudrions tout d'abord adresser toute notre gratitude à Mme 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 tenons à exprimer nos vifs remerciements à Mme TAIBI. Enseignante à l'école nationale supérieure vétérinaire qui a accepté de présider le jury de soutenance, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements au professeur MARNICHE. Enseignante à l'école nationale supérieure vétérinaire qui a accepté d'examiner notre travail, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

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.

Enfin, nous voudrions remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de recherche.

A tous nos enseignants de l'ENSV



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

II

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 **Dihia 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 abréviations</i>	<i>VIII</i>
<i>Résumé(s)</i>	

INTRODUCTION GENERALE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : généralités sur la pollution marine

I.1. Définition de la pollution marine	4
I.2. Origine de la pollution marine	4
I.3. Les différents types de pollution	8
I.3.2. Biologique	9
I.3.3. Chimique	9
I.3.1. Physique	9
I.4. Pollution méditerranéenne et en Algérie	10

Chapitre II : La pollution métallique

II. Définition des métaux lourds	13
II. Source des métaux lourds dans la mer	14
III. Situation générale des métaux lourds en méditerranée	16
IV. Comportement des métaux lourds et biodisponibilité	17
V. Cycle biogéochimique des métaux lourds	17
VI. Les effets biochimiques des métaux lourds	20
1. La bioaccumulation	21
2. La bioconcentration	21
3. La bioamplification	21
VII. Toxicité des métaux lourds	21
VIII. Présentation des métaux lourds	22
IX. Processus modifiant la toxicité des métaux lourds	26

Chapitre III : Outils de diagnostic des métaux lourds

III.1. Types de spectroscopies	28
--------------------------------	----



III.1.2. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	29
III.1.2.1. Principe de la SAA	30
III.1.2.2. Appareillage	31
III.1.2.3. La source	31
III.1.2.4. L'atomiseur	32
III.1.3. Applications	36
III.1.4. Avantages et limitations	36
III.2. La spectroscopie atomique d'émission (SEA)	37
III.2.1. Principe	37
III.2.2. Appareillage	38
III.2.3. Atomiseurs/ Excitateurs	38
III.2.3.1. La flamme	39
III.2.3.2. L'arc ou l'étincelle	40
III.2.3.3. Excitation à l'aide d'une source à décharge lumineuse	40
III.2.5. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP- MS)	40
III.2.5.1. Principe de la méthode	41
III.2.5.2. Principe de l'analyse	42
III.2.6. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif	43
III.2.6.1. Principe de l'émission atomique	44
III.2.6.2. Principe de l'ICP-AES	44
III.2.6.3. Avantages de la technique	45
III.3. LA Spectroscopie de fluorescence atomique	46
III.3.1. Principe	47
III.3.2. Les principaux types de fluorescence atomique	47
III.3.3. Les inconvénients	48
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51



Liste des tableaux

<i>Tableau 01 :</i>	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds	15
<i>Tableau 02 :</i>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	16

Liste des figures

Figure 1 :	Origine des déchets aquatiques	5
Figure 2 :	Utilisation des produits phytosanitaires par les agriculteurs	7
Figure 3 :	Marée noire d'un kilomètre de long au large de Skikda	8
Figure 4 :	Carte de la mer méditerranée, avec ses cantons, les détroits, les îles et les pays bordants	10
Figure 5 :	La méditerranée une zone sous pression	12
Figure 6 :	Rejet des déchets dans la région de Bejaïa, en Algérie	14
Figure 7 :	Cycle biogéochimique du Mercure (Hg)	19
Figure 8 :	Transfert des polluants	19
Figure 9 :	Classification des méthodes spectrales	29
Figure 10 :	Spectromètre d'absorption atomique –AA-7000 series	29
Figure 11 :	L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique	31
Figure 12 :	Schéma d'une lampe à cathode creuse	32
Figure 13 :	Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flemmes	34
Figure 14 :	Schéma d'un four graphite présent dans les spectromètres d'absorption atomique	35
Figure 15 :	Principe de la spectrométrie d'émission atomique	38
Figure 16 :	Conception de base d'un spectrophotomètre d'émission atomique	38
Figure 17 :	Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange.(Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange	39
Figure 18 :	ICP-MS Couplage inductif Spectromètre de masse à plasma	41
Figure 19 :	Schéma du principe de l'Agilent 7500ce	42
Figure 20 :	Un spectromètre ICP-AES.	53

<i>Figure 21</i> :	Principe de l'appareil ICP-AES	45
<i>Figure 22</i> :	Spectromètre à fluorescence AFS200T	46
<i>Figure 23</i> :	schéma d'un spectrophotomètre a fluorescence atomique	47

Liste des abréviations

GESAMP	Groupe mixte d'experts chargé d'étudier les aspects scientifiques de la protection de l'environnement	4
PNUE	Programme des nations unies pour l'environnement	5
PCB	Polychlorobiphényle	7
INRA	Institut national de recherche agronomique	7
Pb	Plomb	13
Hg	Mercure	13
Zn	Zinc	13
Cd	Cadmium	13
Cu	Cuivre	13
Cr	Chrome	13
g/m³	Gramme par mètre cube	13
As	Arsenic	13
Mn	Manganèse	14
Sn	Eteint	14
Ni	Nickel	14
TM	Métaux traces	17
Ph	Potentiel oxydoréduction	18
Ppm	Partie par milliards	18
FC	Facteur de concentration	21
NA29	Cuivre	24
Mg/l	Milligramme par litre	24
Mg/Kg	Milligramme par kilogramme	24
XRF	X-ray fluorescence spectrometry	28
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique	29

<i>HCL</i>	Lampe a cathode creuse	31
<i>AA</i>	Absorption atomique	31
<i>Ar</i>	Argon	32
<i>Al</i>	aluminium	36
<i>Ca</i>	Calcium	36
<i>Sr</i>	Strontium	36
<i>Fe</i>	Fer	36
<i>Vit B12</i>	Vitamine B12	36
<i>UV</i>	Rayonnement électromagnétiques	37
<i>SEA</i>	Spectroscopie d'émission atomique	37
<i>SEF</i>	Spectroscopie à émission de flamme	40
<i>K</i>	potassium	40
<i>Li</i>	Lithium	40
<i>ICP</i>	Plasma à couplage inductif	40
<i>ICP-MS</i>	Inductively coupled plasma mass spectrometry	40
<i>ICP-AES</i>	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif	41
<i>Min</i>	minutes	42
°C	Degré Celsius	43
<i>K</i>	kelvin	44
<i>eV</i>	Electrons-volts	44
<i>g</i>	gramme	45
<i>AFS</i>	Spectroscopie à fluorescence atomique	46
<i>Ba</i>	Baryum	46
<i>HG</i>	Mercure	48
<i>CV</i>	Vapeur froide	48

Résumé :

La pollution marine est un problème mondial qui a sévié durant ces dernières années, étant donné ses effets sur l'écosystème. Les métaux lourds, par leur caractère bioaccumulateur, se concentrent dans l'environnement et constituent actuellement une source de préoccupation dans de nombreux écosystèmes marins.

Cependant cette accumulation peut affecter de façon directe le caractère salubre des organismes marins.

L'étude de l'étendue de cette contamination s'avère très importante pour l'évaluation du potentiel danger dû à la consommation de denrées alimentaires d'origine animale insalubre. Par conséquent plusieurs techniques sont utilisées pour le dosage des métaux lourds dans les organismes marins.

Mots clés : pollution marine, métaux lourds, organismes marins, dosage des métaux lourds.

Abstract:

Marine pollution is a global problem that has plagued the ecosystem in recent years.

Heavy metals, due to their bioaccumulative character, are concentrated in the environment and are currently a source of concern in many marine ecosystems and then public health.

However, this accumulation affects directly the health of marine organisms

The study of the extent of this contamination is very important for the assessment of the potential danger due to the consumption of unsanitary fishing products.

Therefore, several techniques are used for the determination of heavy metals in marine organisms.

Key words: marine pollution, heavy metals, marine organism, determination of heavy metals.

الملخص:

إن التلوث البحري مشكلة عالمية أمت بالنظام البيئي في الأعوام الأخيرة نظرا لتعدد مسبباتها و التي نذكر منها المعادن الثقيلة, و ذلك بسبب طبيعتها التراكمية أحيائياً، في البيئة، اذ تشكل حالياً خطراً كبيراً في العديد من الأنظمة البيئية البحرية. ومع ذلك، من المرجح أن يؤثر هذا التراكم تأثيراً مباشراً على صحة الكائنات البحرية، و بذلك على صحة الانسان نظراً لكثرة استهلاكه لها.

و دراسة مدى هذا التلوث هامة جداً لتقييم الخطر المحتمل الناجم عن استهلاك الاغذية الغير الصحية. ولذلك، تستخدم عدة تقنيات لتحديد المعادن الثقيلة في الكائنات البحرية.

الكلمات المفتاحية: التلوث البحري، المعادن الثقيلة، الكائنات البحرية، تعيير المعادن الثقيلة.

Introduction générale

Le milieu aquatique constitue près de 71% de la superficie de la terre, et l'équilibre de notre planète en dépend fortement. En effet, la pollution de ce milieu risque de provoquer de grands dégâts écologiques (**RAMADE, 2007**). L'eau est devenue un véhicule de nombreux déchets domestiques et industriels venants principalement des zones littorales des plateaux continentaux, et retrouvés dans les surfaces et les fonds océaniques. La qualité de ces hydro-systèmes s'est ainsi gravement altérée, en raison de l'accumulation intense de ces déchets rejetés dans le milieu naturel.

À l'époque, le littoral, était exposé incessamment aux effluents polluants rejetés dans la mer d'une manière directe ou qui y sont drainés indirectement. Le manque de souci dans le passé à propos des décharges de produits hautement toxiques dans le milieu côtier, est attribué à l'hypothèse selon laquelle les océans sont des réceptacles à dilution et/ou à enlèvement infinis. Aujourd'hui ce concept n'est plus toléré. On parle de capacité d'acceptation d'un milieu. Jusqu'aux années 1950, on admettait que le pouvoir auto-épurateur et la capacité d'assimilation de la Méditerranée suffisait à contenir les grands problèmes de pollution (**CHASSARD-BOUCHAUD, 1995**).

La zone méditerranéenne a été classée par le PNUE (1990) comme l'une des cinq régions du monde où les problèmes environnementaux sont les plus graves, alors que cette mer méditerranée est classée parmi les sept mers les plus menacées par la pollution marine. Les activités anthropiques (la pollution du milieu marin, la pêche irresponsable, l'urbanisation anarchique du littoral, etc.), ont rendu les écosystèmes méditerranéens dangereusement vulnérables.

Cependant, plusieurs classes de contaminants potentiellement toxiques, affectent la qualité des eaux et des produits de cette mer, on distingue essentiellement des contaminants suite à une pollution d'origine chimique (contaminants organiques et inorganiques) qui, constitue actuellement un problème majeur. En effet, la présence de ces éléments dans l'environnement marin, notamment dans les denrées alimentaires ou dans les produits de la pêche représente un risque potentiel pour la consommation humaine (**DINA et al., 2012**).

Parmi ces substances chimiques dangereuses, nous signalons « Les métaux lourds ».

Les métaux lourds sont des substances toxiques présentes naturellement dans l'environnement ou découlant des activités industrielles. Lorsqu'ils sont absorbés via l'aliment, ils peuvent entraîner des dysfonctionnements ou s'accumuler dans l'organisme (Ex : Le cadmium dans les reins) (AFSCA, 2014)

Ces polluants appelés aussi "Eléments traces métalliques" ou ETM, se distinguent des autres polluants chimiques par une forte résistance et une faible biodégradabilité et un important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique, et se trouvent ainsi dans tous les compartiments de l'écosystème marin ce qui pourrait être nuisible aussi bien à la population qu'à la faune et la flore.

Le littoral Algérien n'échappe pas à cette forme de pollution chimique. En effet, la majorité de la population est installée le long du littoral, et a augmenté de 95% au cours des trente dernières années, de 22 millions d'habitants en 1985 à 40,4 millions en 2015. Une aggravation des conditions peut être observée sur de grandes sections du littoral, en particulier dans les golfes proches des plus grandes agglomérations (45% de la population) comme Alger, Oran et Annaba, et à proximité des et les zones portuaires d'Arzew, Bejaia, Ghazaouet et Skikda. Dans la zone côtière Algérienne, eaux usées industrielles domestiques et non traitées les effluents représentent une source majeure de contamination chimique pour l'environnement aquatique local (INAL et al., 2018).

Face à cette situation inquiétante, des études ont été menées afin de connaître la qualité de ces rejets et ont pu mettre en évidence la présence des contaminants dangereux tels que les métaux lourds dans les organismes marins et les produits de pêche tels que les poissons (la sardine...).

Cette synthèse bibliographique est une approche globale de la pollution marine, et métallique et ses effets sur la faune et la flore. Et les différentes techniques qui permettent le dosage des métaux lourds.



Dans cette optique, notre travail vient mettre en avant les grandes lignes de cette problématique, et s'étale ainsi sur quatre (03) chapitres :

- ✚ Le premier chapitre recouvre d'une façon assez large des généralités sur la pollution marine, ses types et ses origines.
- ✚ Le deuxième chapitre englobera les généralités sur les métaux lourds, en mettant l'accent sur la pollution métallique, ses propriétés et une étude de quelques-uns.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques de dosage des métaux lourds.
- ✚ Et finir par une conclusion et perspectives.



Chapitre I. _

Généralités sur la pollution marine

Une grande quantité de déchets et polluants est rejetée chaque année dans les océans. Beaucoup n'existent que depuis une cinquantaine d'années. Les courants marins les répandent d'un bout à l'autre de la planète. La pollution des eaux est un facteur de destruction bien plus important pour l'écosystème marin, ainsi qu'au organismes marins et aux produits de pêche.

I. Généralités sur la pollution marine

I.1. Définition de la pollution marine

La pollution marine est une altération de la qualité du milieu marin, de ces deux parties aqueuses (l'eau de mer et des océans) et particulière (le sédiment et les fonds marins) (**RAMANDE, 1982**). En effet, le terme « Pollution » a été défini plus précisément pour la première fois lors de la conférence de Stockholm de 1972. Cette définition a été reprise par le GESAMP (Groupe mixte d'experts chargé d'étudier les aspects scientifiques de la protection de l'environnement marin) et adaptée au milieu marin par la convention de Montego Bay de 1982 dans son premier article, où la pollution du milieu marin est définie comme étant :

« L'introduction directe ou indirecte, par l'homme de substances ou d'énergie dans le milieu marin, y compris les estuaires, lorsqu'elle a ou peut avoir des effets nuisibles tels que des dommages aux ressources biologiques et à la faune et à la flore marine, des risques pour la santé humaine, des entraves aux activités maritime, y compris la pêche et les autres utilisations légitimes de la mer, des altérations à la qualité de l'eau de mer du point de vue de son utilisation et des dégradations de valeurs d'agrément » (**KRACHAI, 2006**).

I.2. Origine de la pollution marine

Les déchets marins augmentent de plus en plus dans le monde (**BARNES et al., 2009**) et sont considérés comme un problème émergent menaçant la biodiversité marine. De plus, d'autres types de déchets s'accumulent dans les environnements marins, tels que le verre, le papier, carton (**PNUE, 2011**).



En effet, d'après le Programme des Nations unies pour l'Environnement (PNUE), plus de 80 % de la pollution des mers proviennent de la terre via les fleuves ou par ruissellement et déversement à partir des zones côtières.

C'est donc pour beaucoup, très en amont du littoral, que se détermine une part importante de la qualité des eaux côtières et de la haute-mer. Près de 20 % des pollutions marines ont pour origine les activités en mer dont les rejets d'hydrocarbures ou d'autres substances chimiques (figure 1), les pertes de cargaison ou les immersions de déchets et les rejets atmosphériques. Ces derniers correspondent surtout à la combustion des moteurs (plomb, soufre...) et des incinérateurs (composés aromatiques) (Site web 1, 2020).

Dans le droit international, les sources de la pollution marine sont :

- Les sources et activités terrestres,
- Le transport maritime et autres activités marines comme la pêche et l'aquaculture,
- Les déversements et décharges délibérés (dumping),
- Les activités dans les fonds marins, près de la côte ou offshore,
- Les sources atmosphériques. (Site web 1, 2020)



- ✓ 80% des déchets viennent de l'intérieur des terres
- ✓ 10% sont abandonnés sur les rivages.
- ✓ 10% sont rejetés directement dans la mer.

Figure 1 : origine des déchets aquatiques (site web 2, 2020)

I.2.1. Pollution d'origine terrestre



Environ 80% des déchets présents dans la mer sont issus des activités humaines sur la terre (et s'y retrouvent par le biais des canalisations, des eaux usées, des rejets industriels ou encore directement jetés).

En effet, de nombreux polluants proviennent d'endroits fixes ou de structures données, on parle alors de « source ponctuelle de pollution », quand la pollution ne provient pas d'un point précis, on parle de « source diffuse de pollution ». (CHRISTINA *et al.*, 2012).

Cependant, les origines de la pollution marine provenant des terres varient selon :

I.2.1.1. Décharges côtières incontrôlées (La littoralisation et l'industrie)

Constitue la première grande source de la pollution des eaux. En réalité, les régions côtières (essentiellement les régions méditerranéennes), ont connue, d'une part, une majeure expansion démographique et la littoralisation, ce qui placent cet écosystème sous pression ; surtout que la population des pays méditerranéens a doublé, passant de 240 millions en 1960 à 480 millions en 2010. D'autre part, la région a également connu une grande croissance économique (site web 3, 2018) et industrielle. Ainsi, la plupart des industries doivent se débarrasser de résidus chimiques provenant de certaines étapes de fabrication (par ex., sels de mercure et fongicides dans la production de pâte à papier) et, quelquefois, de déchets solides comme des boues (par ex. provenant du traitement des minerais d'oxydes d'aluminium et de titane), ainsi que les rejets des usines de dessalement qui ne comprennent pas seulement l'effluent de saumure concentrée, les désinfectants et les agents antisalissure (antifouling) (ABU QDAIS, 1999) mais également des eaux chaudes et des effluents aqueux tels que les distillats et condensats d'éjecteur (PNUE, 2001).

I.2.1.2. Pollution urbaine (domestique)

Elle provient des agglomérations côtières ou fluviales qui ne possèdent pas de systèmes de collecte et de retraitement des déchets et des eaux usées efficaces.

Les eaux résiduaires urbaines sont un mélange d'eaux ménagères, d'eaux résiduaires d'origine industrielle, et d'eaux pluviales. En effet, la défaillance des réseaux de collecte des eaux usées et des stations d'épuration ou l'arrivée en station de polluant dont le traitement d'élimination n'est pas prévu, est susceptible d'entraîner des éléments indésirables dans les eaux.

I.2.1.3. Pollution agricole



L'intensification de l'utilisation des engrais (chimiques et organiques) (figure 2), pesticides, herbicides, fongicides, par la plupart des agriculteurs notamment sur le pourtour méditerranéen, reste jusqu'aujourd'hui, l'une des principales sources de pollution de la mer.

Ces produits appartiennent à la grande famille des PCB's (polychlorobiphényles) que l'on retrouve dans nos assiettes, mais surtout dans les cours d'eau puis les mers, les océans et les poissons. D'après l'INRA, (Institut National de Recherche Agronomique), les deux principaux polluants retrouvés dans l'étude du transfert de l'eau sont les pesticides et les nitrates (**BOURGON, 2018**). Or, une grande partie de ces produits n'est pas consommée par la plante. Dans les champs comme en ville, l'écoulement des eaux de pluie transportent énormément de polluants, dont les pesticides (**site web 4, 2020**), ainsi que ces doses d'engrais non utilisées se retrouvent dans les eaux de surface après lessivage des sols. (**ADJAGODO et al., 2016**).



Figure 2 : utilisation des produits phytosanitaires (site web 5, 2020).

I.2.1.4. Rivières et les cours d'eau

La pollution des rivières et fleuves est due principalement à la présence d'activité humaine, et d'usines industrielles à proximité. Quatre millions de tonnes de déchets présents dans les océans proviennent des rivières et 88 % à 95 % de ce volume est issu de seulement dix fleuves, les plus pollués au monde (**JULIE, 2018**). Les pesticides, hydrocarbures, plastifiants, médicaments et toute sorte de polluant pouvant affecter ces cours d'eaux ainsi que la mauvaise gestion et le mauvais traitement de ces eaux, contribuent fortement à la pollution des mers.

I.2.2. Pollution atmosphérique



Le transfert dans l’océan d’éléments chimiques provenant de l’atmosphère exerce depuis de longue date, un impact sur ces océans (sources de nutriments, influence sur le pH, par exemple). **(ROBERT et al., 2009).**

En effet, les émissions en provenance des véhicules ou de l’industrie peuvent entrer dans le cycle de l’eau lors de l’évaporation et de la condensation des gouttelettes qui forment les nuages. Ces émissions ‘‘atmosphériques’’ retournent donc (en partie) sur terre par les précipitations. Les pluies peuvent tomber directement sur la mer ou finir dans la mer via les cours d’eau et les fleuves. **(CHRISTINA et al., 2012).**

I.2.3. Pollutions liées aux activités maritimes

Cette source de pollution est représentée en faible proportion par rapport à la pollution d’origine terrestre, c’est la principale cause des marées noires (figure 3). En effet, des fuites d’hydrocarbures ont lieu quotidiennement à travers le monde (problèmes techniques, accidents...etc), et environ 165.000 tonnes d’hydrocarbures se répandent chaque année dans les océans suite à des accidents de navires **(CHRISTINA et al., 2012).**

Selon le PNUE, les pollutions marines par déversement d’hydrocarbures ne se limitent pas aux spectaculaires marées noires, liées à un accident technologique. Ces dernières ne représentent que 8% de la pollution et l’extraction offshore seulement 3%. L’essentiel de la pollution est le produit des fuites naturelles (47%), du dégazage des navires (21,6%), des sources terrestres (11%). **(GOEURY, 2014).** Causant ainsi, de graves dégâts aux écosystèmes marins et côtiers.



Figure 3 : Marée noire dans la région de Skikda (site web 6, 2020)

I.3. Types de pollution marine



I.3.1. La pollution biologique

Il s'agit d'une pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.), qui proviennent des rejets d'eaux usées.

Les eaux d'égout chargées d'effluents domestiques, celles qui sont produites par de nombreuses industries alimentaires, par les papeteries, etc., exercent une influence catastrophique sur la qualité des eaux fluviales dans lesquelles elles sont rejetées, en l'absence de traitement épurateur (**RAMADE, 2005**). Il peut également s'agir de l'introduction d'une espèce marine dans une zone où elle est normalement absente et dans laquelle elle a un impact non négligeable (**GRAVEZ ET BERNARD, 2006**), ce processus de pollution biologique s'explique par la contamination avec des organismes du fouling amenés des mers tropicales sur le corps des navires (**PITIS, 1971**).

I.3.2. Pollution chimique

La pollution chimique regroupe l'ensemble des éléments toxiques dus à la présence des composés chimiques organiques ou inorganiques qui peuvent avoir diverses origines industrielle, agricole, domestique, urbaine, etc. Ce sont ainsi des milliers de substances chimiques très diverses par leurs origines, leurs natures et leurs propriétés, qui se retrouvent dans les eaux marines à l'état de traces typiquement entre le nano- (10^{-9} gramme) et le microgramme (10^{-6} gramme) par litre en milieu côtier pour les substances métalliques, et entre le pico- (10^{-12} gramme) et le nano gramme par litre pour de nombreux composés organiques (**ALAIN et al., 2013**).

Ce sont des produits chimiques de synthèse (à base d'hydrocarbure, de charbon, de produits halogénés, de l'azote et les pesticides), métaux, acides, qui sont susceptibles d'avoir des effets toxiques ou d'engendrer des nuisances dans les milieux aquatiques, même à de très faibles concentrations dans l'eau ou les sédiments (**BASILICO et al, 2013**), notamment par leurs effets qui peuvent être directe si elle est limitée dans le temps et ne s'accumule pas dans les tissus des êtres vivants affectant directement leur croissance, leur reproduction et leur comportement, ou être chronique dans le cas où les produits toxiques sont non-dégradables, s'accumulent dans les tissus des organismes marins (**HAMZAOU, 1983**), et constituent une menace pour l'homme.

I.3.3. Pollution physique

On parle de pollution physique lorsque le milieu marin est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu (par une centrale hydroélectrique), d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une



usine de regazéification de gaz liquide), d'un rejet liquide ou solide de substances modifiant la turbidité du milieu (boue, limon, macro-déchets...), d'une source de radioactivité (**GRAVEZ ET BERNARD, 2006**).

Cependant, le rejet de chaleur dans l'environnement constitue une forme de pollution physique du milieu naturel capable de provoquer de vrai bouleversement, car d'un point de vue écologique, il existe un paramètre incontrôlable qui est la température du milieu. Or, cette augmentation de température en aval des centrales électriques peut atteindre 7 à 8 °C, qui engendre une modification totale des communautés aquatiques et de leur mode de fonctionnement (**VINCENT, 2006**).

I.4. Pollution Méditerranéenne et Algérienne : Etat des lieux

I.4.1. Pollution Méditerranéenne

“*Mediterranee*” vient du latin "au milieu des terres", la Méditerranée est la plus grande mer intérieure du monde avec une surface de 2,5 millions de km² (**Site web 5, 2020**), et une profondeur qui atteint rapidement plus de 2 000 m sur l'ensemble du bassin maritime.



Figure 4 : carte de la mer méditerranée, cantons, détroits, îles et pays bordants

(**Site web 7, 2020**)

La mer Méditerranée représente seulement 1 % de la surface des mers et des océans sur la planète (**BOURGON, 2018**). En effet, plusieurs circonstances la prédisposent à être une mer fragile vis-à-vis la pollution en provenance des terres qui l'entourent. Une menace qui va croissante avec



l'essor du tourisme et la littoralisation (**Site web 3, 2020**). Les sources de pollution sont diverses, leurs effets aussi, une pollution tellurique : déchets, rejets industriels et des eaux usées, et qui augmente chaque été du fait de la fréquentation touristique.

Une pollution parfois invisible faite de microparticules plastiques, principale source de pollution de la mer, des plateformes d'exploitation des ressources en hydrocarbures, un trafic maritime important avec son lot de dégazages et déballastages, des rejets de produits utilisés dans l'agriculture (**BOURGON, 2018**).

De plus, cette mer est presque fermée ou dite "semi fermée" (figure 4), ce qui fait que la quasi-totalité des déchets qu'elle reçoit y demeurent, en effet, le flux venant de l'Atlantique par le détroit de Gibraltar présente en moins quatre fois le débit moyen des fleuves qui s'y jettent et qui permettent le renouvellement de ses eaux (**Site web 3**). La méditerranée reste donc dépassée par le flux de ces eaux polluées entrant et par sa propre pollution, et reste jusqu'aujourd'hui l'une des mers les plus polluée au monde.

I.4.2. Pollution en Algérie

Le littoral Algérien est devenu l'espace le plus envahi et convoité par la population. Il s'étend sur une bande côtière de 1200 km, et ne représente que 4% du territoire, il constitue essentiellement, un pôle d'attraction économique et industriel. Les deux tiers environ de la population Algérienne, se retrouvent dans cette zone connue par d'importantes potentialités et activités humaines dans divers domaines (industrie, transport, pêche et activités maritimes...) (**Site web 3, 2020**).

D'autre part, l'organisation du littoral a largement été perturbée en raison des aménagements effectués, et qui ont affaibli, voire brisé l'équation de l'écosystème (**BOUROUMI, 2014**). En effet, le littoral algérien se distingue par une urbanisation massive, à laquelle s'ajoute des problèmes environnementaux de différentes natures tel que : industrielles, agricoles, domestiques (figure 5).

L'Algérie est accusée de polluer la mer Méditerranée. Dans un rapport intitulé « La pollution de la Méditerranée : état et perspectives à l'horizon 2030 », elle produit annuellement 4,4 milliards de sacs en plastique (**BELABED, 2019**), qui représente 95% des déchets. De plus, l'Algérie, est le principal pays producteur de pétrole de la région : Rejets de 10 000 t/an dus à des fuites d'exploitation en mer (**COURTEAU, 2011**).

Une étude effectuée par le mouvement écologique algérien et l'association italienne « Chronos » montre que 60% de nos plages sont polluées, au point qu'elles devraient être interdites à la baignade (**SEKKAL, 1991**). Toute cette eau polluée donc, se meurt dans la nature et aboutit à un vrai danger



à l'environnement sans que cette situation suscite une prise de conscience sur les effets secondaires qu'elle peut provoquer sur la faune et la flore.



Figure 5 : pollution domestique dans la région de Bejaia (FOUDIL, 2019)



Chapitre II. _

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/m³. (**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 6).

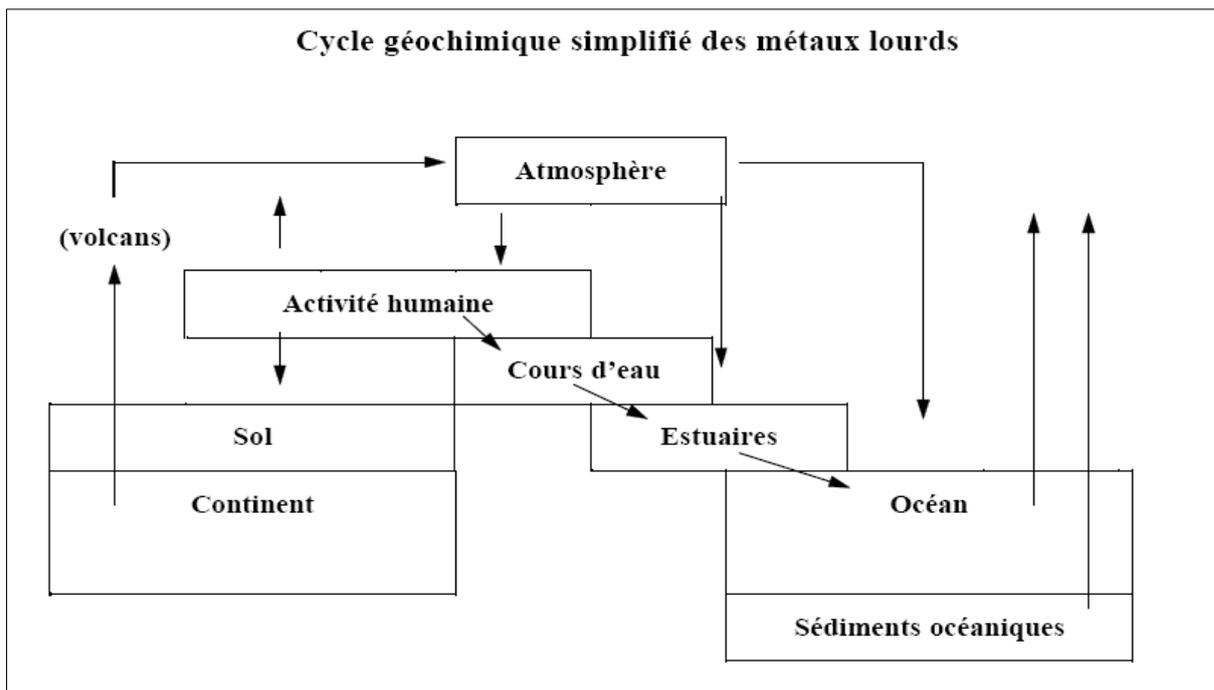


Figure 6 : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds (MIQUEL, 2001)

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 (Tableau1) 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.* in BOULKRAH, 2008)

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. 1992)

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 (TM) 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 7) :

- 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.

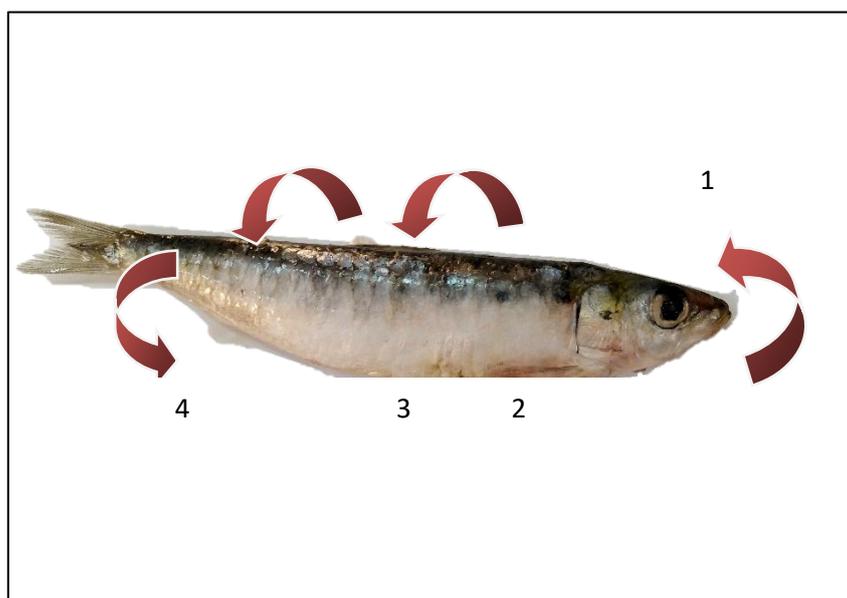


Figure 7 : transfert des polluants dans la sardine (Photo et synthèse personnelle, 2020)

(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...) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (Chrome, Nickel, Manganèse...) 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 II) (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 50ppm. (**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, delà 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 III. _

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 9)

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)

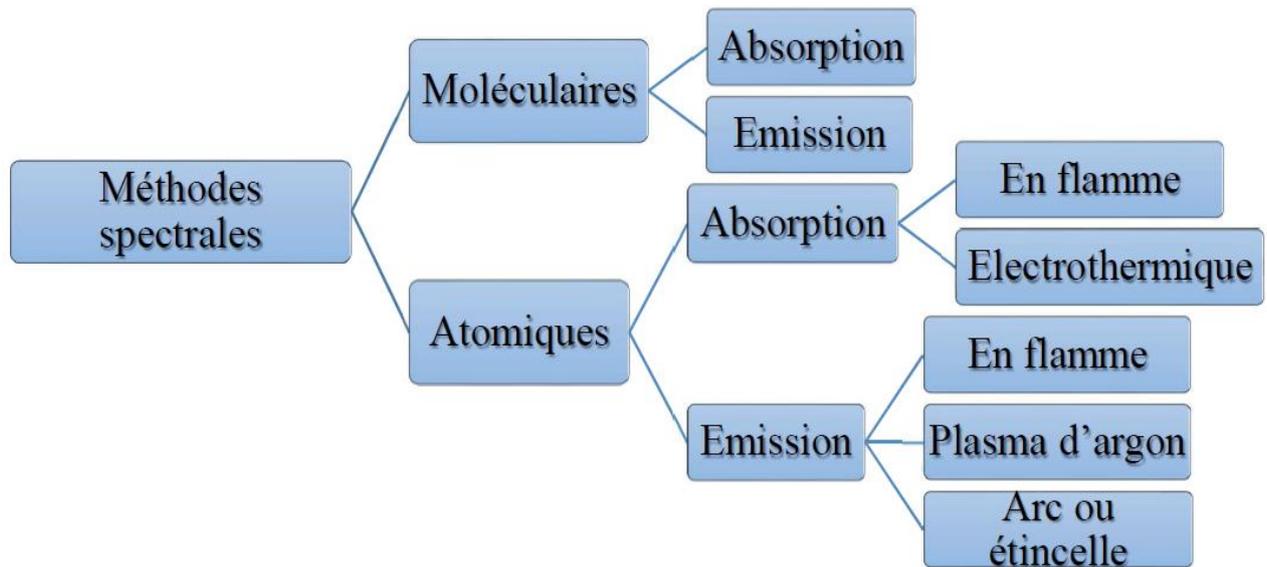


Figure 9 : classification des méthodes spectrales (ADOUANI, 2020)

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

La spectroscopie d'absorption atomique (Atomic absorption spectroscopy ou SAA) (figure 10) 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 10: spectromètre d'absorption atomique (site web 8, 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 fondamental). 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 11). 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), ΔE écart d'énergie en joules. (ADOUANI, 2020)

IV.1.2.2. Appareillage

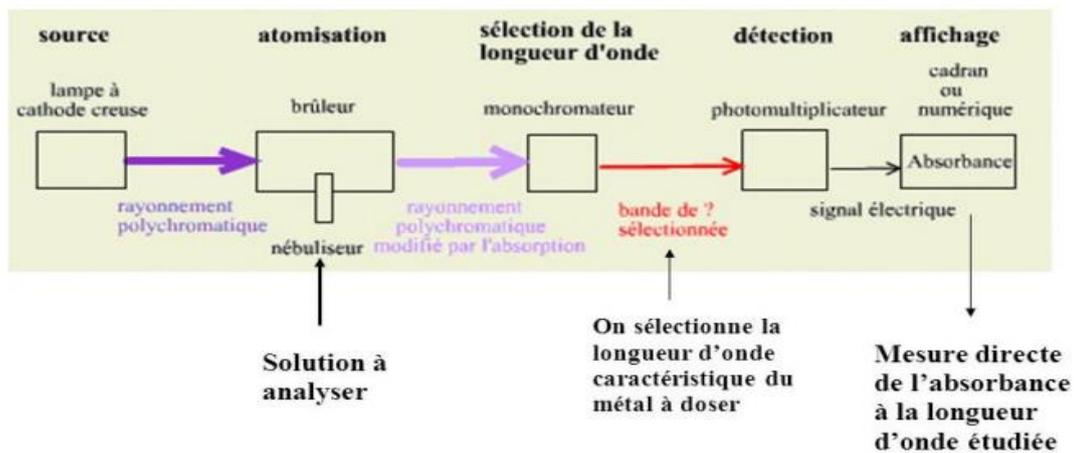


Figure 11 : appareillage en spectrométrie d'absorption atomique (KACIMI, 2020)

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 12)

Les lampes à cathode creuse (HCL) sont des lampes à décharge, conçues pour une utilisation dans des instruments 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)

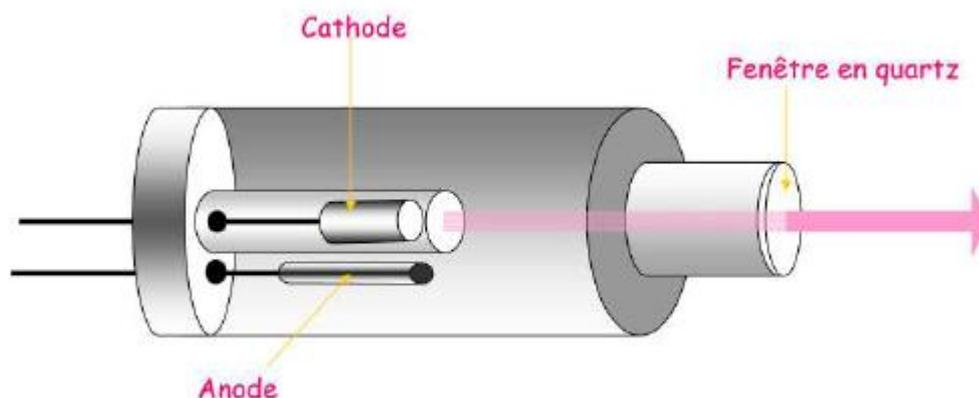


Figure 12 : schéma d'une lampe à cathode creuse (ADOUANI, 2020)

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 : (voir Figure 13)

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).

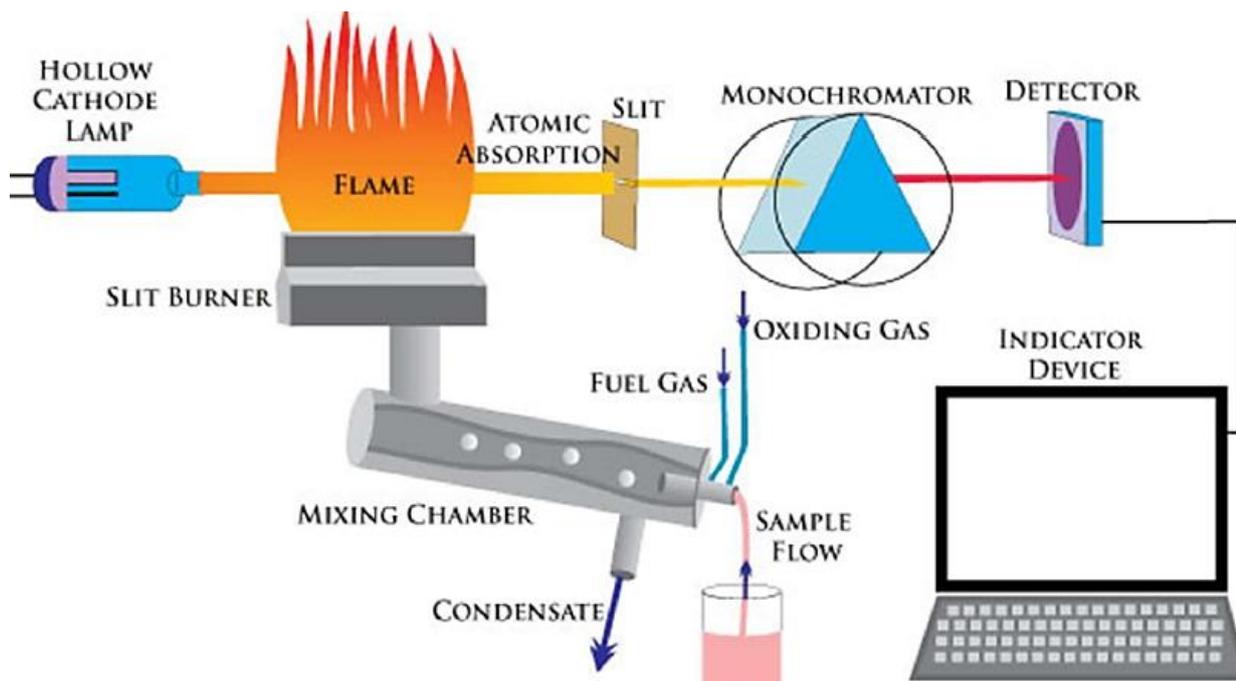


Figure 13 : schéma d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme (ADOUANI, 2020).

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 14). 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).

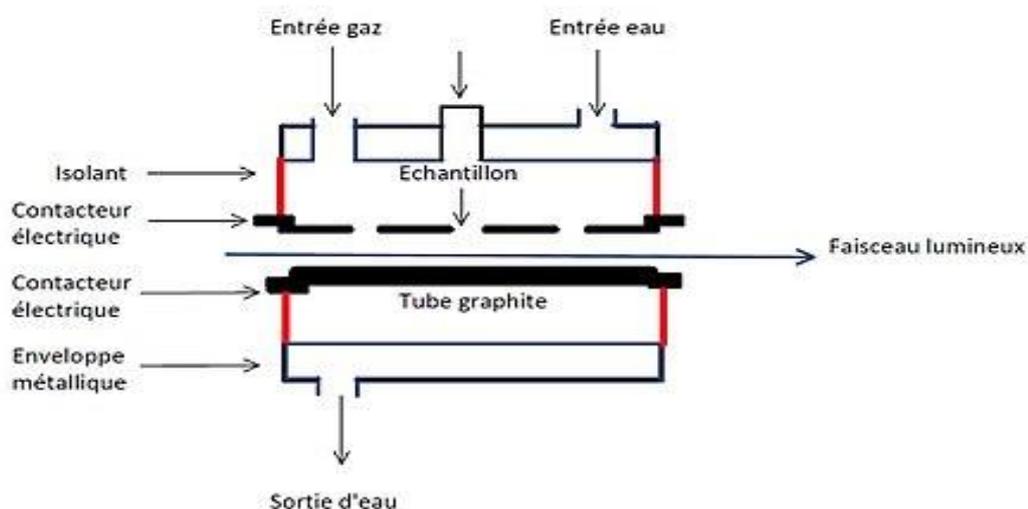


Figure 14 : schéma d'un Four graphite présent dans les spectromètres d'absorption atomique (TOMAS *et al*, 2006)

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 desquelles 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 15)

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)

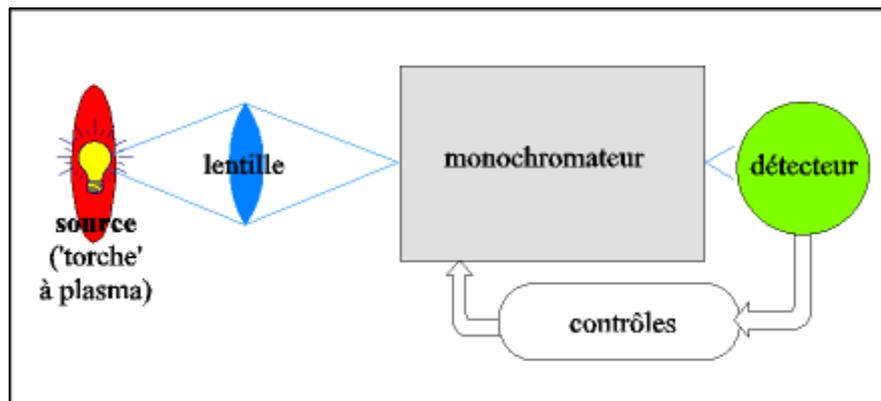


Figure 15 : principe de la spectrométrie d'émission atomique (BOUCHEFRA, 2011)

V.2.2. Appareillage (Figure 16)

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).

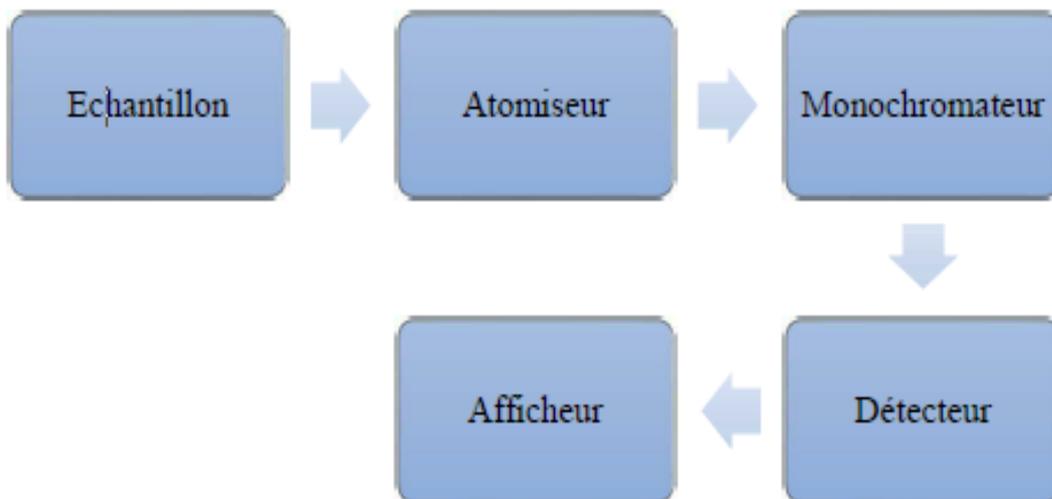


Figure 16 : conception de base d'un spectrophotomètre d'émission atomique (ADOUANI, 2020)

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

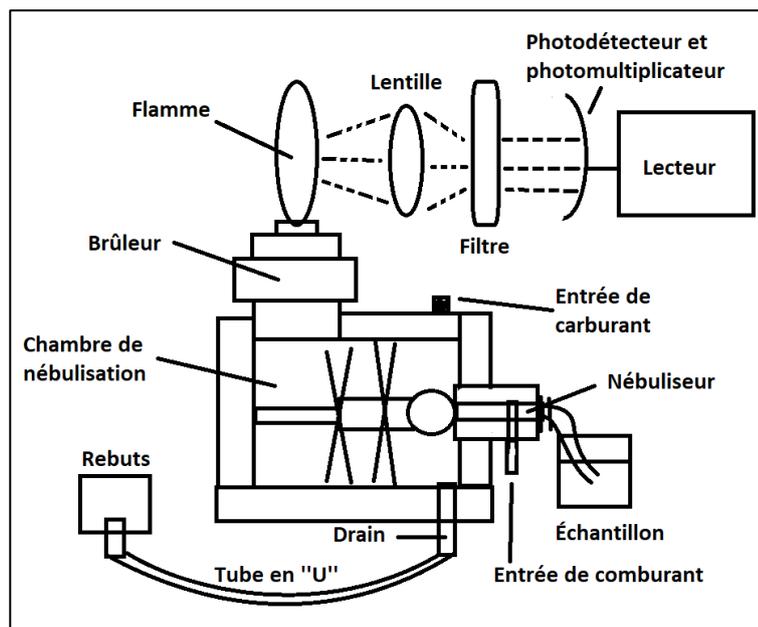


Figure 17 : schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange.(Schéma d'un spectrophotomètre de flamme à prémélange (THIERRY, 2017))

En fonction de la tâche, différentes flammes sont utilisées pour exciter les différents atomes (en utilisant différents gaz combustibles) (Figure 17). 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 18), 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**).

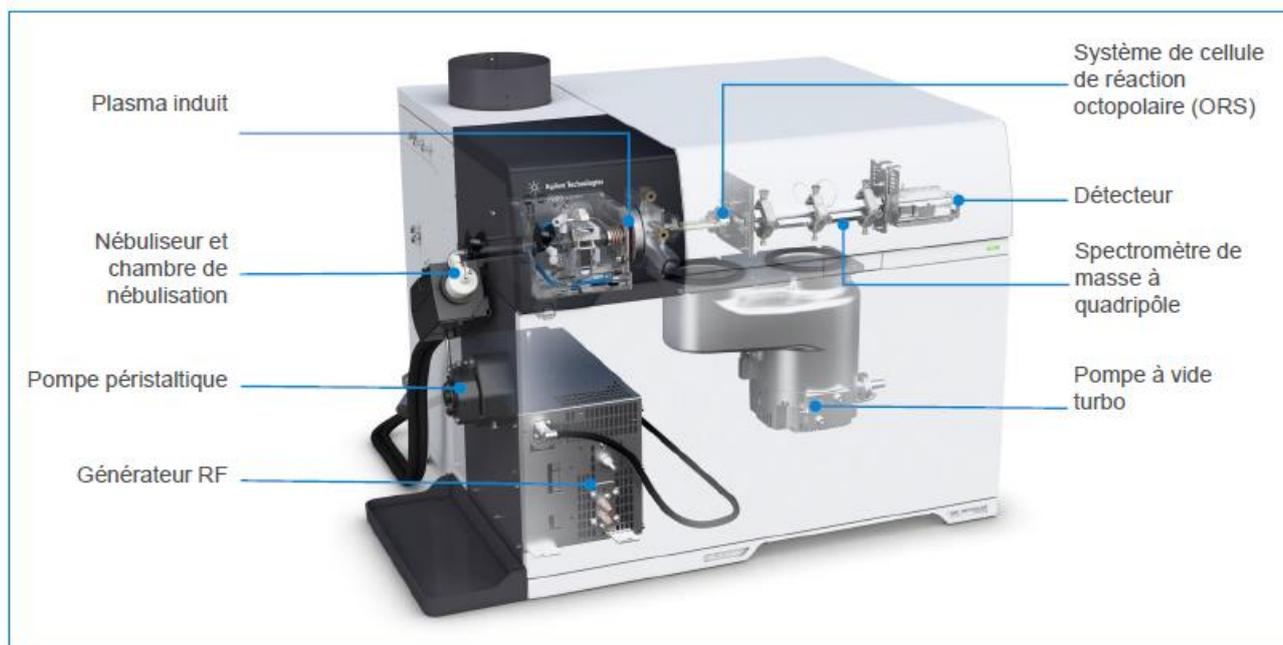


Figure 18 : ICP-MS Couplage inductif Spectromètre de masse à plasma (AGILENT, 2016)

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 à couplage inductif (ICP). L'argon gazeux à haute température (8000 à 10000 K) et fortement ionisé, décompose la matrice, atomise et ionise les espèces introduites avant de les transférer vers le spectromètre de masse (MS) (Figure 19) 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, placé 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)

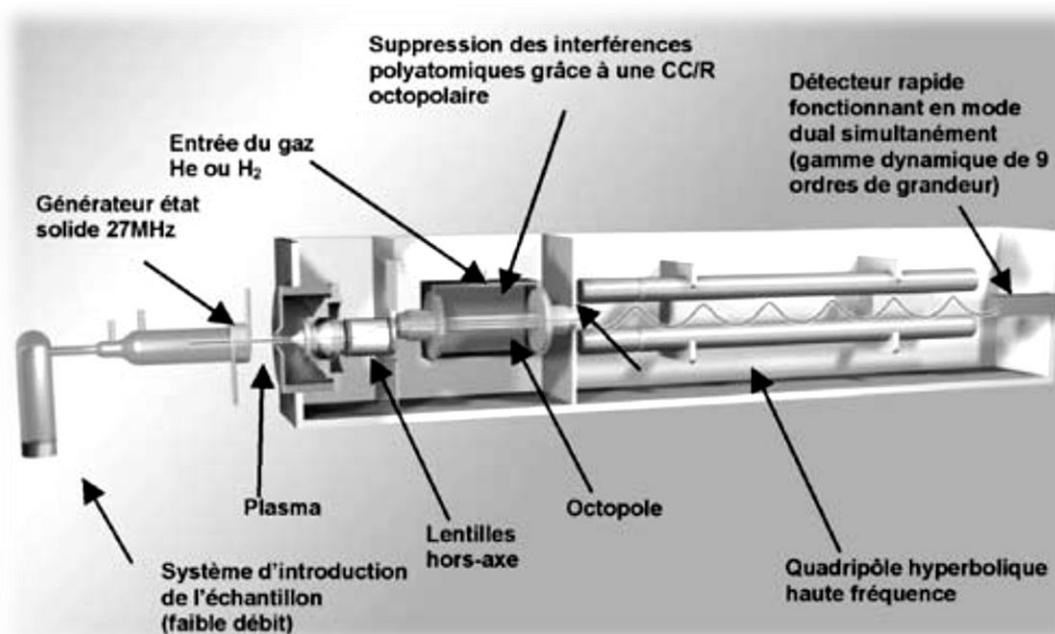


Figure 1: schéma de principe de l'Agilent 7500ce.(DARROUZES, 2007)

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 μm 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 20 : spectromètre ICP-AES. (Cjp, 2009)

La spectrométrie d'émission (Figure 20) 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 ν transportant l'énergie $h.\nu$:

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

Avec :

ν : la fréquence du rayonnement lumineux, h la constante de Planck ($h \approx 6,626. 10^{-34} \text{Js}$).

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

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

IV.2.6.2. Principe de l'ICP-AES

- **Source (Figure 21)**

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)**.

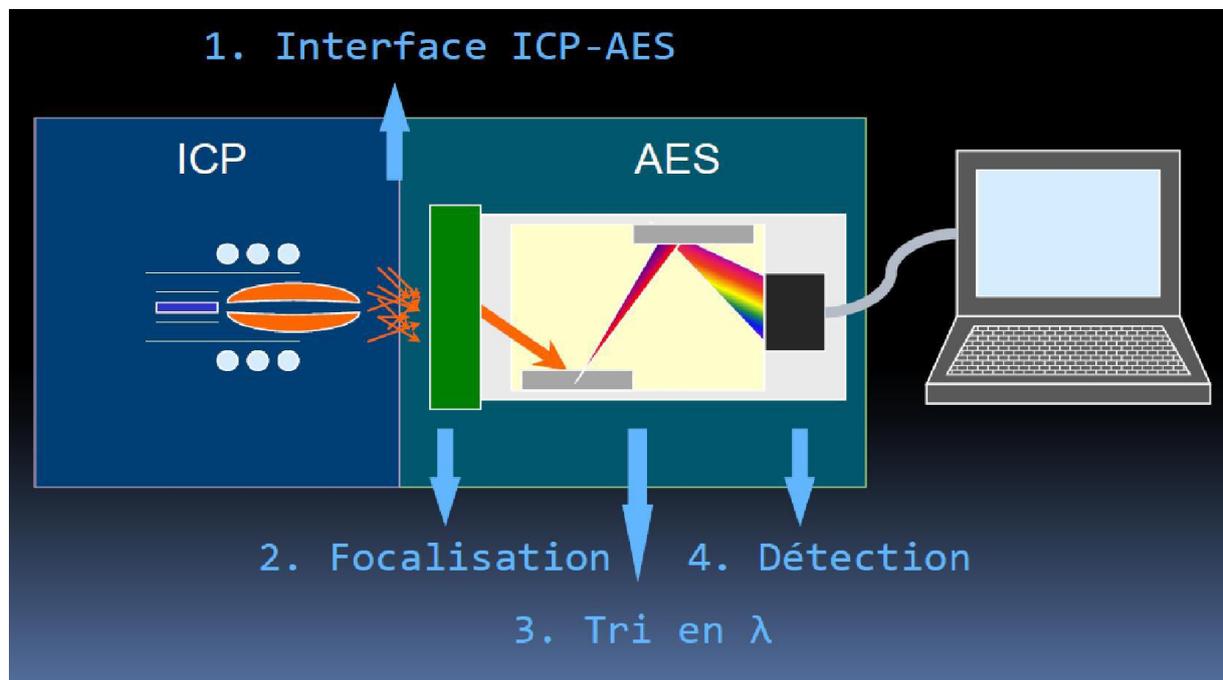


Figure 21 : principe de l'appareil ICP-AES (DEHBI ALAOUI, 2015)

- **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 22 : 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 22). **(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.

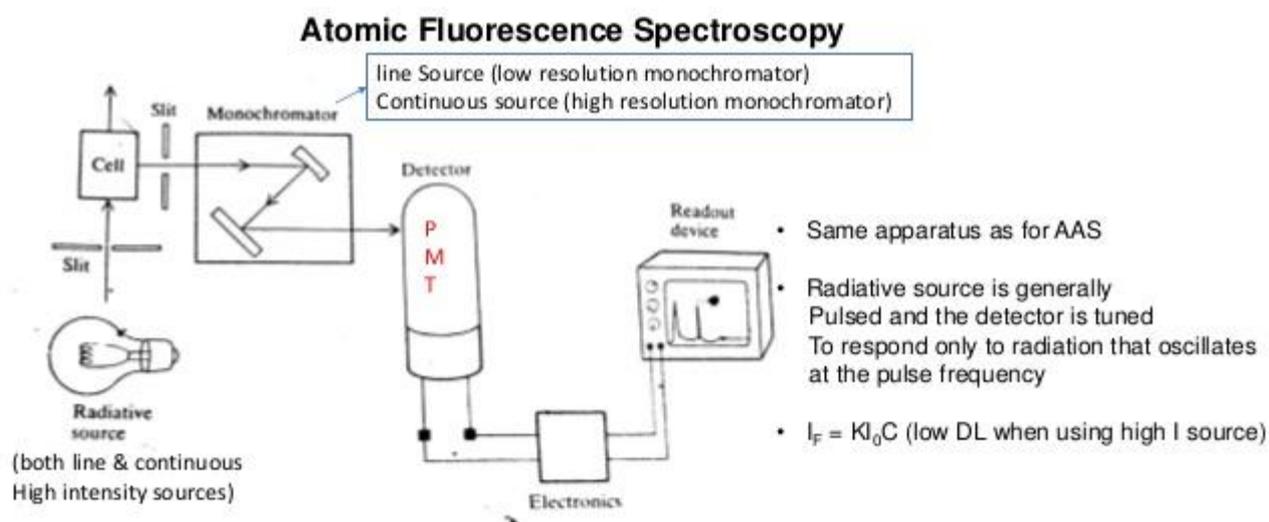


Figure 23: schéma d'un spectrophotomètre a fluorescence atomique (SAJJAD, 2019)

IV.3.2. Principaux types de fluorescence atomique (Figure 23):

- 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**)

Conclusion

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons constaté l'ultime danger que peut induire une pollution d'origine chimique sur les écosystèmes marins. Parmi ces polluants chimiques, on distingue essentiellement les éléments de traces métalliques.

Les métaux lourds sont des substances toxiques pour les organismes marins étant donné leur caractère bioaccumulateur. Leur présence dans l'environnement marin notamment dans les denrées alimentaires ou les produits de pêche représente un risque potentiel pour la consommation humaine entraînant ainsi des dysfonctionnements dans l'organisme.

Au terme de cette étude, nous trouvons judicieux voir primordial d'effectuer une estimation de la teneur de ces contaminants chimiques dans les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine et étudier l'impact éventuel d'une contamination possible.

L'étude que nous allons réaliser en perspective sur terrain va se fonder sur une espèce marine comestible, disponible et largement consommée, comme matrice d'étude. Une étude qui va certainement nous avancer des données épidémiologiques et une estimation du danger que court le consommateur dans une assiette de produits de pêche commercialisés et consommés en Algérie.

Référence bibliographiques

A

ABARNOU A., 2013., Sandrine ANDRÈS, Melissa DALLET, Gilles BOCQUENÉ, « La pollution chimique de l'environnement marin ».

ABU QDAIS HANI, A., 1999. Environmental Impacts of desalination plants on the Arabian Gulf San Diego Proceeding, 1999 Vol. III.

ADJAGODO et al., 2006. Flux des polluants liés aux activités anthropiques et risques sur les ressources en eau de surface à travers le monde (synthèse bibliographique). Larhyss Journal, ISSN 1112-3680

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.

AGILENT TECHNOLOGIES, 2019. Guide de maintenance et de résolution d'anomalies pour l'absorption atomique.

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.

ALAIN ABARNOU, et al., 2013. La pollution chimique de l'environnement marin. Institut océanographique.

ANTOINETTE ADJAGODO1,2, Micheline AGASSOUNON DJIKPO TCHIBOZO1,2*,

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

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.
- BAGHDADI MAZINI D., 2012.** Pollution de l'environnement marin et santé humaine : Mesure, évaluation et Impact des contaminants chimiques et biologiques dans les produits de la pêche au niveau du littoral marocain. Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. P12,16,17.
- 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
- BARNES, D.K.A., et GALGANI., RICHARD C. THOMPSON et BARLAZ M., 2009.** Accumulation and Fragmentation of plastic debris in global environments. Philos. Trans. Roy. Soc. B: Biol. Sci. 364, 1985–1998.
- BASILICO L., et al, 2013.** « La pollution chimique de l'environnement marin ». La contamination chimique des milieux aquatiques Outils et méthodes pour le diagnostic et l'action. La collection « Les rencontres-synthèses », page 9
- BELABED S., 2019.** Pollution marine : Le ministère de l'environnement et l'UE lancent une campagne de sensibilisation
- 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).
- BENMANSOUR, N. 2009.** Contribution à l'étude de l'anchois (*Engraulis encrasicolus*, (1758) de l'escrime Ouest Algérien (Ghazaouet et Beni saf) recherche de quelque 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. p15.
- BENSAKHRIA A., 2018.** Facteurs influençant la toxicité d'une substance.
- BERKANI. A, 2011.** « Contribution à l'étude de la croissance du *Pagellus acarne* (Risso, 1826) dans la baie de Bou-Ismaïl ».

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.

BINEY CHET et al, 1991. Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain. Rapport de la troisième session du groupe de travail sur la pollution et les pêches Accra, Ghana, 25-29.

BINEY, C., ANTHONY T., CALAMARI D., KABA N., MBOME I., NAEVE H., OCHUMBA O., OSIBANJO O., RADEGONDE V., et SAAD M.A.H., 1991. La distribution des métaux traces dans le bassin d'amont de Kpong et la basse Volta, Ghana. Dans Perspectives en écotoxicologie aquatique, édité par NK Shastree. Delhi, Inde, Narendra

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. Med. Tome XXX, 37

BOUCHERFA CHADIA, 2011. Spectroscopie d'émission atomique

BOUCHESEICHE C., CREMILLE E., PELTE T. & POJER K, BASSIN, 2002. Pollution toxique et écotoxicologie : Notions de base. Guide technique n°7 du SDAGE Rhône-Méditerranée-Corse, 83p.

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

BOURGON H., 2018. « La Méditerranée poussée à se mettre au vert, pollutions et solutions » 15-38-Mediterranee.

BOURGON H., 2018. par 15-38 Méditerranée « La Méditerranée poussée à se mettre au vert, pollutions et solutions »

BOUROUMI M., 2014. Le littoral Algérien entre dégradation et protection du patrimoine, cas de la commune côtière d'Ain El Türck. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Département d'Architecture.

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.

BOUZIANI, M., 2010. Introduction à la santé environnementale- Dar El Gharb, ORAN. P273-302.

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

BRZÓSKA, M.M., MONIUSZKO-JAKONIUK, J., 2001. Interactions between cadmium and zinc in the organism. *Food Chem. Toxicol.* 39, 967–980.

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

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.

CHAHID, A., Chahid A, Mustapha Hilali , Abdeljalil Benlhachimi , Taoufiq Bouzid., 2014. Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. *Food Chem.*, 147: 357-360.

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.

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

CHRISTINA.K et al 2012. SEOS-Project/

Christina.K et al. SEOS-Project. "Pollution marine"

CHRISTINA.K et al., 2012. SEOS-Project. "Pollution marine"

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

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

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

COURTAUX R., 2011. La pollution de la Méditerranée : état et perspectives à l'horizon 2030.

D

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, et al 2017. Effect of heavy metals on tissue-specific antioxidant response in Indian major carps. Environ Sci and Poll Res 1:15

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.

DURUIBE JO, et al., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. Int J Phys Sci 2:112–118.

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

ELHAJJI A., 2017. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

EL-MOSELHY, et al., 2014. Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. Egypt. J. Basic Appl. Sci., 1(2): 97-105.

F

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

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

FRANÇOIS GITZHOFER, 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 micro 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 contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaire thèse de doctorat. Université Bordeaux I. 376 P.

GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of microplastics in the marine

GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment''(Kershaw, P.J., Ed.). (IMO/FAO/UNESCO/IOC/

UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection).

GHALI S., 2008. Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisations dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister. République Algérienne démocratique et populaire Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Université de 20 août 55-SKIKDA.

GOEURY D., 2014, "La pollution marine", in Woessner Raymond (dir.), *Mers et océans*, Paris : Atlande, Clefs concours.

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

GRIMES M., BOUTIBA Z, BOUDERBALA M, BOUDJELLAL B, BOUMAZA S, BOUTIBA M, GUEDIOURA A, HAFERSSAS, HEMIDA F, KAÏDI N, KHELIFI B., KERZABI F., MERZOUG A., NOUAR A.,SELLALI B., SELLALI- ERABTINE ; H SEMROUD, SERIDI H, TALEB M.Z., TOUABRIAT 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

GUILLAUME BERNARD ET VINCENT GRAVEZ, 2006. « Pollutions marines : les définitions »

H

HAMZAOUI, Z. (1983). Etudes prospectives de la pollution marine dans la baie d'Alger. Mémoire de technicien supérieur en assainissement et entomologie. Institut de technologie de la santé publique, page 86

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

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

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 S, KAWSER A, RAKNUZZAMAN M, -AL- MAMUN H, KAMRUL I., 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.

J

J.-F. CADIOU1, L. A. ROMAÑA1., 2009. Les contaminants chimiques en Méditerranée État, sources et devenir.

JINADASA, et al., 2010. Mercury, cadmium and lead levels in three commercially important marine fish species of in Sri Lanka. Sri Lanka J. Aquat. Sci., 15 : 39-43.

JULIE.L,2018. “Les dix fleuves du monde qui charrient le plus de plastique”

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 des méthode biologiques et physico-chimique. Université des science et technologie HOUARI BOUMEDIENNE.

KRAAK, 1991. Biomonitoring of heavy metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse using the freshwater mussel Dreissena polymorpha. Environ. Pollut. 74, 101–114.

KRACHAI NAIMA, 2006. Impacts des rejets urbains et industriels de la côte ouest de l'algérie (Cas de la Baie d'Arzew). En vue de l'Obtention du Diplôme de Magister

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

L MIGNAUX, MEDDTL, (2010). Référence mai 2011 environnement littoral et marin.

L'Environnement en Poitou-Charentes - Thème Eau" - Édition 2015.

LAFABRIE C, PERGENT G, KANTIN R., PERGENT-MARTINI ET GONZALEZ B., 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

LAWANI R. ADJAGODO A., AGASSOUNON M., TCHIBOZO J., et KELOME C., 2016. « Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaîne trophique à travers le monde ». *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 10(3) : 1459-1472.

LEBLANC.J.C ET VERGER P., GUERIN T., 2004. Étude de l'alimentation totale française. Mycotoxines minéraux et éléments traces. INRA. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation de la pêche et des affaires rurales .72P

LEEMAKERS M.et WATTAYAKORN G., ANGSUPANICH S., 2005. *Trends Anal. Chem.* 24(5), 383–393.**MAHI MOHAMME.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.

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

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

LEVESQUE I., GITZHOFFER 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., BALL, S. A., VIRDEE S., 2000. L'essentiel en écologie. Éd. Berti, Algérie, 400p

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 Matériaux, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire.

MEERT C., LEERMAKERS M., BAEYENS W., DE GIETER M., SMEDTS B., DE BISSCHOP H.C., MORABITO R., QUEVAUVILLER PH., 2006. Quevauviller, Trends Anal. Chem., 25, 1–10.

MIGNAUX L.et MEDDTL, (2010). référence mai 2011 environnement littoral et marin.

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.

N

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, 27.

Nations Unies Atlas des océans des Nations Unies. Portail Internet. URL : 11.12.2008

NELLY C. KELOME 1,3 et Rébecca LAWANI1, 2016. « Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaîne trophique à travers le monde ». Int. J. Biol. Chem. Sci. 10(3): 1459-1472, 2016

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

OLMEDO, P., 2013. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. Environ. Int., 59: 63-72

OTMANI H., 2018. « Evaluation de la toxicité de quelques métaux lourds sur le comportement d'un modèle animal du groupe des Coelomates ». Thèse de Doctorat en Toxicologie, Université Badji Mokhtar - ANNABA. (), p7.

P

PANGAS AG., 2020. Siège principal. Département Marketing/Communication. Industriepark
10 CH-6252 Dagmersellen

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., AMARA A., BISSON M., HULOT C., MARESCAUX N., 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.

PITIS I et VALENTINA LACATUSU, 1971. « Pollution biologique de l'eau du port de
Constantza (mer Noire) avec *Mercierella enigmatica* »

PNUE, 2001. Programme des Nations Unies pour l'environnement. Assemblée générale
Documents officiels Cinquante-septième session Supplément No 25 (A/57/25)

POONAM K., 2004. Biological markers for metal toxicity, 335–349.

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. Environmental
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

RAMADE F., 2005. « Eléments d'écologie - Ecologie appliquée ».

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

RAMADE F.,2005. « Eléments d'écologie - Ecologie appliquée ».

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

RAMANDE., 1982. Pollution des eaux marines

ROBERT A., 2009. «Les impacts des dépôts atmosphériques dans l’océan sur les écosystèmes marins et le climat». Bulletin n° : Vol 58 (1).

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

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, Paleoecology 89(1-2): 47-64

S

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

SCHROEDER H.A., 1970. Chromium deficiency as a factor in atherosclerosis. J. Chronoc Dis., 23 :123

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

SEKKAL Z., 1991. « Méditerranée : plan de sauvetage », Quotidien El Watan

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, et al., 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)

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

U

URIEN N., 2015. Modélisation de la bioaccumulation des métaux par voie dissoute chez le genre Gammarus : influence des facteurs environnementaux et de l'histoire de vie des organismes. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ LYON 1-CLAUDE BERNARD. P27, 28, 29, 30.

V

VINCENT M., 2000. « Environnement & Pollution ».

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 : <http://www.oceansatlas.org/> .consulté en Mai 2020

Source 2 : <https://fr.oceancampus.eu/cours/h3s/pollution-des-oceans-origine-des-dechets-aquatiques>. Consulté en Mai 2020

Source 3 : <https://www.touteleurope.eu/actualite/vers-une-mediterranee-plus-propre-d-ici-2020.html> Consulté en Mai 2020

Source 4 : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2019-01/references-environnement-littoral-et-marin-edition-2011-mai2011.pdf> 2011 Consulté en Mai 2020

Source 5 : <https://www.liberte-algerie.com/environnement/catastrophes-sanitaire-et-ecologique-en-vue-246188> 2016 Consulté en Mai 2020

<https://www.algerie360.com/algerie-maree-noire-dun-kilometre-de-long-au-large-de-skikda/> Consulté en Mai 2020

Source 6 : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d5/Carte_Mediterranee_02.jpg
Consulté en Mai 2020